

FRANZ HEIN und HILMAR REINERT

Verhalten von Bisbiphenylchrom(0) zu Eisenpentacarbonyl bei An- und Abwesenheit von Aktivatoren (AlCl_3 , BF_3)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Jena und aus der Forschungsstelle für Komplexchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Jena

(Eingegangen am 5. Mai 1960)

Versuche, durch Umsetzung von Bisbiphenylchrom(0) mit Eisenpentacarbonyl zu Chromcarbonylen zu gelangen, führten ohne Substitution der Aromatenliganden zur Bildung des salzartigen Bisbiphenylchrom(I)-tridecacarbonyltetraferats $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}]_2[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$. Zusatz von Aktivatoren wie AlCl_3 und BF_3 hatte ohne Beteiligung des Eisenpentacarbonyls lediglich die Entstehung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CrAlCl}_4$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CrBF}_4$ zur Folge¹⁾. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}^0$ hatte somit stets nur unter Elektronenabgabe reagiert.

Die bindungsmäßige Analogie zwischen den Aromatenchrom(0)-Komplexen $(\text{ArH})_2\text{Cr}$ und dem Chromhexacarbonyl $(\text{OC})_6\text{Cr}$ und die von verschiedenen Seiten beobachtete partielle Substitution des Kohlenmonoxyds durch Aromaten bzw. Derivate derselben unter Bildung von Chrom(0)-Komplexen $(\text{ArH})\text{Cr}(\text{CO})_3$ gaben den Anlaß zu der vorliegenden Arbeit²⁾. Es sollte versucht werden, ausgehend von den Aromatenchrom(0)-Komplexen durch Umsetzung mit Metallcarbonylen zum Chromhexacarbonyl ohne Druckanwendung zu gelangen.

Die Feststellung, daß die Aromatenchromtricarbonyle nur über das Chromhexacarbonyl darstellbar waren, während Synproportionierungsversuche ergebnislos verlaufen waren, ermutigten zu dem Beginnen, ebenso auch die Beobachtung von E. O. FISCHER, daß Kohlenoxyd bei hohem Druck und hoher Temperatur das Dibenzolchrom in einem Zug in das Chromhexacarbonyl umwandelt³⁾. Wir hofften, daß die als CO-Lieferanten eingesetzten Metallcarbonyle dank der latenten hohen CO-Konzentration ein druckloses Arbeiten ermöglichen würden.

Zum Einsatz gelangten bei den grundlegenden Untersuchungen zunächst das relativ zugängliche Bisbiphenylchrom(0), $(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$, und Eisenpentacarbonyl. Als Aktivatoren wurden anfänglich Aluminiumchlorid bzw. Bortrifluorid angewandt, deren Wirkungsmöglichkeit in den erforderlichen Reaktionssystemen vor allem durch die reduzierende Friedel-Crafts-Reaktion von E. O. FISCHER und W. HAFNER dargestellt worden war⁴⁾.

I. VERHALTEN VON BISBIPHENYLCHROM ZU EISENPENTACARBONYL IN
GEGENWART VON ALUMINIUMCHLORID BZW. BORTRIFLUORID

Vorversuche hatten ergeben, daß sich das Bisbiphenylchrom nicht im Eisenpentacarbonyl zu lösen vermag. Ebenso war das Aluminiumchlorid darin unlöslich. Um drei Phasen zu

¹⁾ Z. anorg. allg. Chem., im Erscheinen.

²⁾ E. O. FISCHER und K. ÖFELE, Chem. Ber. **90**, 2532 [1957]; G. NATTA, R. ERCOLI und F. CALDERAZZO, Angew. Chem. **70**, 322 [1958]; M. C. WHITING und G. NICHOLLS, Proc. chem. Soc. [London] **1958**, 152.

³⁾ E. O. FISCHER, Angew. Chem. **70**, 744 [1958].

⁴⁾ Z. Naturforsch. **10b**, 665 [1955].

vermeiden, wurde das Bisbiphenylchrom mit einigen ccm Benzol in Lösung gebracht. Hierzu wurde frischdestilliertes Eisenpentacarbonyl im Überschuß gegeben, wobei aber keinerlei Veränderungen zu bemerken waren. In die völlig klare dunkelbraune Lösung wurde unter Stickstoff reines *Aluminiumchlorid* eingetragen, was sofort ein schwarzbraunes, schweres Öl ergab, das beim Versetzen mit absol. Äther zu einem dunkelbraunen, kristallinen Bodenkörper erstarrte, der äußerst luftempfindlich und in einigen Fällen sogar pyrophor war. Die Analyse ergab die Anwesenheit von Chrom, Biphenyl, Aluminium und Chlor, während mit einer Lösung von Jod in Pyridin die Abwesenheit von CO festgestellt werden konnte.

