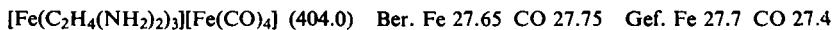


III. Tri-äthylendiamin-eisen(II)-tetracarbonyl-ferrat

1. Die Darstellung der Substanz erfolgt nach der bereits früher³⁾ gegebenen Vorschrift.



Leitfähigkeit: 9.6 mg Subst. in 24.3 ccm Äthylendiaminhydrat;

$$x = 16.85 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}; v = 1021 \text{ l/Mol}; \mu = 17.2 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$$

10.1 mg Subst. in 19.2 ccm Dimethylformamid;

$$x = 59.9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}; v = 766 \text{ l/Mol}; \mu = 45.9 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$$

Wie ein Vergleich zeigt, steigen die Leitfähigkeiten der drei $[\text{Fe en}_3]$ -Carbonylferrate in Dimethylformamid vom Salz mit dem einkernigen zu demjenigen mit dem dreikernigen Carbonylferrat-Anion an; die Leitfähigkeiten der drei Salze in Äthylendiaminhydrat sind demgegenüber stets von derselben Größenordnung.

2. Umsetzungen

A. Mit Natriumsulfid: 544.6 mg (1.35 mMol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{en}_3$ werden 2 Stdn. mit 50 ccm 1 n wäßrigem Ammoniak geschüttelt, in dem 0.5 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ gelöst sind. Die Lösung wird dabei infolge Bildung von FeS sofort schwarz; der Sulfidniederschlag ergibt 108.8 mg Fe_2O_3 , entspr. 50.6% des Gesamt-Fe.

B. Das bräunliche Filtrat der Sulfidumsetzung liefert mit einer wäßrigen Lösung von $[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{Cl}_2$ einen dunkelroten Niederschlag, der in feuchtem Zustand der Jod-Pyridin-Zersetzung unterworfen wird¹²⁾. Es werden 118.4 ccm (5.29 mMol) CO, entspr. 4 CO pro Mol. Verbindung, entbunden.

WALTER HIEBER und ROBERT WERNER

Über Metallcarbonyle, 80. Mitteil.¹⁾

ÜBER VIERKERNIGE CARBONYLFERRATE

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 20. Dezember 1956)

Die Reaktion im System Eisenpenta- oder -tetracarbonyl-Pyridin führt stets zu ein und derselben Verbindung, die als Hexapyridin-eisen(II)-tridekarbonyl-tetraferrat(-II), $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$, identifiziert wird. Das Anion $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ ist isoelektronisch mit dem (unbekannten) vierkernigen Carbonyl $\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}$, wie es sich nach den für Metallcarbonyle geltenden Bauprinzipien ableiten lässt. Der Elektrolytcharakter der Verbindung wird durch Leitfähigkeitsmessungen, quantitativen Nachweis des kationischen Eisens sowie durch Fällungsreaktionen sichergestellt; ferner lässt sich das kationisch fixierte Pyridin unter Erhaltung des Verbindungstyps durch andere N-Basen wie Ammoniak oder *o*-Phenanthrolin ersetzen. Umsetzungen mit Säuren führen zum ätherlöslichen Hydrid $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}_2$, das als stabiles Endglied in der Reihe der mehrkernigen Carbonylwasserstoffe isoliert und durch sein chemisches Verhalten näher charakterisiert wird. — Die Ergebnisse der Arbeit bedeuten einen wesentlichen Fortschritt gegenüber der früheren Auffassung von der Konstitution amin-, speziell pyridinhaltiger Eisencarbonyle.

¹²⁾ W. HIEBER und H. FRÄNKEL, Chem. Ber. 86, 710 [1953].

¹⁾ 79. Mitteil.: W. HIEBER, J. SEDLMEIER und R. WERNER, Chem. Ber. 90, 278 [1957], voranstehend.

I. DIE PYRIDIN-VERBINDUNG

Die Reaktion von Eisencarbonyl sowohl mit Pyridin, als auch mit Gemischen von Pyridin und anderen Aminen, hat seit jeher besonderes Interesse beansprucht. Es gelang indessen nicht, die Rolle des Pyridins als sogen. „Schrittmacher“²⁾ zu klären, d.h. die Beobachtung, daß gewisse Reaktionen des Eisenpentacarbonyls mit Aminen erst bei Anwesenheit von Pyridin ablaufen, auch wenn dieses selbst in den Reaktionsprodukten nicht enthalten ist. So reagiert bekanntlich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ weder mit Äthylendiamin, noch mit Ammoniak unter Bildung eines definierten Produkts; aus pyridinhaltigem System sind jedoch bei erhöhter Temperatur die bekannten, auch vom Eisen-tetracarbonyl aus *ohne* Pyridinzusatz erhältlichen Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{en}_3$ und ein früher als ammoniakhaltiges Tricarbonylderivat aufgefaßtes Produkt²⁾ zugänglich.

Es hat sich nun gezeigt, daß im Gegensatz zu den beschriebenen Umsetzungen von Eisentetracarbonyl mit Äthylendiamin, wo je nach der Reaktionstemperatur verschiedene ionogen gebaute Verbindungen isoliert werden können, bei der Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Pyridin stets ein und dieselbe Substanz erhalten wird. Bedingt durch deren Schwerlöslichkeit im Reaktionsmedium sowie durch die besondere Stabilität des in ihr enthaltenen Anions kommt es, unter Überschreitung möglicherweise vorliegender Zwischenstufen (niedrigerer Aggregation) stets zur ausschließlichen Abscheidung dieser Verbindung. Sie bildet sich aus Eisenpentacarbonyl in 60 stdg. Reaktionszeit bei 85° ; besonders begünstigt wird ihre Entstehung durch Einstrahlung kurzweligen Lichtes. Das reaktionsfähige Tetracarbonyl reagiert bereits bei Zimmertemperatur glatt durch.

