

Die Anfangs- und Endform der Titrationskurve kann man aus Tabelle III ersehen; die Endpotentiale zeigen die endgültige Lage an und bilden deshalb die eigentliche Titrationskurve. Die Titration wurde bei 50° ausgeführt.

Tabelle III.

ccm $m_{10}$ -NO <sub>2</sub> K .	0	2	4	6	8	9	9.8	10	10.2	11
Anfangs-Potentiale (Millivolt)	741	807	807	807	817	855	874	921	931	950
End-Potentiale (Millivolt) . . .	741	741	741	741	741	743	836	921	931	950

Die Bestimmung von Benzidinsulfat: Unsere Arbeiten haben bewiesen, daß man das Sulfat ebenso leicht potentiometrisch bestimmen kann wie das Benzidin selbst. In der 10-proz. salzsauren Lösung, welche für die obigen Titrations dienste, löst sich bei genügender Verdünnung das Benzidinsulfat selbst in der Kälte restlos auf und kann dann genau nach obigen Angaben titriert werden. Die Titration zeigt uns selbstverständlich die Gesamtmenge des Benzidins an.

Tabelle IV: Potentiometrische Titration von 5 ccm  $m_{10}$ -Benzidin + 5 ccm  $m_{10}$ -Benzidinsulfat in 10-proz. HCl mit Kaliumnitrit bei 20°.

ccm $m_{10}$ -NO <sub>2</sub> K . . . . .	0	2	4	6	9	9.8	9.9	10	11
Millivolt . . . . .	636	712	758	765	792	830	872	922	925

Man erhält einen einzigen Umschlagspunkt, welcher dem Gesamt-Benzidin in der Lösung entspricht. Wie man sieht, haben die Anionen SO<sub>4</sub>-- und Cl- weder einen Einfluß auf die Lage dieses Punktes noch auf die Elektrotitration im allgemeinen. Genau so verhält sich das Anion NO<sub>3</sub>-.

Institut für industrielle Chemie der Universität Bukarest.

## 212. W. Hieber und F. Mühlbauer: *Derivate der Eisencarbonyle mit o-Phenanthrolin (XV. Mitteil. über Metallcarbonyle<sup>1)</sup>)*.

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

(Eingegangen am 27. Mai 1932.)

Das Prinzip der Stabilisierung chemischer Verbindungen durch Komplexbildung wird besonders vorteilhaft in solchen Fällen angewandt, bei denen die Bindung zwischen den komplexbildenden Komponenten, Salz und neutralen Molekülen, durch einen Nebenvalenzring zustandekommt<sup>2)</sup>. Neben diesem rein sterischen Moment ist für die stabilisierende Wirkung noch die energetische Größe der Festigkeit der Bindung der betr. Molekül-Komponenten wesentlich. Pyridin gibt so bekanntlich infolge der besonders ausgeprägten „spezifischen Affinität“ des Pyridin-Stickstoffs gegenüber Metallsalzen bereits recht beständige Salzkomplexe. Beim o-Phenanthrolin sind nun beide Effekte vereinigt: Die Anwesenheit zweier Pyridin-Stickstoffatome, die zugleich die Bildung eines 5-gliedrigen Nebenvalenzrings ermöglichen, bedingt eine ganz erhebliche Stabilisierung an sich labiler Ver-

<sup>1)</sup> XIV. Mitteil.: W. Hieber u. H. Kaufmann, *Ztschr. anorgan. allgem. Chem.* **204**, 174 [1932].    <sup>2)</sup> W. Hieber u. F. Sonneck, *B.* **61**, 555, 558 [1928].

bindungen. Komplexe mit 2-wertigem Silber konnten z. B. auf diese Weise bequem isoliert werden<sup>3)</sup>).

Die sinngemäße Übertragung dieses Stabilisierungsprinzips auf die Chemie der Metallcarbonyle ergab, daß es stets leicht möglich ist, das Kohlenoxyd gegen *o*-Phenanthrolin zu substituieren. Nicht nur von Eisenpentacarbonyl, sondern allgemein von sämtlichen Metallcarbonylen konnten so kohlenoxyd-ärmere Derivate mit nur 2–3 Mol. CO pro Metallatom dargestellt und damit die Kenntnisse der Stabilitätsverhältnisse und Reaktionen dieser Verbindungsklasse erweitert werden. Im Anschluß an die bisherigen Arbeiten werden zunächst die *o*-phenanthrolin-substituierten Eisencarbonyle beschrieben.