Zur Umkristallisation wurde am besten mit Methylenchlorid extrahiert und mit Benzol gefällt. Die braunschwarzen Extraktionsrückstände erwiesen sich als sehr luftempfindlich. Sie waren in keinem Lösungsmittel löslich und enthielten neben geringen Mengen Chrom viel Aluminium. Die aus den Methylenchloridextrakten gewonnenen Kristalle erwiesen sich als identisch mit dem Bisbiphenylchromtetrachloroaluminat ($C_6H_5C_6H_5)_2CrAlCl_4$ von FR. HEIN und KL. KARTTE¹⁾,²⁾ das diese bei der Umsetzung von Bisbiphenylchrom(0) mit Aluminiumchlorid in Benzol erhalten hatten. Auch die beobachteten Beiprodukte schienen im wesentlichen dieselben zu sein und hauptsächlich aus Aluminiummetall zu bestehen. Aus alledem war zu schließen, daß bei unserer Umsetzung sich grundsätzlich der gleiche Vorgang abgespielt hatte und das Eisenpentacarbonyl unbeteiligt geblieben war.

Ganz gleichartig gestalteten sich die Dinge auch, als an Stelle des Aluminiumchlorides als Aktivator *Bortrifluorid* angewandt wurde. Beim Einleiten desselben entstand sofort ein brauner kristalliner Niederschlag, doch dieser bestand im wesentlichen aus dem ebenfalls l. c.¹⁾ beschriebenen Bisbiphenylchromtetrafluoroborat ($C_6H_5C_6H_5)_2CrBF_4$, das sich also ebenso *ohne* Beteiligung des Eisencarbonyls lediglich durch Reaktion des Bisbiphenylchroms mit dem BF_3 gebildet hatte.

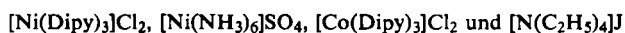
II. UMSETZUNG VON BISBIPHENYLCHROM MIT EISENPENTACARBONYL

Wie die obigen Beobachtungen zeigen, läßt sich in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Bortrifluorid nicht der Ligandenaustausch in dem Sinne erreichen, daß ein oder zwei Biphenylmoleküle des Bisbiphenylchroms durch drei oder sechs CO-Moleküle ersetzt werden. Der Chrom(0)-Komplex weicht gewissermaßen einer derartigen Substitution aus, indem er sich unter Reduktion eines äquivalenten Teiles des Aluminiumtrichlorides bzw. Bortrifluorides zum stabilen Bisbiphenylchrom(I)-Kation oxydiert.

Es war nun die Frage zu klären, ob nicht Eisenpentacarbonyl und Bisbiphenylchrom allein miteinander unter Substitution reagieren könnten. Entsprechende Versuche zeigten jedoch, daß sich auch in der Wärme nicht die erwartete Reaktion vollzieht; das entstandene schwarze, feinkristalline, relativ luftbeständige Produkt, enthält neben Chrom und Kohlenmonoxyd noch Biphenyl und Eisen. Die Unlöslichkeit der schwarzen Substanz in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther und Äther, sowie ihre auffallende Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Aceton, Pyridin und Acetonitril, worin sie sich mit intensiv blutroter Farbe löst, ließen einen salzartigen Charakter vermuten. Bestätigt wurde diese Vermutung, als es gelang, nach Umkristallisation aus einem Aceton/Äthergemisch (unter Stickstoff), die Anwesenheit des Bisbiphenylchrom(I)-Kations durch Fällen mit Natriumtetraphenylborat nachzuweisen. Dieser Befund und auch das völlige Fehlen von Chrom in dem abfiltrierten überschüssigen Eisenpentacarbonyl zeigten, daß lediglich ein Redoxvorgang stattgefunden hatte, in dessen Verlauf das Bisbiphenylchrom quanti-

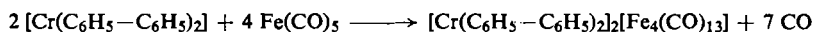
tativ zum Bisbiphenylchrom(I)-Kation oxydiert worden war. Die Analyse der umkristallisierten Substanz lieferte die Atomverhältnisse Chrom:Eisen:Kohlenstoff:Wasserstoff = 1:2:30.5:20, woraus zu schließen war, daß sich ein Carbonylferrat der Formel $[\text{Cr}^{\text{I}+}(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2[\text{Fe}_4^{\text{II}-}(\text{CO})_{13}]$ gebildet hatte.

Die salzartige Struktur konnte durch doppelte Umsetzung bestätigt werden: aus einer wäßrig-acetonischen Lösung ließ sich das Bisbiphenylchrom(I)-Kation mit Kalignost als Bisbiphenylchrom(I)-tetraphenylborat niederschlagen, während das Tridecacarbonyltetraerrat-Anion, $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$, in dem tiefvioletten Filtrat durch Ausfällen mit großvolumigen Kationen nachgewiesen und charakterisiert werden konnte. So ergaben



tiefarbbige, voluminöse sowie äußerst schwerlösliche Niederschläge, von denen der mit Tetraäthylammoniumjodid erzielte sich aus einem Aceton/Äthergemisch leicht umkristallisieren und bequem analytisch untersuchen ließ; das Ergebnis bestätigte die Anwesenheit des Tridecacarbonyltetraerrat-Anions in der schwarzen Substanz.