Wie eine Reihe besonders exakt durchgeführter Gesamtanalysen der bei der Umsetzung von Pentacarbonyl mit Pyridin in charakteristischen, fast schwarzen, glänzenden, in ihrem Habitus dem Kaliumpermanganat ähnlichen Kristallen anfallenden pyridinhaltigen Verbindung ergab, kommt dieser die Bruttoformel $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6$ zu. Mit ihr erwiesen sich auch die früher als „ $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{Pyr}_3$ “²⁾ und „ $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Pyr}$ “³⁾ formulierten Substanzen identisch; letztere sind nunmehr aus der Literatur zu streichen. Die als „Eisentricarbonyl-pyridin“ angesprochene, aus Tetracarbonyl und Pyridin erhaltene Substanz unterscheidet sich nämlich lediglich durch ihre feinkristalline Beschaffenheit von der aus Pentacarbonyl zugänglichen, sehr charakteristischen, grobkristallinen Verbindung.

II. NACHWEIS DER IONENSTRUKTUR DER PYRIDIN-VERBINDUNG

Weitere Untersuchungen ergaben zunächst, daß die Verbindung Leitfähigkeit besitzt; dieselbe beträgt in Pyridin $9.27 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$; sie liegt damit in der Größenordnung zwischen der von AgCN und von Kaliumpikrat im gleichen Lösungsmittel. Auch in Wasser und Aceton wurde der Elektrolytcharakter bestätigt.

Derselbe wird weiterhin durch die üblichen konstitutionstypischen Ionenreaktionen erwiesen. Beim Schütteln mit Alkalilauge erhält man eine tiefrote Lösung, beim Filtrieren derselben hinterbleibt genau $1/5$ des Gesamteisens als Hydroxyd. In Übereinstimmung hiermit läßt sich — speziell aus dem alkalischen Filtrat — mit wäßrigen Lösungen

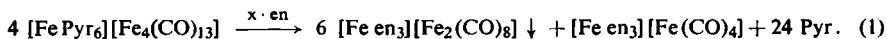
²⁾ W. HIEBER, F. SONNEKALB und E. BECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 973 [1930].

³⁾ W. HIEBER und E. BECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1405 [1930].

verschiedener großvolumiger Kationen das *Anion* $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ unschwer fällen. Neben einer Reihe von *Neutralsalzen*, so dem braunvioletten $[\text{Ni phen}_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$, dem braunschwarzen $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ und den besonders schön kristallisierten 3-ionigen Verbindungen $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ und $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ wurde auch das *saure Salz* $[\text{Ni phen}_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}]_2$ dargestellt. Es ist, wie das früher erwähnte Hydrogensalz $[\text{Ni phen}_3][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}]_2$ gut in Aceton löslich, zum Unterschied von den Tri-*o*-phenanthrolin-nickel-(II)-Neutralsalzen der mehrkernigen Carbonyl-ferrate. Die leichte Entstehungsweise von Neutralsalzen des *vierkernigen Anions* steht in Übereinstimmung mit der bei Polysäuren auch sonst⁴⁾ festgestellten *Zunahme des sauren Charakters* in der Richtung vom einkernigen zu den höher aggregierten Typen. Die *Existenz eines vierkernigen Anions* in der nunmehr als *Hexapyridin-eisen(II)-tridekacarbonyl-tetraferrat(- II)*, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$, zu formulierenden Verbindung ist nach den dargelegten Untersuchungen und dem chemischen Verhalten sichergestellt.

Die Reihe der in der vorhergehenden Abhandlung nachgewiesenen Carbonylferrat-Anionen wird somit durch das vierkernige fortgesetzt. Es lässt sich tatsächlich auch nach den für Metalcarbonyle geltenden Bauprinzipien ableiten, die auf ein neutrales vierkerniges Tetraeisen-tetradekacarbonyl $\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}$ extrapolieren lassen⁵⁾; ihm entspricht das *diamagnetische Anion* $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$. Der für $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}\text{Pyr}_6$ ermittelte Paramagnetismus ($\mu_{\text{eff.}} = 5.47$ B. M.) kommt tatsächlich dem komplexen Kation $[\text{Fe Pyr}_6]^{2-}$ zu⁶⁾.

Die hiermit begründete Auffassung wird weiterhin durch die *Substituierbarkeit des kationisch fixierten Pyridins* durch andere Komplexliganden gestützt, wobei Bau- und Formeltyp erhalten bleiben. So führt die Umsetzung mit *flüssigem Ammoniak* zum $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$, mit *o-Phenanthrolin* wird die Verbindung $[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ erhalten. Letztere erwies sich als identisch mit der früher als „ $\text{Fe}_3(\text{CO})_6\text{phen}_2$ “ aufgefaßten Verbindung⁷⁾. Die Reaktion mit wasserfreiem Äthylendiamin führt hingegen zur Bildung von $[\text{Fe en}_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$, da unter den gegebenen Bedingungen diese Verbindung stabil und besonders schwerlöslich ist, z. B. gemäß dem Redoxvorgang



Die Funktion des Pyridins als sogen. „Schrittmacher“ bei der Darstellung aminhaltiger Eisencarbonylferrate ist damit bereits klargestellt.

III. SÄUREZERSETZUNG DER PYRIDIN-VERBINDUNG. ZUR KENNTNIS MEHRKERNIGER EISENCARBONYLWASSERSTOFFE⁸⁾

Die Stammverbindung $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}\text{Pyr}_6$ erweist sich als recht resistent gegenüber der Einwirkung nicht oxydierender Säuren; sie wird selbst beim Erhitzen unter Luftab-

⁴⁾ Vgl. hierzu F. HEIN, Chemische Koordinationslehre, S. 550; Verlag S. Hirzel, Leipzig [1950].