Die charakteristische, CO-entbindende Wirkung des Pyridins auf Eisenpentacarbonyl ist schon früher<sup>4)</sup> hervorgehoben worden. In dem System  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ –Pyridin liegt ein bewegliches CO-Gleichgewicht vor:  $\text{Fe}(\text{CO})_5 + x \text{ Pyr} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_{5-x} + x \text{ CO}$  ( $x < 5$ ), indem Pyridin das Kohlenoxyd im Carbonyl substituiert, dieses gewissermaßen „aufschließt“. Während dieses Gleichgewicht erst nach mehrtägigem Erhitzen auf 80–90° unter fortgesetzter Wegführung des CO wesentlich zugunsten pyridin-substituierter Eisencarbonyle mit 2–3 Mol. CO/Fe verschoben wird<sup>5)</sup>, von denen schließlich das Di-eisen-tripyridin-tetracarbonyl,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$ , kristallisiert, erfolgt mit *o*-Phenanthrolin selbst in verd. Aceton-Lösung bereits nach ca. 12-stdg. Erwärmen auf 60–70° die Krystallisation des braunroten *o*-Phenanthrolin-tricarbonyl-eisens,  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{o-Phthr})$ . Beachtenswert sind die bei dieser Reaktion auftretenden Farberscheinungen: die unter Sauerstoff-Ausschluß bereitete, gelbe Pentacarbonyl-Lösung wird nach Phenanthrolin-Zusatz unter vorübergehender Grünfärbung (als Mischfarbe) bei ca. 60° intensiv blau, erst bei weiterem Erwärmen erfolgt allmählicher Umschlag in Rot und schließlich die Abscheidung der genannten Tricarbonyl-Verbindung. Es gelang nicht, die blaue Substanz zu fassen; es konnte jedoch festgestellt werden, daß es sich hierbei um die primäre Bildung einer labilen Anlagerungsverbindung von *o*-Phenanthrolin an Pentacarbonyl handeln muß. Die CO-Abspaltung unter einsetzender Rotfärbung beginnt nämlich erst nach erfolgter reiner Blaufärbung der Lösung oberhalb 60°, ebenso aber auch, wenn man die blaue Reaktionslösung unter möglichst milden Bedingungen bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum einzuengen sucht.

Besonders aber sprechen die folgenden Beobachtungen für die Existenz einer blauen Additionsverbindung zwischen den beiden Komponenten: Läßt man *o*-Phenanthrolin in Pyridin-Lösung auf Pentacarbonyl einwirken, so kristallisiert bereits bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, die rotbraune Tricarbonylverbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Phthr}), 2\text{Pyr}$ , die noch 2 Mol. Krystall-Pyridin enthält. Infolge der energischen CO-entbindenden Wirkung, die das Pyridin auf das Carbonyl ausübt, wird also hierbei das Primärstadium der reinen Anlagerung rasch überschritten, so daß sofort die Tricarbonylverbindung entsteht; die Blaufärbung bleibt gewöhnlich völlig aus oder tritt nur ganz vorübergehend auf. — Endlich kehrt sich die Reihenfolge der auftretenden Farberscheinungen gegenüber dem genannten Versuch in Aceton-Lösung gerade um, wenn man Eisentetracarbonyl an Stelle von Penta-

<sup>3)</sup> W. Hieber u. F. Mühlbauer, B. **61**, 2149 [1928].

<sup>4)</sup> W. Hieber u. Mitarb., B. **61**, 2421 [1928], **63**, 973 [1930].

<sup>5)</sup> Wesentlich rascher beim Überhitzen der Komponenten im Einschmelzrohr, vergl. exper. Teil, S. 1089.

carbonyl verwendet. Da sich das reaktionsfähige Tetracarbonyl, das sich zunächst mit grüner Farbe in geringer Menge löst, in bekannter Weise<sup>6)</sup> freiwillig disproportioniert:  $2\text{Fe}(\text{CO})_4 = \text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{Fe}(\text{CO})_5$ , entsteht nunmehr schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Anlagerung des Phenanthrolins an das radikal-artige  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  sofort das rote Tricarbonyl-Derivat; erst darnach tritt infolge der nunmehr einsetzenden Additionsreaktion mit dem gebildeten Pentacarbonyl Blaufärbung auf, die erst oberhalb  $65^\circ$  unter CO-Entwicklung wieder in Rot umschlägt.