Der sich aus der Formulierung als Bisbiphenylchrom(I)-tridecacarbonyltetraerrat ergebende Reaktionsverlauf

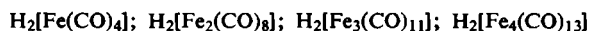


konnte durch die gasanalytische Bestimmung des in Freiheit gesetzten Kohlenoxyds gestützt werden.

Bei der Umsetzung von Bisbiphenylchrom mit Eisenpentacarbonyl in *organischen Lösungsmitteln* wurde ebenfalls das Bisbiphenylchromtridecacarbonyltetraerrat gebildet, wobei aber gleichzeitig eine starke Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausbeute beobachtet werden konnte. So vollzog sich die Bildung der schwarzen Substanz nur in siedendem Benzol schnell und quantitativ, während bei tieferen Temperaturen, etwa in siedendem Pentan, die Umsetzung sehr langsam und unvollständig vonstatten ging.

Gleichfalls rasch und vollständig verlief die Umsetzung in Decalin bei 130–140°.

Die Bildung des Bisbiphenylchrom(I)-tridecacarbonyltetraerrats aus Bisbiphenylchrom und Eisenpentacarbonyl führte unerwartet in die Chemie der Carbonylferrate, die von HIEBER⁵⁾ bei der Einwirkung von Stickstoff- oder Sauerstoffbasen auf die Carbonyle des Eisens dargestellt wurden. Hieber konnte dabei die Existenz von vier verschiedenen Carbonylferrattypen feststellen, die sich von den vier Eisencarbonylwasserstoffen



ableiten.

Hiebers Untersuchungen hatten ergeben, daß das monomere Tetracarbonylferrat-Anion $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ und das Tridecacarbonyltetraerrat-Anion $[\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2-}$ die stabilsten Glieder der Reihe darstellen und sich bevorzugt bilden^{5,6)}. Dies erscheint

⁵⁾ W. HIEBER, *Angew. Chem.* **64**, 467 [1952]; W. HIEBER und R. WERNER, *Chem. Ber.* **90**, 286 [1957]; W. HIEBER und J. J. FLOSS, *ebenda* **90**, 1617 [1957]; W. HIEBER und N. KAHLEN, *ebenda*, **91**, 2223 [1958].

⁶⁾ W. HIEBER und R. WERNER, *Chem. Ber.* **90**, 1116 [1957].

bemerkenswert angesichts der Feststellung, daß bei der Umsetzung des Bisbiphenylchroms mit Eisenpentacarbonyl ausschließlich das Tridecacarbonyltetraerrat gebildet wurde.

Die Einwirkung des Bisbiphenylchroms auf das Eisenpentacarbonyl erinnert im übrigen auch an die Untersuchungen von BEHRENS⁷⁾ über die Reaktion von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen mit Metallcarbonylen. Als gemeinsames Prinzip erscheint die Tendenz, lockere Elektronen an das Carbonyl abzugeben, wobei dieses je nachdem in verschiedenartige Carbonylferrat-Anionen übergehen kann. Der Aromatenchrom(0)-Komplex verrät damit ähnlich wie bei der Reaktion mit Chloranil radikalische Neigungen. Abschließend scheint noch der Hinweis angebracht, daß das Bisbiphenylchrom-tridecacarbonyltetraerrat nach allem schon als Nebenprodukt der Umsetzung von wäßrigen Calciumhydrogencarbonylferrat-Lösungen mit Bisbiphenylchromhydroxyd beobachtet wurde. Bei dieser mit P. KLEINERT⁸⁾ untersuchten Reaktion reduzierte der hydrolytisch gebildete Eisencarbonylwasserstoff das Hydroxyd überwiegend zum Bisbiphenylchrom(0), das aber bei der Extraktion mit Äther einen schwarzen kristallinen Rückstand hinterließ, der qualitativ dieselben Bestandteile (Cr, Fe, CO, $C_6H_5C_6H_5$) wie unser Produkt enthielt und ebenso wie dieses in Aceton und in anderen polaren organischen Medien (Äther, Tetrahydrofuran, Pyridin usw.) mit tief blutroter Farbe löslich war.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das für die Bereitung des *Bisbiphenylchroms* benötigte $(C_6H_5C_6H_5)_2CrJ$ wurde mittels der reduzierenden Friedel-Crafts-Reaktion von E. O. FISCHER und W. HAFNER hergestellt⁹⁾. Die Reduktion zur Chrom(0)-Verbindung erfolgte unter Luftausschluß in Methanol mit alkalischer Natriumdithionitlösung⁸⁾. Das dabei roh anfallende Bisbiphenylchrom(0) wurde durch Ätherextraktion unter Stickstoff gereinigt.