⁵⁾ Vgl. hierzu N. V. SIDGWICK und R. W. BAILEY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 144, 521 [1934]. Für Eisencarbonyle $\text{Fe}_x(\text{CO})_y$ gilt $y = 1/2(11x - x^2)$; x im allgem. ≤ 4 .

⁶⁾ Nach Messungen von Dipl. Chem. J. FLOSS, über die besonders berichtet wird.

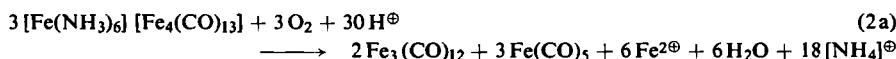
⁷⁾ W. HIEBER und F. MÜHLBAUER, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1082 [1932].

⁸⁾ Über die mehrkernigen Eisencarbonylwasserstoffe wird besonders berichtet.

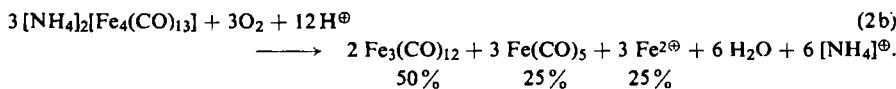
schluß durch konz. Salz- oder Phosphorsäure nur langsam zerstört. Von größerem Interesse war die Untersuchung der *Säurezersetzung* einer alkalischen Tridekacarbonyltetraferrat(–II)-lösung, aus welcher beim Ansäuern mit verd. HCl zunächst das *Mono-pyridiniumsalz* $[C_5H_5N \cdot H] [Fe_4(CO)_{13}H]$, bei weiterem Ansäuern schließlich die *reine Wasserstoffverbindung* $H_2Fe_4(CO)_{13}$ erhalten wird. Der aus wäßriger Lösung in Form tiefroter, sirupöser Flocken anfallende *vierkernige Carbonylwasserstoff* zeichnet sich durch auffallende *Stabilität* aus. Er ist in Aceton, Äther, Petroläther und Benzol gut und ohne Zersetzung löslich und aus der ätherischen Lösung durch Abpumpen des Lösungsmittels in der Kälte leicht erhältlich. Die bräunlich-schwarze pyrophore Substanz ist unter Stickstoff einige Zeit haltbar.

Ausgehend von der ätherischen Lösung des Carbonylhydrids wurde das *Di-o-phenanthroliniumsalz* $[phen \cdot H]_2[Fe_4(CO)_{13}]$ sowie das überaus zersetzbare *Di-ammoniumsalz* $[NH_4]_2[Fe_4(CO)_{13}]$ dargestellt. Mit Triphenylphosphin hingegen entsteht das bekannte⁹⁾ monomere $Fe(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2$, ein echtes Derivat des $Fe(CO)_5$.

Das vierkernige Carbonylhydrid zeichnet sich naturgemäß durch große *Lufstempfindlichkeit* aus. Zur Untersuchung des *Verlaufs der oxydierenden Säurezersetzung* erschienen besonders die ammoniakhaltigen Verbindungen geeignet. So werden bei der Zersetzung des $Fe_5(CO)_{13}(NH_3)_6$ gemäß



je 40 % des Gesamt-Fe als Tetracarbonyl und als Eisen(II) gefunden, 20 % treten als flüchtiges Pentacarbonyl auf. Sinngemäß analog verläuft die Säurezersetzung des frisch hergestellten Ammoniumsalzes:



Insgesamt ist somit nach den bisherigen Untersuchungen, die noch wesentlich eingehender ausgebaut werden⁸⁾, das reaktive Verhalten des Tridekacarbonyl-tetraeisenhydrids eindeutig zu erfassen.

Zum Unterschied hiervon sind die vom Dieisen-enneacarbonyl und Tetracarbonyl abgeleiteten Hydride $Fe_2(CO)_8H_2$ und $Fe_3(CO)_{11}H_2$ erheblich unbeständiger. Ihre tiefroten Lösungen in organischen Solvenzien wie Äther, Benzol, Methanol u. a. werden bei der Säurezersetzung entsprechender salzartiger Derivate noch leicht erhalten; bei Verschärfung der Reaktionsbedingungen, in rein wäßrigem Medium oder beim Versuch, die Hydride zu isolieren, erfolgt jedoch leicht Zersetzung unter Bildung von $Fe_3(CO)_{12}$, $Fe(CO)_5$, H_2 und $Fe^{2\oplus}$, deren Mengen im allgemeinen in keinem stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen. Hieraus erklärt sich der früher oft untersuchte irreguläre Verlauf der Säurezersetzung mehrkerniger aminhaltiger Eisencarbonyle, der konstitutive Rückschlüsse nicht zuläßt — außer es handelt sich um Salze des einkernigen Carbonylwasserstoffs $Fe(CO)_4H_2$, der durch die in diesem Fall wieder eindeutig verlaufende Säurereaktion erstmals aufgedeckt werden konnte. Offensicht-

⁹⁾ W. REPPE und W. J. SCHWECKENDIECK, Liebigs Ann. Chem. 560, 109 [1948].

lich stehen die Hydride mittlerer Carbonylierungsstufen, $\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{H}_2$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}_2$, an Stabilität gegenüber den Endgliedern, $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$, der nunmehr bekannten Reihe der Eisencarbonylhydride erheblich zurück.

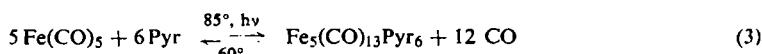
IV. VERHALTEN DER PYRIDIN-VERBINDUNG GEGENÜBER KOHLENOXYD

Es lag nahe, nunmehr auch das neutrale vierkernige Eisencarbonyl $\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}$ aus den beschriebenen vierkernigen Derivaten zu isolieren. Indessen schlugen Versuche, durch Einwirkung von Kohlenoxyd unter Normaldruck auf die benzolische oder ätherische Lösung des $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}_2$ sowie durch milde Oxydation dieser Verbindung zum vierkernigen Carbonyl zu gelangen, fehl. Auch der Versuch, durch Einwirkung von *Phosgen* die Reaktion



durchzuführen, führte nicht zum Ziel. Vielmehr wird hierbei, auch bei Zusatz eines Amins zum Absangen des freiwerdenden HCl, unter CO-Abgabe neben FeCl_2 ausschließlich feinkristallines *Eisentetracarbonyl* erhalten.