Die Bildung von Additionsverbindungen mit Eisenpentacarbonyl, die der CO-Substitution vorangeht, ist schon mehrfach nachgewiesen worden. In diesem Zusammenhang sei an die Entstehung des Additionsproduktes von Pentacarbonyl mit Äthylendiamin,  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{en}$ , bei der direkten Einwirkung des Diamins auf  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  erinnert<sup>4)</sup>. Auffallenderweise finden diese Additionen nicht, wie gewöhnlich bei solchen Reaktionen, momentan statt; ihre Bildung ist aber auch bereits mit einer wesentlichen Änderung der Stabilitätsverhältnisse des Pentacarbonyls verknüpft, das hierbei möglicherweise durch eine regelrechte Umgruppierung der 5 CO-Moleküle, die das Metall zunächst blockieren, „aktiviert“ wird. Die bisher bekannten Additionsverbindungen des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sind stets höchst labile Primärprodukte bei Substitutionsreaktionen, die nicht mehr einfach in ihre Komponenten zerfallen<sup>7)</sup>.

*o*-Phenanthrolin-substituierte Eisencarbonyle mit weniger als 3 Mol. CO/Fe entstehen, wenn man bei der Einwirkung der Base auf das Pentacarbonyl in Pyridin-Lösung bis auf  $90^\circ$  erhitzt. Hierbei wandelt sich die zuerst krystallisierende Tricarbonyl-Verbindung unter CO-Abgabe in das Di-eisen-di-*o*-phenanthrolin-pentacarbonyl,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{Phthr})_2$ . Pyr, um, das der früher beschriebenen Äthylendiamin-Verbindung analog ist, aber noch Krystall-Pyridin besitzt, welches erst bei  $120^\circ$  langsam abgegeben wird. Die Bildung von *o*-Phenanthrolin-Verbindungen mit nur 2 Mol. CO/Fe, wie sie vom Äthylendiamin und Pyridin bekannt sind, kommt jedoch nicht ohne weiteres zustande. Die genannte Di-eisen-pentacarbonyl-Verbindung löst sich bei  $100^\circ$  in Pyridin, ohne daß hierbei weiteres CO frei wird. Nach dem Abdestillieren des Pyridins krystallisiert lediglich eine phenanthrolin-ärmere Substanz der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{7.5}(\text{Phthr})_2$ , mit gleichfalls 2.5 Mol. CO/Fe. Daß gerade bei der unmittelbaren Einwirkung des starken Addenden *o*-Phenanthrolin nicht noch CO-ärmere Verbindungen (mit 2 Mol. CO/Fe) entstehen, ist nicht etwa auf die Schwerlöslichkeit der Derivate mit 2.5 Mol. CO/Fe in der Reaktionslösung zurückzuführen, sondern beruht wesentlich darauf, daß die Bindung der restlichen CO-Moleküle umso stärker wird, je größer die Affinitätswirkungen zwischen Metallatom und Amin-Komponente bereits sind<sup>8)</sup>. Tatsächlich

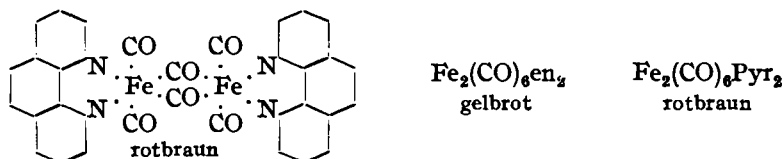
<sup>6)</sup> W. Hieber u. E. Becker, B. 68, 1405 [1930].

<sup>7)</sup> vergl. die Bildung der Pentacarbonyl-halogenide,  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Hal}_2$ , bei der Einwirkung von Halogen auf Pentacarbonyl bei tiefer Temperatur, W. Hieber u. G. Bader, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 190, 198 [1930], sowie die B. 61, 2421 [1928], Anm. 5 angeführten Fälle.