Das *Eisenpentacarbonyl* wurde durch mehrfache Destillation im Stickstoffstrom bei vermindertem Druck (19 Torr/25–30°) und unter Lichtausschluß gereinigt.

Alle Umsetzungen wurden wegen der großen Luftempfindlichkeit der Ausgangsstoffe und Endprodukte unter Schutzgas (hochgereinigtes N_2) in Normalschliffapparaturen nach SCHLENK durchgeführt. Diesbezügliche Einzelheiten finden sich in der Diplomarb. von H. REINERT, Univ. Jena 1959.

I. *Umsetzung von Bisbiphenylchrom mit Eisenpentacarbonyl in Gegenwart von Aluminiumchlorid*: 3 g (0.008 Mol) Bisbiphenylchrom, 20 ccm reines, stickstoffgesättigtes Benzol, 20 g $Fe(CO)_5$ und 2.2 g (0.016 Mol) $AlCl_3$ wurden unter Stickstoff in ein Schlenk-Gefäß, das mit Rückflußkühler und Quecksilberventil versehen war, abgefüllt und danach 2 Stdn. auf 90–95° erwärmt. Das entstehende dunkelbraune Öl, welches sich am Boden ansammelte, wurde, nachdem man den größten Teil des Benzols und des Eisenpentacarbonyls dekantiert hatte, mit absol. luftfreiem Äther versetzt, worauf es unter Bildung einer festen braunen Substanz erstarrte. Nachdem man diese durch Schütteln aufgelockert hatte, wurde abgesaugt, mehrmals mit Äther gewaschen und auf der Fritte im Stickstoffstrom getrocknet.

⁷⁾ H. BEHRENS, Z. Naturforsch. **7b**, 321 [1952]; H. BEHRENS und R. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 190 [1955].

⁸⁾ P. KLEINERT, Dissertat. Univ. Jena 1956.

⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **282**, 47 [1955].

Nach Verbinden der Fritte mit einem Dimroth-Kühler extrahierte man den Rückstand mit Methylenchlorid. Aus dem orangebraunen Filtrat ließ sich das *Bisbiphenylchrom(1)-tetra-chloroaluminat* in schönen orangeroten Kristallen ausfällen, wenn man langsam Benzol aufdestillierte. Nach Absaugen der Kristalle wurde mit absol. Äther gewaschen und durch Überleiten von Stickstoff auf der Fritte getrocknet.

Zur Analyse wurden die Einwaagen in etwas Äthanol gelöst und mit je 20 ccm 2 n HCl + 1 Tropfen H_2O_2 versetzt. Die Lösungen wurden dann auf dem Sandbad so lange erhitzt, bis sich der größte Teil des Biphenyls mit den Wasserdämpfen verflüchtigt hatte. Nach Oxydation des Chroms mittels eines alkalischen Einlaufes und Verkochen des H_2O_2 fällte man das Aluminium mit Ammoniak aus der angesäuerten Lösung aus. Zur quantitativen Trennung wurde diese Operation mehrmals wiederholt. Das Chrom wurde dann jodometrisch, das Aluminium als Al_2O_3 bestimmt. Zur Chloridbestimmung löste man die Substanz in Alkohol und fällte mit $AgNO_3$ aus schwach salpetersaurer Lösung das Chlorid aus.

$(C_6H_5C_6H_5)_2CrAlCl_4$ (529.2)

Ber. Cr 9.65 Al 5.00 C 53.43 H 3.71 Cl 28.20

Gef. Cr 9.54, 9.34 Al 5.24, 5.51 C 53.71 H 3.33 Cl 27.78, 28.45

II. *Umsetzung von Bisbiphenylchrom mit Eisenpentacarbonyl in Gegenwart von Bortrifluorid*: 0.6 g Bisbiphenylchrom, welche sich in einem dreifach tubulierten Gefäß mit einem Einleitungsrohr für Bortrifluorid und einem Rückflußkühler mit Quecksilberventil befanden, wurden in 20 ccm reinem, stickstoffgesättigtem Benzol gelöst und mit 10 g reinem, frisch destilliertem Eisenpentacarbonyl versetzt. Die Reagenzien wurden, wie immer, unter Luftausschluß zusammengegeben. Darauf erhitzte man die Lösung unter Ausschluß des Lichtes bis zum Sieden. Gleichzeitig leitete man einen trockenen BF_3 -Strom in die Lösung ein, wobei sofort ein orangefarbener Niederschlag ausfiel, der sich am Boden ansammelte. Nach 2 stdg. Kochen und Einleiten wurde die Reaktion abgebrochen. Nach Abkühlen saugte man das Reaktionsprodukt über eine G3-Fritte ab und wusch mehrmals mit absol. stickstoffgesättigtem Äther. Durch Überleiten von Stickstoff trocknete man den aus orangebraunen Nadeln bestehenden Niederschlag auf der Fritte. Nach Verbinden mit einem Dimroth-Kühler extrahierte man mit 50 ccm reinem, getrocknetem und stickstoffgesättigtem Methylenchlorid so lange, bis dieses nicht mehr gelb abließ.