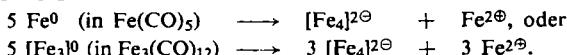
Besondere Beachtung verdient die Feststellung, daß das *gesamte* Eisen der Verbindung $[\text{Fe Pyr}_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ mit gereinigtem, eisenpentacarbonylfreiem Kohlenoxyd bei höherer Temperatur als $\text{Fe}(\text{CO})_5$ übergeht. Der (vereinfacht formulierte) Vorgang



ist somit *reversibel*; der zur Verbindungsbildung führenden *Disproportionierung* des Carbonylmetalles bei höherer Temperatur, wie auch bei Belichtung, entspricht die *Symproportionierung* des Hexapyridin-eisen(II)-tridekacarbonyl-tetraferrates unter CO-Einwirkung¹⁰⁾.

V. ALLGEMEINE SCHLUSSFOLGERUNGEN

Nach den beschriebenen Versuchsergebnissen besteht die Reaktion in Systemen Eisencarbonyle-Pyridin ähnlich wie bei den Umsetzungen mit Äthylendiamin¹¹⁾ oder Methanol¹¹⁾ — und, wie weiterhin gezeigt wird, allgemein mit N- oder O-Basen — in einem *Redoxvorgang* gemäß



Das typische Merkmal dieser Reaktionen ist die Tendenz zum Ausgleich der elektrischen Symmetrie des Carbonyls, die durch den Eintritt einer solchen Dipolbase in dessen Molekельverband gestört wird. Dasjenige Metallatom, an das sich die Base primär anlagert, neigt zur Abgabe des auf diese Weise erhaltenen Elektronenüberschusses, da seine Ionisierungsenthalpie dadurch herabgesetzt wird. Es kommt zur Bildung eines komplexen, meist hexakoordinierten Kations und — unter entsprechender CO-Entbindung — eines mehrkernigen Carbonylferrat-Anions; am kationischen

¹⁰⁾ Über derartige *Symproportionierungen* von Carbonylmallaten mit Hexamminkationen carbonylbildender Metalle wird demnächst berichtet. Vgl. H. FRÄNKEL, Dissertat. T. H. München 1955; W. HIEBER, Angew. Chem. **49**, 463 [1936].

¹¹⁾ W. HIEBER und G. BRENDL, Z. anorg. allg. Chem. **289** [1957], im Erscheinen.

Metall fixiertes CO wird spontan frei, d. h. durch die Base substituiert¹²⁾, während das im Anion verbleibende CO eine wesentliche Bindungsverfestigung erfährt und daher weiteren Substitutionen nicht mehr zugänglich ist. Damit ist die hohe (formale) negative Aufladung des Metallatoms behoben worden. — Insgesamt bedeuten diese Erkenntnisse des Bildungsmechanismus der α -min- und alkoholhaltigen Eisencarbonyle einen wesentlichen Fortschritt gegenüber der früheren Auffassung von der Konstitution solcher Verbindungen.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten danken wir weiterhin dem BUND DER FREUNDE DER TECHNISCHEN HOCHSCHULE MÜNCHEN und der FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.

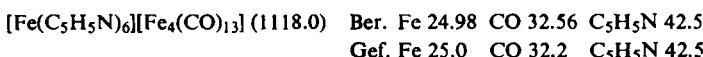
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die allgemeine Versuchsmethodik, besonders hinsichtlich Ausschluß des Luftsauerstoffs u. dergl., gelten die früher gemachten Angaben¹³⁾.

Die Darstellung der Pyridinverbindung erfolgt am vorteilhaftesten aus *Eisenpentacarbonyl* nach der früheren Vorschrift²⁾. Nur bei ausgiebiger Bestrahlung mit dem ungefilterten Licht einer Hg-Niederdrucklampe erreicht die Ausbeute befriedigende Werte (70%–80% von der gem. Gl. (3) zu erwartenden Menge).

Die aus *Eisentetracarbonyl-Pyridin* bei Zimmertemperatur erhältliche braune Substanz ist infolge ihrer feinkristallinen Beschaffenheit luftempfindlicher als die aus Pentacarbonyl dargestellte, mit der sie sich im übrigen als identisch erwies.

Zur direkten Bestimmung des Pyridins wird die unter Stickstoff eingewogene Substanz i. Vak. mit Kalilauge versetzt und das Pyridin bei 40–50° zusammen mit dem Wasser in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle kondensiert; nach dem Auftauen wird die wäßr. Lösung direkt mit 0.1 n HCl gegen Methylorange titriert.



Leitfähigkeitsmessungen (bei 20°): Das verwendete, über BaO destillierte Pyridin hatte eine Eigenleitfähigkeit von $\kappa_E = 0.73 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die von der gemessenen spez. Leitfähigkeit in Abzug gebracht wurde.

51.0 mg Subst. in 40 ccm Pyridin;
 $\kappa = 10.57 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $v = 877 \text{ l/Mol}$; $\mu = 9.27 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

3.8 mg Subst. in 20 ccm Aceton;
 $\kappa = 12.69 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $v = 5880 \text{ l/Mol}$; $\mu = 74.6 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

2.8 mg Subst. in 20 ccm Wasser;
 $\kappa = 23.2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $v = 8000 \text{ l/Mol}$; $\mu = 185 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Zum Vergleich: Leitfähigkeit in Pyridin von AgCN: $\mu = 6.47$, von Kaliumpikrat $\mu = 11.8 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$ ($v = 200 \text{--} 400 \text{ l/Mol}$, 25°).