<sup>8)</sup> Ähnliches gilt bei den amin-substituierten Carbonyl-halogeniden, W. Hieber, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 201, 331f. [1931]; vergl. hierzu die häufig beobachtete Erscheinung, daß bei Halogeniden die Tendenz zur Bildung von Anlagerungsverbindungen in der Reihe Chlorid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Jodid abnimmt, d. h. die Haftfestigkeit von Neutralteilen bei den Chloriden, bei denen auch die Affinitätswirkungen zwischen Metall und Halogen am stärksten sind, am größten ist.

gelingt es auch leicht, eine recht beständige, schwer lösliche Verbindung mit nur noch 2 Mol. CO/Fe,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{Phthr})_2$ , zu erhalten, wenn man das bekannte  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_2$  in seiner Methanol-Lösung mit *o*-Phenanthrolin umsetzt.

In ihren Eigenschaften sind die *o*-phenanthrolin-substituierten Eisencarbonyle durchaus den entsprechenden Pyridin-Derivaten analog, wie es beim Vorliegen der Pyridin-*N*-Bindungen an Eisen in allen diesen Fällen zu erwarten ist. An der Luft sind die Substanzen im allgemeinen, trotz ihrer großen Bildungs-Tendenz und der Festigkeit der Eisen-Stickstoff-Bindung pyrophor. Sie können, wie die analogen Äthylendiamin-Verbindungen, mit koordinativ 6-wertigem Eisen formuliert werden, z. B.



Sie unterscheiden sich aber von den entsprechenden Äthylendiamin-Verbindungen durch ihre tief rotbraune Farbe, die somit, wie bei den bekannten, tiefroten Tri-*o*-phenanthrolin-eisen(II)-Komplexen, wesentlich durch die organische Komponente bedingt ist. Bei den Pyridin-Eisencarbonylen übt das koordinativ nur 4-wertige Eisen wesentlich bathochrome Wirkung aus<sup>9)</sup>. Die Festigkeit der *o*-Phenanthrolin-Bindung kommt u. a. im Verhalten des Tricarbonylderivats gegenüber Stickoxyd zum Ausdruck. Während hierbei die pyridin-haltigen Eisencarbonyle nach vorausgehender CO-Substitution rasch in außerordentlich lebhafter Reaktion infolge Oxydation des Eisens völlig zersetzt werden<sup>10)</sup>, findet beim Tricarbonyl-*o*-phenanthrolin-eisen auch in reiner NO-Atmosphäre in sehr langsamer Reaktion nur teilweise Verdrängung von CO statt, indem 1 Mol. NO an Stelle von  $\frac{1}{2}$  Mol. CO eintritt:  $2 \text{Fe}(\text{CO})_3\text{Phthr} + 2 \text{NO} = \text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{NO})_2(\text{Phthr})_2 + \text{CO}$ ; Phenanthrolin wird hierbei überhaupt nicht abgedrängt. — Das Verhalten der Substanzen gegen Säuren entspricht den schon mehrfach beschriebenen Beobachtungen; nur bildet sich in der sauren Lösung mit der Base sofort das überaus stabile, rote Tri-*o*-phenanthrolin-eisen(II)-Kation,  $[\text{Fe}(\text{Phthr})_3]^{++}$ . Die anderen, hierbei auftretenden Erscheinungen sind mit der Bildung von Eisentetracarbonyl und insbesondere von Eisencarbonylwasserstoff zu erklären, im Sinne der früher<sup>11)</sup> begründeten Reaktionsgleichungen, die auch hier wie für alle Derivate der Eisencarbonyle gelten.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung des *o*-Phenanthrolins nach dem früher<sup>12)</sup> beschriebenen Verfahren wird die Base aus dem schwarzen, zähen, schwach alkalischen Rückstand, den man nach der Zersetzung ihres Quecksilberchlorid-Doppelsalzes erhält, zweckmäßig

<sup>9)</sup> W. Hieber u. F. Leutert, B. **64**, 2835 [1931].

<sup>10)</sup> W. Hieber u. Mitarb., B. **63**, 975, 982 [1930].

<sup>11)</sup> W. Hieber u. Mitarb., B. **64**, 2340, 2832 [1931].

<sup>12)</sup> W. Hieber u. F. Mühlbauer, B. **61**, 2150 [1928]. Die Darstellung einer größeren Menge *o*-Phenanthrolin hat in dankenswerter Weise Prl. cand. chem. M. Hirsch übernommen.

mit Methanol ausgezogen und dadurch von den beigemengten Salzen befreit. Nach dem Eindunsten der Methanol-Lösung zur Trockne unterwirft man das Rohprodukt der Vakuum-Destillation im SÄBELKOLBEN (loc. cit.). Zuletzt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol-Wasser gereinigt.