Zu dem orangefarbenen Extrakt destillierte man dann unter Luftausschluß absol. Benzol, wobei das *Bisbiphenylchrom(1)-tetrafluoroborat* in orangeroten Kristallen ausfiel. Diese wurden nach dem Absaugen mit Äther gewaschen und im Stickstoffstrom auf der Fritte getrocknet. Ausb. 0.52 g, entspr. 65% d. Th.

Orangerote Nadeln, die recht luftempfindlich sind (Schwarzfärbung!). Unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. Gut löslich dagegen in Aceton, Methylenchlorid und Alkohol. Die Einwaagen müssen unter Stickstoff in kleinen Stielkugeln vorgenommen werden. Zur Chrombestimmung wurden die Kügelchen unter Alkohol zutrümmert und der in Lösung gegangene Chromkomplex durch Kochen mit Salzsäure zerstört. Durch längeres Kochen auf dem Sandbad wurde der größte Teil des Biphenyls mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Das Chrom wurde durch eine alkalische H_2O_2 -Lösung oxydiert und jodometrisch bestimmt.

Die Fluorbestimmung wurde nach der Methode der Zweiphasenfällung von BALLCZO und SCHIFFNER¹⁰⁾ durchgeführt. Als Fällungsmittel wurde Triphenylzinnchlorid verwendet. Vor der Fällung wurde die Substanz mit Schwefelsäure und Methanol erwärmt, wobei sich das

¹⁰⁾ H. BALLCZO und H. SCHIFFNER, Z. analyt. Chem. **152**, 3 [1956]; W. PRODINGER, Organ. Fällungsmittel S. 237, 4. Aufl., Verlag Enke, Stuttgart 1957.

Bor als Borsäure-methylester verflüchtigte. Danach stellte man die Lösung auf ein p_H von 4–5 ein. Bei der Fällung durften keine zu große Flüssigkeitsvolumina verwendet werden.

$(C_6H_5C_6H_5)_2CrBF_4$ (447.3)

Ber. Cr 11.63	C 64.43	H 4.47	F 17.00
Gef. Cr 11.56, 11.22, 11.17	C 62.35, 63.75	H 4.25, 4.30	F 16.47, 16.14

III. *Umsetzung von Bisbiphenylchrom mit Eisenpentacarbonyl allein:* In ein Schlenk-Gefäß von 200 ccm Fassungsvermögen wurden 3.5 g Bisbiphenylchrom und 20 g Eisenpentacarbonyl unter Stickstoff eingefüllt und nach dem Verbinden der Apparatur mit einem Dimroth-Kühler nebst Quecksilberventil 3–4 Stdn. auf 90–95° erhitzt. Unter allmählichem Schwarzwerden des eingesetzten Bisbiphenylchroms und langsamer CO-Entwicklung bildeten sich an den Gefäßwänden schwarze, kristalline Krusten, die nach Beendigung der Reaktion unter Stickstoff gelockert wurden. Man saugte den schwarzen Rückstand über eine G 3-Fritte ab, wusch mehrmals mit absol. Äther, bis dieser farblos abließ, und saugte dann trocken. Ausb. an Rohprodukt 5.94 g, entspr. 93.5% d. Th.

Zur Umkristallisation wurde die Substanz in ein Schlenk-Gefäß übergeführt, in dem sich 20 ccm luftfreies, über K_2CO_3 getrocknetes Aceton befanden. Nachdem man durch Filtrieren über eine G 3-Fritte die intensiv dunkelrote Lösung von ungelösten Produkten abfiltriert hatte, ließ man absol. Äther zudestillieren, wobei sich die Substanz als dunkles Öl abschied, welches bald darauf zu schwarzen Kriställchen erstarrte. Man saugte unter Stickstoff ab und wusch zuerst mehrmals mit absol. Äther, dem etwas Aceton zugesetzt war, und darauf mit reinem absol. Äther. Die Kristalle wurden wieder durch Überleiten von Stickstoff auf der Fritte getrocknet.

Schwarze, etwas rotstichige kleine Kristalle. Beim Erhitzen im Schmelzpunktsapparat trat im Temperaturbereich von 105–110° Zersetzung unter teilweisem Schmelzen ein (bei vorherigem Aufheizen auf 90°), wobei sich Biphenyl an den kälteren Teilen des Röhrchens absetzte.