¹²⁾ CO-haltige Kationen, z. B. $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2+}$, wie von W. STERNBERG, R. A. FRIEDEL, S. L. SHUFLEUR und I. WENDER, J. Amer. chem. Soc. 77, 2675 [1955], postuliert wird, treten nicht auf; ihre Existenz ist, wie von uns noch besonders gezeigt wird, auch spektroskopisch (IR) nicht begründet.

¹³⁾ Vgl. die l. c.¹⁾ angeführte Literatur; weitere Einzelheiten, besonders betr. die Analyse der Verbindungen, vgl. R. WERNER, Dissertat. T.H. München 1956.

Umsetzungen und chemisches Verhalten von $[Fe Pyr_6]$ $[Fe_4(CO)_{13}]$

1. Fällung des kationischen Eisens

a) mit Natriumsulfid: 755.2 mg (0.676 mMol) $Fe_5(CO)_{13}Pyr_6$ werden mit einer Lösung von 720 mg (ca. 3 mMol) $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 40 ccm Wasser und 1 ccm konz. Ammoniak 40 Std. geschüttelt. Vom ausgefallenen Sulfid wird abgesaugt (G4), der Niederschlag mit Wasser gewaschen und das Eisen in Rückstand und Filtrat bestimmt.

Fe als Sulfid: 55.4 mg Fe_2O_3 , entspr. 20.4 % des Gesamt-Fe;

Fe im Filtrat: 214.6 mg Fe_2O_3 ; insges. 270.0 mg Fe_2O_3 , entspr. 25.0 % Fe.

b) mit wäßriger Kalilauge: 1.4660 g (1.31 mMol) $Fe_5(CO)_{13}Pyr_6$ werden mit 100 ccm 0.2 n KOH 15 Std. geschüttelt und nach dem Waschen mit Wasser die Menge des ausgefallenen $Fe(OH)_2$ bestimmt. Das tiefrote alkalische Filtrat wird zur Fällung des Anions verwendet (siehe folg. Vers.).

Fe im Rückstand: 106.5 mg Fe_2O_3 , entspr. 20.3 % des ber. Ges.-Fe.

2. Umsetzungen mit (komplexen) Kationen: Darstellung von Tridekacarbonyl-tetraferraten

a) Tri-o-phenanthrolin-nickel(II)-Verbindungen

α) Neutralsalz

1. Versuch: Die aus der Umsetzung mit Kalilauge (s. vorhergehender Vers.) erhaltene Lösung von 1.31 mMol $K_2Fe_4(CO)_{13}$ wird mit 27 ccm 0.1 n $[Ni phen_3]Cl_2$ -Lösung unter Umschütteln versetzt. Nach Zugabe von reichlich Natriumacetat wird das noch deutlich alkalische, gelblichrote Filtrat abgetrennt und der voluminöse tiefviolette Niederschlag zuerst gründlich mit Wasser, dann mit wenig Methanol und Aceton, schließlich mit Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.34 g (1.13 mMol).

Die Subst. ist pyrophor, kaum löslich in Methanol und Aceton, unlöslich in Wasser und Äther.

2. Versuch: direkte Umsetzung der Stammverbindung. 3.1 g (2.8 mMol) $Fe_5(CO)_{13}Pyr_6$ werden in 45 ccm absol. Aceton gelöst und in 40 ccm vorgelegte 0.1 n $[Ni phen_3]Cl_2$ -Lösg. einfiltriert. Es bildet sich ein feinkrist. bräunlich-violetter Niederschlag, der im Überschuss des organischen Mittels etwas löslich ist; erst nach langsamer Zugabe von 100 ccm gesätt. wäßriger Natriumacetatlösung tritt reichlich Kristallabscheidung ein. Es wird mit Wasser, Aceton und Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.3 g (2.0 mMol).

Zur Analyse wird nach der Jod-Pyridin-Zersetzung vorsichtig auf dem Wasserbad eingedampft, mit konz. HNO_3 abgeraucht und nach dem Verglühen mit $K_2S_2O_7$ aufgeschlossen.



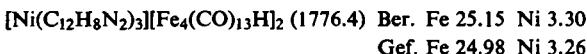
1. Vers. Gef. Fe 18.7 Ni 5.0 CO 29.2

2. Vers. Gef. Fe 18.8 Ni 4.9 CO 30.6 N 6.96

β) Hydrogensalz

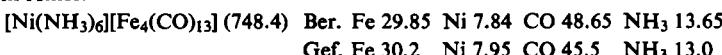
Die filtrierte Lösung von 2.00 g (1.80 mMol) $Fe_5(CO)_{13}Pyr_6$ in 50 ccm 0.2 n KOH wird mit 40 ccm Methanol versetzt, mit 15 ccm 2 n HCl angesäuert und mit einer Mischung von 5 ccm 2 n HCl und 18 ccm 0.1 n $[Ni phen_3]Cl_2$ -Lösung langsam unter Umschütteln gefällt. Nach reichlichem Zusatz gesättigter Natriumacetatlösung wird der sirupöse Niederschlag abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Aceton-Wasser wird die feinkristalline Substanz mit reichlich Wasser, wenig Methanol und schließlich mit Äther und Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 520 mg.

Die in feinen dunkelvioletten Nadelchen kristallisierende Subst. zersetzt sich an der Luft erst bei längerem Aufbewahren. Sie ist gut in Aceton und Methanol, wenig in Wasser und kaum in Äther löslich, unlöslich in Petroläther.