***o*-Phenanthrolin-tricarbonyl-eisen.**

Darstellung in Aceton-Lösung: Man versetzt in der früher<sup>13)</sup> beschriebenen „Carbonyl-Apparatur“ eine Lösung von 2.0 g *o*-Phenanthrolin-Monohydrat in ca. 25 ccm reinem Aceton mit 2.0 g Eisenpentacarbonyl (mol. Verhältn. 1 : 1). Beim langsamen Erwärmen wird die schwach gelbe Lösung bei etwa 50° smaragdgrün, bei 60° bald intensiv blau. Erst bei 65–70° tritt Gasentwicklung ein, und die Farbe der Lösung schlägt in Rot um; gleichzeitig scheidet sich die Substanz — vollständig jedoch erst nach 12-stdg. Erwärmen auf ca. 70° — ab. Es wird abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Dunkelbraunes, kristallines Pulver, das an der Luft nach einigen Sekunden unter Bildung von Eisen(III)-oxyd verbrennt und in Aceton und Pyridin wenig löslich ist.

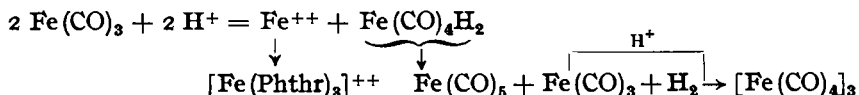
0.2728 g Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 0.0679 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. — 3.892 mg Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: 0.296 ccm N (16°, 740 mm).

$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_3)$ . Ber. Fe 17.46, N 8.75. Gef. Fe 17.41, N 8.74.

Zur Eisen-Bestimmung muß zur Verflüchtigung des o-Phenanthrolins im Porzellantiegel zunächst vorsichtig verglüht werden, wobei darauf zu achten ist, daß die Substanz nicht versprüht. Man bedeckt daher den Tiegel anfangs mit einem Uhrgläschen.

Durch besondere Versuche, bei denen die „Carbonyl-Apparatur“ mit einem Azotometer verbunden war, wurde gezeigt, daß die CO-Entwicklung erst nach erfolgter Blaufärbung der Lösung bei ca. 65° langsam einsetzt. Kühlt man die blaue Lösung auf gewöhnl. Temperatur oder (rasch) auf -80° ab, so tritt auch nach tagelangem Stehen keine Veränderung ein, ja es krystallisiert hierbei aus konzentrierteren Lösungen das *o*-Phenanthrolin z. T. wieder aus. Beim Eindunsten der blauen Lösung im CO-Strom erfolgt selbst bei gewöhnlicher Temperatur allmählicher Farbumschlag in Rot. — Der Wechsel der Farberscheinungen, der bei diesem Versuch bei Verwendung von Eisentetracarbonyl an Stelle von Pentacarbonyl eintritt, wurde bereits begründet (S. 1083). Die schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Rotfärbung einsetzende Disproportionierung des Tetracarbonyls ist mit geringer CO-Entwicklung verbunden (vergl. l. c., Anm. 6, S. 1084), die jedoch noch nicht mit der Substitution des CO aus dem gleichzeitig gebildeten Pentacarbonyl zusammenhängt. Diese findet erst oberhalb 65° statt, nachdem die Lösung wieder blau geworden ist.

Die relative Beständigkeit der Verbindung zeigt sich auch darin, daß die Zersetzung mit Säuren erst beim Erwärmen und bei Verwendung konzentrierterer Säuren (50-proz. Schwefelsäure) in Gang kommt. Es wurde, wie in früheren Fällen, festgestellt, daß hierbei je die Hälfte des Eisens in Eisen(II)-Ion und Carbonyl-Eisen umgewandelt wird, wobei das Ferro-Ion mit dem Phenanthrolin in der sauren Lösung teilweise den tiefroten Komplex  $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{++}$  bildet:



<sup>13)</sup> Abbildung s. B. 68, 978 [1930].

0.4704 g Sbst.:	0.0592 g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ aus $\text{Fe}^{++}$ , entspr. 50.4 % vom Gesamt-Fe;
0.0430 g „ „	Tetracarbonyl, entspr. 36.6 % vom Gesamt-Fe;
0.0156 g „ „	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ usw., „ 13.2 % „ „ „
	49.8 %

Das Tetracarbonyl fand sich in der sauren Reaktionslösung im Zersetzungsgefäß, das Pentacarbonyl-Eisen in der Heizspirale und in dem mit konz. Schwefelsäure beschickten Blasen-Zähler der früher<sup>14)</sup> beschriebenen Apparatur. Diese Carbonyle sind jedoch z. T. selber erst Zersetzungsprodukte des primär entstehenden Carbonyl-wasserstoffs, dessen Zerfall durch die Säure, sowie durch Erwärmen gefördert wird.