Die Substanz ist in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Pyridin, Acetonitril, Dimethylformamid und Tetrahydrofuran gut und mit intensiv blutroter Farbe löslich. Wasser, Alkohol, Benzol, Petroläther und Äther lösen dagegen nicht bzw. kaum.

Die roten Lösungen zersetzen sich an der Luft unter Abscheidung brauner Produkte. Beim Behandeln der schwarzen Kristalle mit einer Lösung von Jod in Pyridin wird unter heftigen Zersetzungserscheinungen CO in Freiheit gesetzt. Die Substanz ist relativ luftbeständig, doch nach mehrstündigem Aufbewahren an der Luft zeigt sich die Zersetzung an einer oberflächlichen Braunfärbung.

Zur Bestimmung von Chrom und Eisen wurde die in kleinen Stielkugeln unter Luftabschluß gewogene Substanz nach Lösen in Aceton mit 5 ccm konz. Ammoniak, dem einige Tropfen Perhydrol zugesetzt waren, zerstört. Nach Verkochen des Ammoniaks und des Acetons wurde der aus Eisen- und Chromoxydhydrat bestehende Niederschlag in 10 ccm 2 *n* HCl gelöst und die grüne Lösung noch einige Zeit erwärmt, um das Biphenyl mit den Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Durch dreimaliges Wiederholen des alkalischen Einlaufs wurden Eisen und Chrom getrennt.

Das Eisen wurde nach Lösen des Eisenhydroxyniederschlags in Salzsäure oxydimetrisch nach REINHARDT-ZIMMERMANN, das Chrom jodometrisch bestimmt.

$[(C_6H_5C_6H_5)_2Cr]_2Fe_4(CO)_{13}$ (1308.3)

Ber. Cr 7.96	Fe 17.08	C 55.48	H 3.05
Gef. Cr 7.48, 7.52, 7.75	Fe 17.67, 17.63, 17.00	C 55.58, 55.87, 57.95	H 3.84, 3.38, 3.57

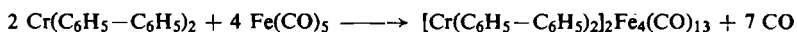
Der CO-Gehalt wurde gasvolumetrisch bestimmt, indem die Substanz mit einer Lösung von Jod in Pyridin zerstört und das in Freiheit gesetzte Kohlenmonoxyd in einer Gasbürette über Kalilauge aufgefangen wurde (vgl. P. KLEINERT⁸⁾).

Zur Kontrolle wurde das bei der Zersetzung aufgefangene Kohlenmonoxyd in eine zweite Bürette übergeführt, welche mit einer 30-proz. Na_2SO_4 -Lösung, die noch 5% H_2SO_4 enthielt und damit einen definierten Dampfdruck besaß, als Sperrflüssigkeit beschickt war. Von hier aus spülte man das Gas in eine Kupferpipette, welche eine ammoniakalische Kupfer(I)-chloridlösung enthielt. Nach erfolgter Absorption wurde das Restgas zurückgemessen und so das wahre CO-Volumen bestimmt.

Ber. CO 27.85% Gef. CO 26.27, 27.12%

Bestimmung der bei der Umsetzung von Bisbiphenylchrom mit Eisenpentacarbonyl entbundenen CO-Menge

Zur Ermittlung der nach der Gleichung



abgegebenen CO-Menge wurde Bisbiphenylchrom aus einem kleinen Abfüllröhrchen unter CO_2 in ein 100 ccm fassendes Dreihalsgefäß eingeklopft und die Einwaage durch Rückwägen bestimmt. Das Dreihalsgefäß war mit einem Einleitungsrohr versehen, das über einen Zweigehehn mit einem CO_2 -Kipp besonderer Bauart¹¹⁾ und einer Vakuumpumpe in Verbindung stand und so wechselweise mit CO_2 gefüllt und evakuiert werden konnte. Der aufgesetzte Dimroth-Kühler stand über ein Ableitungsrohr mit mehreren Kühlfallen mit einer 50-proz. Kalilauge enthaltenden Gasbürette in Verbindung. Nachdem das eingewogene Bisbiphenylchrom mit 20 ccm reinem CO_2 -gesättigtem Benzol und mit 10 g im CO_2 -Strom destilliertem Eisenpentacarbonyl versetzt worden war, erhitze man das Reaktionsgefäß unter Lichtaustschluß auf 80–90°, wobei gleichzeitig ein schwacher CO_2 -Strom durch die Apparatur geleitet wurde.

Um die Mitführung von Benzol und Eisenpentacarbonyl durch den CO_2 -Strom zu vermeiden, wurden diese in den Kühlfällen mittels einer Mischung von Trockeneis und Methanol ausgefroren. Vor dem Einbringen der Substanz wurde die Apparatur durch mehrmaliges Füllen mit CO_2 entlüftet und längere Zeit damit ausgespült. Zur Kontrolle wurden die entstehenden CO-Mengen in einer Kupferpipette absorbiert und so nach Abzug des Restgasanteiles das eigentliche Volumen bestimmt.