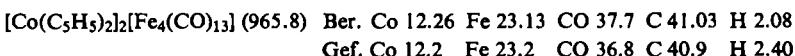


Leitfähigkeit: 9.3 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton;
 $\kappa = 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $v = 2028 \text{ l/Mol}$; $\mu = 203 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

b) *Hexammin-nickel(II)-Verbindung:* Die wie zuvor aus 1.52 g (1.36 mMol) $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}\text{Pyr}_6$ und 100 ccm 0.2 n KOH erhaltene Lösung wird durch Zusatz von reichlich festem Ammoniumchlorid abgepuffert und unter kräftigem Schütteln mit einer Lösung von 0.8 g (3.36 mMol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 40 ccm halbkonz. Ammoniak versetzt. Der sofort anfallende Niederschlag ist zunächst etwas ölig, verfestigt sich jedoch bald beim Abkühlen. Nach dem Abtrennen des tiefbraunen klaren Filtrats wird mit verd. Ammoniak, mit wenig Aceton und mit reichlich Äther gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 760 mg (1 mMol). Die braunschwarze Subst. ist pyrophor, gut löslich in Aceton und Methanol, mäßig in Wasser, unlöslich in Äther.



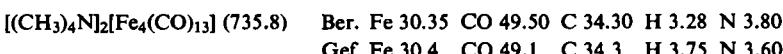
c) *Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Verbindung:* 3.26 g (2.92 mMol) $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}\text{Pyr}_6$ werden in einem Schlenk-Rohr mit 1.9 g (ca. 7 mMol) $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{Br}$ und 100 ccm 0.2 n KOH zusammengegeben (heterogene Reaktion) und 40 Stdn. geschüttelt. Der voluminöse braune Niederschlag enthält das kationische Eisen als Hydroxyd sowie das entstandene Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-Salz. Nach dem Filtrieren wird der Niederschlag mit verd. KOH und mit Wasser gewaschen, mit 60 ccm Aceton in Lösung gebracht und vom Hydroxyd getrennt. Zur weiteren Reinigung wird einmal aus Aceton-Wasser und aus Aceton-Äther umkristallisiert, mit Äther und Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausb. 2.42 g (2.52 mMol). Die in glänzenden, braunschwarzen Nadelbüscheln kristallisierende Subst. ist recht luftbeständig, gut löslich in Aceton und Methanol, unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther.



Leitfähigkeit (20°): 3.7 mg Subst. in 19 ccm Aceton;
 $\kappa = 28.9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $v = 4960 \text{ l/Mol}$; $\mu = 126 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

d) *Bis-tetramethylammonium-tridekacarbonyl-tetraferrat:* Das tiefrote alkalische Filtrat, das man durch Umsetzung von 3.72 g (3.32 mMol) $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}\text{Pyr}_6$ mit 100 ccm 0.2 n KOH erhält, wird mit Ammoniumchlorid abgepuffert und mit einer Lösung von 1.8 g (9 mMol) *Tetramethylammoniumjodid* in 70 ccm Wasser versetzt. Der voluminöse dunkle Niederschlag wird abfiltriert und gründlich mit Wasser gewaschen, sodann aus Aceton-Wasser umkristallisiert und zur völligen Entfernung des leichter löslichen Ammoniumsalzes mehrfach mit Wasser nachgewaschen. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Aceton-Methanol-Petroläther werden die gut ausgebildeten, fast schwarzen Kristalle abgefritten und i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.2 g (3 mMol).

Die Subst. riecht schwach nach Amin, sie ist einige Zeit an der Luft beständig, gut löslich in Aceton, mäßig in Methanol, wenig in Wasser, unlöslich in Petroläther.



Leitfähigkeit: 11.3 mg Subst. in 40 ccm Aceton;
 $\kappa = 74.9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $v = 2670 \text{ l/Mol}$; $\mu = 200 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

3. Substitution des Pyridins im Kation

a) *Hexammin-eisen(II)-tridekarbonyl-tetraferrat*: 9.28 g (8.3 mMol) $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}\text{Pyr}_6$ werden in etwa 50 ccm flüssigem, über Natrium destilliertem Ammoniak ohne Rückstand gelöst und in ein Schlenk-Rohr filtriert. Im Stickstoffstrom wird nun mehrfach hintereinander auf -40° vorgekühlter Petroläther (Sdp. bis 60°) zu der tiefroten Ammoniaklösung gegeben und durch Einblasen von Stickstoff gründlich vermischt; nach weitgehendem Abheben des Petroläthers wird das Ammoniak verdampft und der Kristallkuchen erneut in Ammoniak gelöst. Die beschriebene Operation wird so lange wiederholt, bis kein Pyridin mehr nachzuweisen ist. Schließlich wird in flüss. NH_3 gelöst, filtriert und nach dem Eindampfen der Lösung i. Vak. getrocknet. Ausb. 5.77 g (7.74 mMol). Die braunschwarzen Kristalle lösen sich gut in Aceton und Alkohol; sie sind unlöslich in Äther und Petroläther. An der Luft zerfällt die Verbindung unter Ammoniakabspaltung, in feiner Verteilung ist sie pyrophor. Die wäßrige Lösung ist hydrolytisch gespalten, wobei das kationische Eisen quantitativ als Hydroxyd ausfällt.

$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{[Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ (745.6) Ber. Fe 37.46 CO 48.8 NH_3 13.70 N 11.24
Gef. Fe 37.4 CO 46.6 NH_3 13.7 N 11.1

Leitfähigkeit: 4.6 mg Subst. in 20 ccm Aceton; die Lösung ist zersetzt, bei sofortiger Messung:

$\kappa = 49.5 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $v = 3240 \text{ l/Mol}$; $\mu = 160 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

b) *Umsetzungen des Hexammin-eisen(II)-Salzes*: 690 mg (0.925 mMol) $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}(\text{NH}_3)_6$ werden mit 100 ccm Wasser 15 Stdn. geschüttelt und vom ausgefallenen Hydroxyd filtriert. Fe als Hydroxyd: 75.1 mg Fe_2O_3 , entspr. 20.2% des Ges.-Fe; Fe im Filtrat: 296.8 mg Fe_2O_3 ; insges. 371.9 mg Fe_2O_3 , entspr. 37.6% Fe.