**Reaktion mit Stickoxyd:** Man setzt das Tricarbonyl-*o*-phenanthrolin-eisen etwa 12 Std. lang bei gewöhnlicher Temperatur einer reinen Stickoxyd-Atmosphäre unter geringem Druck aus. Die ursprünglich dunkel rotbraune Farbe ist sodann in ein leuchtendes Rubinrot übergegangen; Phenanthrolin wird bei der Reaktion nicht frei, wohl aber wenig CO. Die in mikroskopischen Prismen krystallisierende Substanz ist auffallenderweise selbst in Wasser gut löslich und luft-beständig.

0.1404 g Sbst.: 0.0336 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 2.939 mg Sbst.: 0.3136 ccm N (17°, 751 mm).  
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{NO})_2(\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ . Ber. Fe 16.63, N 12.46. Gef. Fe 16.74, N 12.41.

**Versuche in Pyridin-Lösung:** Läßt man *o*-Phenanthrolin und Pentacarbonyl in denselben Mengen wie bei dem Versuch in Aceton in Pyridin-Lösung aufeinander einwirken, so wird die Lösung bald dunkelrot, nie blau. Nach 10-tägigem Stehen bei gewöhnl. Temperatur haben sich derbe, rotbraune Krystalle abgeschieden, die mit Pyridin und Petroläther gewaschen werden. Die Substanz erweist sich als pyridin-haltig; ihr Verhalten gegen Säuren ist dem der pyridin-freien Verbindung analog. Der etwas zu niedrige Stickstoffwert erklärt sich durch den sehr leicht eintretenden Verlust von Krystall-Pyridin, das relativ locker gebunden ist.

0.2524 g Sbst.: 0.0415 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 4.744 mg Sbst.: 0.468 ccm N (17°, 746 mm).  
 $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ . Ber. Fe 11.68, N 11.73. Gef. Fe 11.50, N 11.42.

#### Di-eisen-di-*o*-phenanthrolin-pentacarbonyl.

Man versetzt eine Lösung von 1.8 g wasser-freiem *o*-Phenanthrolin in 30 ccm Pyridin mit 2.0 g Eisenpentacarbonyl, wobei die Flüssigkeit sofort rot wird. Während die Blaufärbung beim Stehenlassen in der Kälte nie auftritt (s. den vorhergehenden Versuch), wird die Lösung beim sofortigen Erwärmen, solange sie noch unverändertes Pentacarbonyl enthält, ganz vorübergehend bei ca. 60° blaugrün, selten rein blau; darnach ist sie intensiv rot. Bei 80° beginnt unter immer lebhafter werdender CO-Entwicklung die Krystallisation, die bald das ganze Reaktionsgemisch durchsetzt. Vor dem Absaugen muß mit Pyridin aufgeschlämmt werden; nach gründlichem Auswaschen mit Petroläther wird am Hochvakuum getrocknet. Feine, stark verfilzte, rotbraune Nadeln, die an der Luft unter Abgabe von Pyridin verglühn.

0.1696 g Sbst.: 0.0390 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 4.936 mg Sbst.: 0.412 ccm N (17°, 753 mm).  
 $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})$ . Ber. Fe 16.20, N 10.12. Gef. Fe 16.10, N 9.74.

Eine exakte Bestimmung des Kohlenoxyds durch Zersetzung mit Brom war weder bei dieser noch bei den anderen phenanthrolin-haltigen Eisencarbonylen möglich, da die Reaktion bei diesen relativ stabilen Substanzen nur träge und infolge Verkleisterung

<sup>14)</sup> W. Hieber u. H. Vetter, B. 64, 2345 [1931].

der Reaktionsmasse nicht einheitlich erfolgt. — Dagegen war es möglich, durch Säure-Zersetzung die Anwesenheit der formelmäßig geforderten CO-Menge nachzuweisen, wenn man hierbei das gasförmig auftretende und das im Tetracarbonyl gebundene Kohlenoxyd berücksichtigt; das nur in geringer Menge hierbei gebildete Pentacarbonyl wird thermisch zersetzt (S. 1086 und l. c., Anm. 14).