Einwaage	B Torr	b Torr	t°C	V_t ccm	V_0 ccm	theoret.	f
0.2340 g	748	18	23	60.2	53.2	50.8	+2.4
0.2490 g	745	18.6	24.5	58.8	51.4	54.25	–2.8
0.1570 g	748	15.5	21.0	42.2	37.7	34.00	+3.7
0.2240 g	741.5	15.2	20.5	58.2	51.7	48.8	+2.9
0.2600 g	747	15.2	20.5	63.8	57.2	56.6	+0.6

Die Werte liegen im allgemeinen etwas zu hoch, was wohl auf eine geringfügige Zersetzung des überschüssigen Eisenpentacarbonyls zurückzuführen ist. Die Reaktion war meist nach 4 Stdn. beendet.

Die Dampfdruckwerte für die als Sperrflüssigkeit verwendete $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung wurden dem Taschenbuch für Chemiker von D'ANS-LAX entnommen.

IV. *Umsetzung des Bisbiphenylchrom-tridecacarbonyltetraferats mit Kalignost bzw. Tetraäthylammoniumjodid*: 2.4 g (0.0018 Mol) Bisbiphenylchrom(I)-tridecacarbonyltetraferat wurden nach dem Lösen in 20 ccm entlüftetem Aceton mit einer Lösung von 1.25 g (0.0018

¹¹⁾ FR. HEIN, Angew. Chem. 40, 864 [1927]; C. WEYGAND, Organ. Experimentierkunst, S. 128, J. A. Barth Verlag, Leipzig 1938.

Mol) Kalignost in 20 ccm ausgekochtem und stickstoffgesättigtem Wasser unter ständigem Schütteln versetzt. Hierbei fiel sofort kristallisierendes Bisbiphenylchrom(I)-tetraphenylborat aus, das nach einigem Stehenlassen über eine G 3-Fritte abgesaugt wurde. Nach mehrmaligem Waschen mit dest. Wasser kristallisierte man aus Aceton um. Hierzu wurde der gelbe Niederschlag mit Aceton von der Fritte gelöst und die klare Lösung langsam mit Wasser versetzt, wobei das *Bisbiphenylchrom-tetraphenylborat* in prächtigen Kristallen ausfiel. Nach dem Abfiltrieren wurde es über CaCl_2 im Exsikkator getrocknet und danach analysiert.

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CrB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ (679.7) Ber. Cr 7.66 C 84.95 H 5.89
Gef. Cr 7.55, 7.62, 7.72 C 85.40 H 5.95

Zu dem intensiv violetten Filtrat ließ man in kleinen Anteilen unter gutem Schütteln eine Lösung von 1.5 g Tetraäthylammoniumjodid in 10 ccm entlüftetem Wasser zutropfen, wobei sofort ein tiefvioletter, voluminöser Niederschlag ausfiel, der nach einiger Zeit zu Boden sank. Nach beendeter Zugabe filtrierte man den Niederschlag unter Stickstoff über eine G 3-Fritte ab, wusch mehrmals mit entlüftetem Wasser, um überschüssiges Tetraäthylammoniumjodid zu entfernen, und verdrängte darauf das Wasser mit entlüftetem absol. Äthanol. Nach dem Waschen mit Äther und Trockensaugen im Stickstoffstrom besaß der Niederschlag eine grau-violette Farbe. Zur Umkristallisation löste man in 10 ccm stickstoffgesättigtem, trockenem Aceton unter Stickstoff und destillierte in diese Lösung aus einer Ketylierungsapparatur langsam absol., stickstoffgesättigten Äther. Das hierbei zunächst in voluminöser Form ausfallende *Bistetraäthylammonium-tridecacarbonyltetraferat* kristallisierte bald in kleinen, schwarzen Kristallen. Nachdem man zur Vervollständigung der Kristallisation noch einige Zeit im Eis-schrank gekühlt hatte, saugte man die Kristalle von der noch immer violettroten Mutterlauge ab und wusch mehrmals mit absol. stickstoffgesättigtem Äther. Man trocknete auf der Fritte durch Überleiten von Stickstoff, Ausb. 0.78 g, entspr. 50.4% d. Th.

Dunkelbraunviolette, mikrokristalline Kristalle, die relativ luftbeständig sind, unlöslich in Benzol, Äthanol, Petroläther und Wasser. Sehr gut löslich in Aceton. Zur Analyse trocknete man die Substanz in einer Stickstoffatmosphäre über CaCl_2 . Die Einwaage wurde in Aceton gelöst und die tiefviolette Lösung mit 5 ccm konz. Ammoniak, dem etwas Perhydrol beige-fügt war, zersetzt. Nach Verkochen des Acetons und des Ammoniaks wurde das ausgefällte Eisenoxydhydrat in 10 ccm 2 n HCl gelöst und nach REINHARDT-ZIMMERMANN titriert.

