

abdestilliert unter Zugabe von neuem Wasser bis zu 40 cm³ Destillat. Dieses Destillat wurde zur Carbonylbestimmung durch Oximierung benutzt.

Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin konnte ein Hydrazon isoliert werden, das bei 127° (aus Benzol) schmolz.

Mischschmp. mit dem Hydrazon des Acetons 127—128°.

Acetonbest.: Ber. 1,16 g Aceton, gef. 0,33 g, 29%.

Versuch 14

1,59 g *N*-Dimethyl- α -aminocapronsäure und 1,78 g NBrS in 30 cm³ Wasser wurden bei 30° so lange stehen gelassen, bis die festen Teile gelöst waren und die braune Farbe verschwunden war. Die Reaktion verlief unter Gasentwicklung. Aus dieser Lösung wurde mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ein Hydrazon isoliert, das bei 96—98° schmolz und als Hydrazon des Valeraldehyds erkannt wurde.

Der Gehalt an Aldehyd wurde durch Oximierung bestimmt (die Reaktionslösung wurde direkt verwendet).

Pental ber. 0,86 g, gef. 0,21 g, 25%.

Ein weiterer Ansatz wurde nach der Reaktion in der Weise destilliert, daß in 30 cm³ vorgelegte, gesättigte Pikrinsäurelösung destilliert wurde bis zu 30 cm³ Destillat unter Ergänzung des Wassers im Destillationskolben. Es bildeten sich in der Vorlage Kristalle, die bei 158° bis 159° schmolzen und mit dem Pikrat des Dimethylamins keine Schmelzpunktdepression ergaben.

Versuch 15

0,33 g *N*-Dimethyl- α -aminoisobuttersäure, 0,45 g NBrS und 25 cm³ Wasser wurden 3 Stdn. bei 25° belassen. Es war kaum Gasentwicklung zu bemerken. Mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin konnte keine Carbonylverbindung nachgewiesen werden.

Versuch 16

1,19 g Silbersalz der *N*-Dimethyl- α -aminoisobuttersäure wurden mit 0,89 g NBrS in 25 cm³ Essigester 3 Stdn. am Rückfluß am Intensivkühler erhitzt. Es wurden 0,8 g AgBr zurückgewonnen. Die Lösung ergab mit Dinitrophenylhydraziniumhydrochloridlösung eine schwache Trübung, ohne daß Kristallabscheidung eintrat. Bei der Bestimmung von evtl. entstandenem Aceton durch Oximierung wurden nur ~5% Aceton gefunden.

Versuch 17

11,2 g Silbercapronat wurden mit 9,5 g NBrS in a) 100 cm³ CCl₄, b) 100 cm³ Dioxan, c) 100 cm³ Essigester je 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Bei keinem der drei Versuche war merkliche Bildung von AgBr eingetreten. Das eingesetzte Silbersalz wurde fast quantitativ zurückgewonnen, ebenso der größte Teil des NBrS, was auf die Dauer aber bekanntlich mit Lösungsmitteln wie Dioxan und Essigester zu reagieren vermag.

Versuch 18

11,2 g Silbercapronat wurden mit 9,5 g NBrS in 100 cm³ Wasser 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde vom gebildeten AgBr, nicht umgesetzten Ag-Salz und NBrS abgesaugt (16,5 g). Die flüchtigen Teile des Reaktionsgemisches wurden im Vakuum bei 18 mm Hg destilliert. Es blieb ein Rückstand von 1,1 g zurück, der aus Alkohol umkristallisiert wurde, bei 124° bis 125° schmolz und mit Succinimid keine Depression zeigte. Das Destillat wurde mit 20% HCl angesäuert, mit NaCl gesättigt und ausgeäthert. Der Äther wurde getrocknet und destilliert. Nach Verdampfen des Äthers ging bei Sdp. 200—205° Capronsäure über. Pentylbromid war nicht nachzuweisen.

Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-wasserstoff

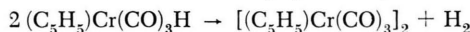
Von E. O. FISCHER und W. HAFNER

Aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **10 b**, 140—143 [1955]; eingegangen am 28. Dezember 1954)

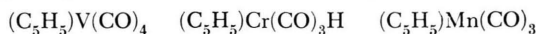
Bei der Einwirkung von CO unter Druck auf Cr(C₅H₅)₂ entsteht je nach Steigerung der Temperaturbedingungen zunächst schwarzbraunes, paramagnetisches, salzartig gebautes [(C₅H₅)Cr(CO)₃]^(δ-)[(C₅H₅)₂Cr]^(δ+), dann blaugrünes, diamagnetisches [(C₅H₅)Cr(CO)₃]₂ oder schließlich reines Cr(CO)₆. Ein primärer Reaktionsgang über (C₅H₅)Cr(CO)₃-Radikale² ist anzunehmen.