0.3140 g Sbst.: 17.6 ccm CO (reduz.); 0.0324 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus Tetracarbonyl; hiernach insgesamt gef. 53.8 ccm CO, ber. für 1 Mol. 10.18 ccm.

Durch mehrtägiges Erhitzen auf 120–130° im Stickstoffstrom gelingt es, das Krystall-Pyridin der Substanz völlig zu entfernen, und damit die pyridin-freie Verbindung darzustellen, die sich durch enorme Sauerstoff-Empfindlichkeit auszeichnet.

1.5230 g Sbst. verloren 0.1284 g Pyridin (ber. 0.133 g).

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3)_2$ . Ber. Fe 18.29. Gef. Fe 18.26.

Die Zersetzung der Substanz mit 50-proz. Schwefelsäure in der üblichen Anordnung ergab annähernd hälftige Bildung von Ferro-Ion und Carbonyl-Eisen: Gef. 55.07 %  $\text{Fe}^{++}$  vom Gesamt-Fe; 46.10 % Carbonyl-Fe vom Gesamt-Fe, wovon 30.91 % Tetracarbonyl-Fe.

Eine phenanthrolin-ärmere Di-eisen-pentacarbonyl-Verbindung —

Fe: CO: Phthr = 2 : 5 : 1.33 — erhält man, wenn man die bei dem genannten Versuch aus Pyridin bei 80–90° krystallisierte Substanz nicht absaugt, sondern durch fortgesetzt weiteres Erhitzen bei 100° im gleichen Reaktionsgemisch wieder zur Auflösung bringt. Beim Erkalten der so erhaltenen, tief dunkelroten Lösung tritt noch keine Krystallisation ein; erst beim Abdunsten des Pyridins im Stickstoffstrom bei 100° scheiden sich Krystalle von fast schwarzer Farbe und starkem Glanz ab, die abgesaugt und mit Petroläther gewaschen werden. Kohlenoxyd wird während des ganzen Versuchs nicht frei. Die Substanz ist, vermutlich infolge ihrer großen Dichte, nicht luft-empfindlich.

26.474 mg Sbst.: 8.618 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 7.149 mg Sbst.: 0.4558 ccm N (17°, 749 mm).

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{7.5}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2$ . Ber. Fe 22.75, N 7.58. Gef. Fe 22.77, N 7.39.

#### Tri-eisen-di-o-phenanthrolin-hexacarbonyl.

Die frisch bereitete, unter Stickstoff zuvor filtrierte Lösung der Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_2$  in absol. Methanol wird in der „Carbonyl-Apparatur“ mit einer methylalkohol. Lösung der äquimol. Menge o-Phenanthrolin versetzt. Die Phenanthrolin-Verbindung fällt sofort als rotbraunes, äußerst fein krystallines Pulver aus, das nach dem Absaugen mit Methanol und Petroläther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird. Die Verbindung ist an der Luft relativ beständig.

14.082 mg Sbst.: 4.790 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . — 5.520 mg Sbst.: 0.3714 ccm N (19°, 755 mm).

— 0.3274 g Sbst. (Brom-Zersetzung): 64.6 ccm CO (reduz.).

$\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2)_2$ . Ber. Fe 24.08, N 8.05, CO 24.15. Gef. Fe 23.79, N 7.82, CO 24.46.

Das Eisen wurde mikro-analytisch durch Verglühen der Substanz und nachfolgendes Abrauchen mit konz. Salpetersäure in der Mikro-muffel bestimmt.

#### Versuche über die Einwirkung von Pyridin und Äthylendiamin auf Eisenpentacarbonyl unter Druck<sup>15)</sup>.

Die Einwirkung von Pyridin auf Pentacarbonyl unter Druck führt bereits in erheblich kürzerer Zeit und mit wesentlich besserer Ausbeute zu dem schon früher (S. 1083,

<sup>15)</sup> Zugleich in Ergänzung der früheren Versuche, l. c. (Anm. 4, S. 1083), sowie im Hinblick auf die Beobachtungen an den Hexacarbonylen von Cr und Mo, und am  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , s. folgende Abhandlungen.