Aus einer wäßrig-ammoniakalischen Lösung von 1.50 g (2 mMol) $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}(\text{NH}_3)_6$ wird in der beschriebenen Weise (Abschn. 2a) mit $[\text{Ni phen}_3]\text{Cl}_2$ -Lösung das in Aceton fast unlösliche Neutralsalz $[\text{Ni phen}_3]\text{[Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ gefällt. Ausb. 1.73 g (1.45 mMol).

In entspr. Weise wird aus der filtrierten Lösung von 692.5 mg (0.93 mMol) $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}(\text{NH}_3)_6$ in 200 ccm Wasser nach dem Ansäuern mit HCl 820 mg (0.461 mMol) des Hydrogensalzes (Abschn. 2a, β) $[\text{Ni phen}_3]\text{[Fe}_4(\text{CO})_{13}\text{H}_2]$ erhalten.

c) *Tri-o-phenanthrolin-eisen(II)-tridekarbonyl-tetraferrat*: 1.82 g (1.63 mMol) $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}\text{Pyr}_6$ werden in 25 ccm Dimethylformamid gelöst und mit einer Lösung von etwa 0.5 g (2.5 mMol) o-*Phenanthrolin-monohydrat* in 10 ccm Aceton versetzt. Aus der Lösung lässt sich mit Äther ein anfänglich sirupöser Niederschlag herausdrücken, der mit Aceton, Äther und Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Ausb. 0.9 g (0.75 mMol). Die braune feinkrist. Substanz ist längere Zeit an der Luft beständig, nur wenig in Aceton löslich und unlöslich in Äther und Petroläther. Das gleiche Produkt wird auch beim Arbeiten in Methanol-Lösung, entspr. der früher gegebenen Vorschrift⁷⁾ erhalten.

$[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{[Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ (1184.0) Ber. Fe 23.55 CO 30.8 N 7.09
Gef. Fe 23.4 CO 29.0 N 7.21

4. Die Säurezerersetzung

a) *Isolierung des Monopyridiniumsalzes*: Die filtrierte Lösung von 3.4 g (~ 3 mMol) $\text{Fe}_5(\text{CO})_{13}\text{Pyr}_6$ in 50 ccm 0.2 n KOH wird mit 60 ccm 0.2 n HCl angesäuert; dabei tritt keine CO-Entbindung auf. Der anfallende sirupöse Niederschlag wird nach dem Zusammenballen mit schwach angesäuertem Wasser und schließlich mit reinem Wasser gewaschen und kurz i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.70 g (~ 2.5 mMol).

Die Subst. ist pyrophor und riecht an der Luft nach Pyridin; sie ist gut in Aceton, Methanol und Äther, wenig in Wasser sowie gut in verdünnten Laugen löslich; bei längerem Aufbewahren des tiefbraunen mikrokrist. Pulvers unter Stickstoff erfolgt teilweise Zersetzung unter Gasentbindung. Auch die durch Auflösen in 0.2 n KOH und erneutes Ausfällen mit der berechneten Menge Salzsäure aus der nun kein überschüssiges Pyridin mehr enthaltenden Lösung gereinigte Subst. weist gleiche analytische Daten auf.

$[C_5H_5N \cdot H][Fe_4(CO)_{13}H]$ (668.6) Ber. Fe 33.4 CO 54.5 Gef. Fe 33.3 CO 53.5

b) *Tetraeisen-tridekacarbonylhydrid*: 6.0 g (~ 5.4 mMol) $Fe_5(CO)_{13}Pyr_6$ werden mit 100 ccm 0.2 n KOH geschüttelt, filtriert und nach Zugabe von 150 ccm peroxydfreiem Äther in einem mit zwei seitlichen Ansätzen zum Einleiten von Stickstoff versehenen Scheidetrichter mit 25 ccm halbkonz. Salzsäure unter Schütteln *angesäuert*. Die farblose wäßr. Phase wird abgetrennt, sie enthält kein Eisen. Die tiefrote äther. Lösung wird 3 mal mit 1 n HCl gewaschen und sodann 1 Stde. über reichlich frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet und in ein großes Schlenk-Rohr filtriert. Der Äther wird nun bei -10° abkondensiert und der Rückstand 1 Stde. i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.7 g (4.75 mMol).

Die bräunlich-schwarze pyrophore Substanz ist auch unter Luftabschluß zersetztlich; nach 1 bis 2 Tagen tritt ein feiner Metallspiegel an den Wänden des Gefäßes, sowie deutlicher Geruch nach Carbonylwasserstoff auf. Die Verbindung löst sich in Aceton, Methanol, Äther, Petroläther und Benzol sowie in verdünnten Laugen mit tiefroter Farbe.

$H_2Fe_4(CO)_{13}$ (589.6) Ber. Fe 37.9 CO 61.8 Gef. Fe 37.1 CO 59.7

c) *Reaktionen des Carbonylhydrids $H_2Fe_4(CO)_{13}$*

α) *o-Phenanthroliniumsalz*: Eine in beschriebener Weise erhaltene ätherische *Tetraeisen-tridekacarbonylwasserstoff*-Lösung aus 1.3 g (1.18 mMol) $Fe_5(CO)_{13}Pyr_6$ wird zu einer solchen von 240 mg (Unterschluß, ca. 1.2 mMol) *o-Phenanthrolin-monohydrat* in 10 ccm Methanol gegeben und mit 50 ccm kalt gesättigter Ammoniumchloridlösung unterschichtet. Nach gründlichem Schütteln wird das organische Lösungsmittel an der Pumpe weitgehend entfernt. Der voluminöse Niederschlag wird nach dem Zusammenballen abgefritten und solange mit Wasser gewaschen, bis die von leicht löslichem Ammoniumsalz anfänglich tiefrote Waschlösigkeit nur noch schwach rot wird. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser werden die bräunlich-violetten feinen Kristalle mit Wasser, wenig Äther und Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 540 mg. Die Verbindung ist luftempfindlich.