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}$ (848.1)

Ber. Fe 26.38 N 3.30 C 41.06 H 4.72
Gef. Fe 26.86, 26.45, 26.55 N 3.01, 3.50 C 40.95, 40.87 H 5.08, 4.91

V. Umsetzung von Bisbiphenylchrom mit Eisenpentacarbonyl in verschiedenen Lösungsmitteln

1. in Benzol: 1 g Bisbiphenylchrom, gelöst in 20 ccm reinem absol. Benzol und 10 g Eisen-pentacarbonyl, erhitzte man am Rückflußkühler 5 Stdn. zum Sieden. Das entstandene schwarze Bisbiphenylchrom(I)-tridecacarbonyltetraferat wurde abfiltriert und mit Äther ge-waschen. Ausb. an Rohprodukt 1.63 g, entspr. 94.6% d. Th.

Nach dem Umkristallisieren zeigte die schwarze Substanz die gleichen Eigenschaften wie das vorher gewonnene Produkt. Es sei bemerkt, daß die Reaktion in Benzol nur bei langem Kochen vollständig verläuft. Erhitzt man nicht zum Sieden oder nicht lange genug, so erfolgt die Umsetzung nur unvollständig. Auch Eisenpentacarbonyl mit Bisbiphenylchrom allein reagiert bei tiefen Temperaturen zu langsam und bei zu kurzer Erhitzungsdauer unvollständig. Bei Raumtemperatur reagieren Bisbiphenylchrom und Eisenpentacarbonyl überhaupt nicht miteinander.

2. in Decalin: 1.2 g Bisbiphenylchrom, 20 ccm absol. Decalin und 10 g Eisenpentacarbonyl erhitzte man am Rückflußkühler auf 130–140°. Auch hier bildete sich das Bisbiphenyl-

chrom(I)-tridecacarbonyltetraerrat in Form schwarzer, kristalliner Krusten. Man saugte unter Stickstoff ab, wusch mehrmals mit Äther und trocknete durch Überleiten von Stickstoff auf der Fritte. Rohprodukt 1.9 g, entspr. 92.1 % d. Th.

Nach dem Umkristallisieren konnte dieses Produkt ebenfalls als Bisbiphenylchrom(I)-tridecacarbonyltetraerrat identifiziert werden.

GÜNTER DOMSCHKE UND HANS FÜRST

Über substituierte 5-Hydroxy-indole, I

N-Substituierte

1-Benzyl-2-methyl-3-aminomethyl-5-methoxy-indole und verwandte Verbindungen

Aus dem Institut für Organisch-Technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

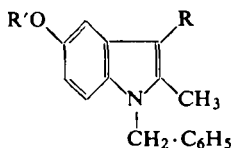
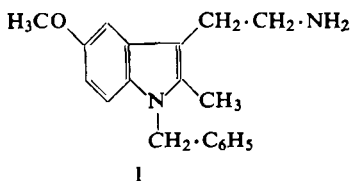
(Eingegangen am 6. Mai 1960)

Ausgehend vom 1-Benzyl-2-methyl-3-carbäthoxy-5-hydroxy-indol, wurden über das 1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indol-carbonsäure-(3)-chlorid eine Reihe der entsprechenden N-substituierten Carbonsäure-(3)-amide sowie zwei basische Ester synthetisiert. Die Carbonsäureamide wurden mit LiAlH_4 zu den entsprechenden substituierten Aminen reduziert.

Der bisher wirksamste synthetische Serotoninantagonist ist das von E. SHAW¹⁾ dargestellte 1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-tryptamin (BAS) (I). Ähnliche Eigenschaften lassen sich bei verschiedenen BAS-Analogen erwarten.

Aus diesem Grunde wurde zunächst eine Reihe substituierter 1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indol-carbonsäure-(3)-amide dargestellt. Als Ausgangssubstanz diente die 1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indol-carbonsäure-(3) (IV).

Wie bereits mitgeteilt²⁾, stellt man deren Vorprodukt, den Ester II, nach NENITZESCU^{3,4)} aus Chinon und β -Benzylamino-crotonsäure-äthylester dar, wobei man das



- II: $\text{R} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{H}$
 III: $\text{R} = \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}' = \text{CH}_3$
 IV: $\text{R} = \text{CO}_2\text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$
 V: $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$
 VI: $\text{R} = \text{COCl}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **77**, 4319 [1955].

²⁾ G. DOMSCHKE und H. FÜRST, Chem. Ber. **92**, 3244 [1959].

³⁾ C. D. NENITZESCU, Bul. Soc. Chim. România **11**, 37 [1929].

⁴⁾ A. N. GRINEW, N. K. KULBOWSKAJA und A. P. TEREŤEW, J. allg. Chem. (russ.) **25**, 1355 [1955]; C. **1957**, 11004.