Anm. 4) beschriebenen Di-eisen-tripyridin-tetracarbonyl,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$ . Man verwendet hierzu ein Bombenrohr, das ausgezogen und vermittelt eines kurzen Vakuum-Schlauchs mit einem mit Dreiwegehahn versehenen Tropftrichter-Aufsatz verbunden wird. In das evakuierte Rohr läßt man unter Stickstoffdruck 5 ccm Pentacarbonyl und 8 ccm Pyridin einfließen und schmilzt nach Ausfrieren des Reaktionsgemisches bei  $-80^\circ$  am Hochvakuum ab. Alsdann wird zunächst einige Stunden auf  $120^\circ$ , zuletzt noch 2 Stdn. auf  $140^\circ$  erhitzt. Nach dem Erkalten steht die Bombe unter beträchtlichem Kohlenoxyd-Druck. Die tiefrote Reaktionslösung wird vom Eisen, das sich infolge thermischer Zersetzung in geringer Menge abgeschieden hat, und einer dunklen, harzigen Masse unter Stickstoff in eine kleine „Carbonyl-Apparatur“ filtriert und auf dem Wasserbade im langsamen Stickstoffstrom bei  $85-90^\circ$  eingengt. Schon nach kurzer Zeit kristallisiert die Verbindung in oft cm-langen, schwarzbraunen Nadeln; die Ausbeute läßt sich leicht bis auf 80 % d. Th. steigern.

Die Verbindung zeichnet sich u. a. durch große Löslichkeit in Eisessig aus, ohne sich hierbei zu zersetzen. Die Molekulargewichts-Bestimmung in diesem Mittel weist auf eine Dissoziation hin; es konnte jedoch nicht einwandfrei festgestellt werden, ob dieselbe lediglich auf einer Abspaltung von 1 Mol. Pyridin oder auf einer Spaltung in 2 Eisendicarbonyl-Komponenten beruht:

0.3116, 0.8002 g Subst. in 16.7 g Eisessig ( $K = 3.9$ ):  $\Delta = 0.303^\circ$ ,  $0.752^\circ$ .

Mol.-Gew. gef. 240.3, 248.7 (ber. für  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$  460.6).

Während Äthylendiamin in prinzipiellem Gegensatz zu Pyridin bei direkter Einwirkung auf Pentacarbonyl bei gewöhnlichem Druck kein CO substituiert, sondern nur eine Anlagerungs-Verbindung  $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{en}$  bildet<sup>16)</sup>, entsteht bei der Reaktion der beiden Komponenten unter Druck ein Tricarbonyl-Derivat der Zusammensetzung  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$ .

Hierzu wird das, wie oben beschrieben, mit 10 ccm Pentacarbonyl und 3 ccm wasserfreiem Äthylendiamin (mol. Verhältn. 1.5 : 1) beschickte und darnach evakuierte Bombenrohr ca. 6 Stdn. auf  $120-130^\circ$  erhitzt. Die rotgelbe, feste Substanz wird nach dem Ablassen des beträchtlichen CO-Drucks von der Glaswand losgelöst, vom überschüssigen, nicht umgesetzten Carbonyl abfiltriert und gründlich mit Petroläther gewaschen. — Bei Verwendung eines Überschusses an Diamin ( $\text{Carbonyl} : \text{en} = 1 : 2$ ) entsteht dieselbe Verbindung, ihre Isolierung gestaltet sich jedoch hierbei infolge eingeschlossenen, nicht umgesetzten Diamins, das sich in den gebräuchlichen Mitteln nicht löst und dem Produkt hygroskopische Eigenschaften verleiht, erheblich schwieriger.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_8[\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2]_3$ . Ber. Fe 24.31, N 18.28. Gef. Fe 24.00, N 18.08.

Die Verbindung entwickelt mit Säuren erhebliche Mengen Carbonylwasserstoff. Sie kann, wie die anderen äthylendiamin-substituierten Eisencarbonyle<sup>17)</sup>, mit koordinativ 6-wertigem Eisen nur unter der Annahme formuliert werden, daß das Äthylendiamin (zumindest teilweise) nur noch eine Koordinationsstelle besetzt oder die Brückenbindung zwischen den beiden Eisenatomen bewerkstelligt, d. h. nicht mehr cyclisch an ein und dasselbe Eisenatom gebunden ist:



<sup>16)</sup> loc. cit., Anm. 4.

<sup>17)</sup> W. Hieber u. F. Leutert, B. 64, 2835 [1931].