$[C_{12}H_8N_2 \cdot H_2][Fe_4(CO)_{13}]$ (950.0) Ber. Fe 23.51 CO 38.4 C 46.7 H 1.90 N 5.90

Gef. Fe 23.3 CO 36.35 C 46.87 H 2.37 N 6.49

β) *Ammoniumsalz*: Die äther. Lösung von 4.85 mMol $H_2Fe_4(CO)_{13}$ (aus 5.4 g $Fe_5(CO)_{13}Pyr_6$) wird mit 1 n HCl und gesätt. Ammoniumchloridlösung und mit Wasser gewaschen und nach kurzem Trocknen über Na_2SO_4 eingedampft und 1 Stde. i. Vak. getrocknet. Der Rückstand wird in etwa 50 ccm flüss. NH_3 aufgenommen, filtriert und nach dem Eindampfen der klaren tiefroten Ammoniaklösung 30 Min. im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 2.73 g.

Die dunkle feinkristalline Subst. löst sich in Aceton und Wasser, sie ist überaus luftempfindlich und riecht nach Ammoniak und Carbonylwasserstoff.

$[NH_4]_2[Fe_4(CO)_{13}]$ (623.6) Ber. Fe 35.81 NH_3 5.45 Gef. Fe 35.4 NH_3 5.15

d) *Die oxydierende Säurezersetzung*

α) von $[Fe(NH_3)_6][Fe_4(CO)_{13}]$: 411.3 mg $Fe_5(CO)_{13}(NH_3)_6$ werden unter Stickstoff in ein Zersetzungsgefäß gebracht, welches mit einem Frittenboden zur Gaseinleitung sowie mit einem Tropftrichter und einer seitlichen Ableitung versehen ist, die mit zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen verbunden wird; diese werden mit ammoniakal. Methanol und

Wasserstoffperoxyd beschickt. Nach dem Zutropfen von 30 ccm halbkonz. HCl wird 1 Stde. auf 70° erwärmt und Luft durchgesaugt. Anschließend wird der Anteil des in den Waschgefäßen zersetzenen flüchtigen Eisens sowie dessen Menge aus dem ausgefallenen gewaschenen Tetracarbonyl bestimmt; letzteres wird zur Analyse mit methanol. KOH und H₂O₂ zerstört. Das Filtrat vom Tetracarbonyl wird mit dem Waschwasser vereinigt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird zur Stickstoff- (Abschn. 3a), ein adäquater Teil davon zur Fe^{II}-Bestimmung verwendet.

Gef. Fe als Tetracarbonyl: 86.3 mg Fe₂O₃, entspr. 39.2 % d. Ges.-Fe
 Fe als Fe(CO)₅, Vorlage: 41.4 mg Fe₂O₃, entspr. 18.8 % d. Ges.-Fe
 Fe(II), ber. 92.4 mg Fe₂O₃, entspr. 42.0 % d. Ges.-Fe

β) von $[NH_4J_2(Fe_4(CO)_{13})]$: In der eben beschriebenen Weise werden 1.2385 g des frisch dargestellten Ammoniumsalzes nach der unter Stickstoff erfolgten Einwaage mit halbkonz. Salzsäure zersetzt.

Gef. Fe als Tetracarbonyl: 308.5 mg Fe₂O₃, entspr. 49.5 % d. Ges.-Fe
 Fe als Fe(CO)₅, Vorlage: 148.2 mg Fe₂O₃, entspr. 23.8 % d. Ges.-Fe
 Fe(II): 166.1 mg Fe₂O₃, entspr. 26.7 % d. Ges.-Fe
 insges. 622.8 mg Fe₂O₃, entspr. 35.2 % Fe.

Infolge teilweiser Zersetzung des Pentacarbonyls wird der Anteil Fe²⁺ zu hoch gefunden.

RUDOLF STEPHAN

NOTIZ ÜBER DIE SYNTHESE DES 1.5-DIVINYL-NAPHTHALINS

Aus dem Anorganischen Laboratorium der Farbenfabrik Wolfen
 (Eingegangen am 9. November 1956)

Polyvinylverbindungen der aromatischen Reihe haben als Vernetzer in letzter Zeit eine gewisse Bedeutung erlangt. Es ist lange bekannt, daß man bei der Polymerisation von Styrol mit Divinylbenzol zu quellungsfähigen, aber unlöslichen Produkten gelangt, welche z. B. zur Synthese von Ionenaustauschern Verwendung finden können. Auch das 1.3.5-Trivinyl-benzol¹⁾ ist beschrieben und kann als Vernetzer verwendet werden.

Das 1.4-Divinyl-naphthalin wird in zwei Patenten²⁾ als Copolymerisationskomponente angeführt, über seine Synthese ist jedoch nichts bekannt geworden. Wir entschieden uns zunächst für die Darstellung des 1.5-Divinyl-naphthalins über das von G. LOCK³⁾ durch Acetylierung des Naphthalins mittels Acetylchlorids dargestellte 1.5-Diacetyl-naphthalin. Die 1.5-Stellung der Acetylgruppen ist durch den von Lock geführten Konstitutionsbeweis für das 1.5-Dicyan-naphthalin gesichert, welches er durch Umsetzung mit Methylmagnesiumjodid in 1.5-Diacetyl-naphthalin umwandelte. Im wesentlichen hielten wir uns an die Vorschrift von Lock.

Die Reduktion des 1.5-Diacetyl-naphthalins zum 1.5-Bis-[α -hydroxy-äthyl]-naphthalin vom Schmp. 218° gelang sowohl mit Raney-Nickel als Katalysator bei Zimmer-

1) D. P. MOWRY und E. L. RINGWALD, J. Amer. chem. Soc. 72, 2037 [1950].

2) DESTILLERS CO. LTD., Engl. Pat. 499969, 506812; C. 1939 II, 1783, 1940 I, 2517.

3) Mh. Chem. 81, 850 [1950].