Setzt man der Druckreaktion H₂ zu, so läßt sich ein leicht flüchtiger, gelber, diamagnetischer Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-wasserstoff (C₅H₅)Cr(CO)₃H erhalten, der zum Zerfall nach



neigt. Sein Säurecharakter ergibt sich aus der Löslichkeit in wässrigen Alkalien, das darin vorliegende gelbe [(C₅H₅)Cr(CO)₃]⁻-Anion kann als gelbes [(C₅H₅)Cr(CO)₃]₂Hg oder violett-braunes [(C₅H₅)₂Co][[(C₅H₅)Cr(CO)₃]] ausgefällt werden.

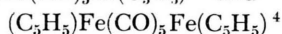
Als Durchdringungskomplex reiht sich die Verbindung folgerichtig der Reihe



ein. Ein homologer Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-wasserstoff (C₅H₅)Mo(CO)₃H sowie Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-wasserstoff (C₅H₅)W(CO)₃H lassen sich ihr bereits an die Seite stellen.

In unseren letzten Mitteilungen^{1,2} konnten wir über die Darstellung diamagnetischer, leicht flüchtiger, monomerer Cyclopentadienylmetallcarbonyle der Zusammensetzung $(C_5H_5)V(CO)_4$, $(C_5H_5)Mn(CO)_3$, $(C_5H_5)Co(CO)_2$ berichten. Es wurde dabei bereits auf deren offensichtlich zugrunde liegendes Aufbauprinzip hingewiesen. Nur Übergangselemente ungerader Ordnungszahl vermögen sie zu bilden. Alle Verbindungen stellen nach unserer Auffassung typische Durchdringungskomplexe dar, in welchen die zentralen Metalle jeweils unter Einbeziehung der gesamten 6π -Elektronen des aromatisierten Cyclopentadienylringes sowie der einsamen Elektronenpaare der CO-Moleküle Kryptonkonfiguration erreichen. Dieser Vorstellung entspricht auch die Verminderung der Ligandenzahl um jeweils ein CO-Molekül, wenn die Ordnungszahl des Übergangselementes sich um zwei erhöht.

Es wurden im Sinne dieser von uns seit Beginn der eigenen Arbeiten postulierten Auffassung bezüglich der Bindungswechselwirkung zwischen Fünfring und Übergangsmetallen nun Untersuchungen begonnen, ob auch bei Cyclopentadienylmetallcarbonylen mit solchen gerader Ordnungszahl, für welche von Wilkinson und Mitarbb. Formeln von $(C_5H_5)Mo(CO)_5$, $(C_5H_5)W(CO)_6$ sowie $(C_5H_5)Cr(CO)_5$ und



berichtet worden waren, ein ähnlich klares Bildungsgesetz vorliegen könnte.

Das bei uns seit längerer Zeit ebenfalls in Untersuchung stehende Cyclopentadienylmetallcarbonyl des Chroms⁵ bildete hierfür den Ausgangspunkt. Es zeigte sich zunächst, daß die blaugrüne, feinkristalline Verbindung, welche wir aus $Cr(C_5H_5)_2$ durch Druckreaktion mit 100 Atm. CO bei 150°–170° und anschließende, wiederholte Sublimation bei 90°–100° rein erhalten konnten, ein CO-Molekül mehr enthält und damit der Formel $(C_5H_5)_3Cr(CO)_6$ entspricht.



Die Verbindung ist entsprechend einer molaren Suszeptibilität von $\chi_{Mol}^{294^\circ K} = -197 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ diamagnetisch. Mit unpolaren organischen Solventien

¹ E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforschg. **9b**, 503 [1954].

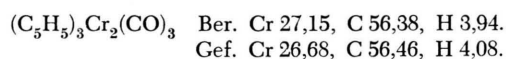
² E. O. Fischer u. R. Jira, *ibid.* **9b**, 618 [1954].

³ G. Wilkinson, J. Amer. chem. Soc. **76**, 209 [1954].

⁴ F. A. Cotton u. G. Wilkinson, Z. Naturforschg. **9b**, 453 [1954].

wie Benzol bildet sie tiefgrüne, mit Alkohol gelblichgrüne, an Luft jeweils sehr rasch unter Ausflockung sich weiter verändernde Lösungen. Der wenig scharfe, von gleichzeitiger Zersetzung begleitete Schmelzpunkt liegt bei 163–168° C.

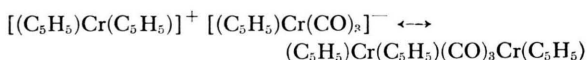
Werden die Temperaturbedingungen der Druckreaktion auf 100°–110° gemäßigt, so entsteht statt dessen vornehmlich ein schwarzbraunes, gleichfalls kristallines Produkt, welches jedoch im Hochvakuum erst ab 130° sublimiert. Damit ist eine Trennung sowohl der beiden Verbindungen selbst wie auch eine solche von je nach den Bedingungen häufig noch mit vorliegendem $Cr(C_5H_5)_2$ oder $Cr(CO)_6$ gegeben. Die Analyse der Substanz bewies die Zusammensetzung $(C_5H_5)_3Cr_2(CO)_3$.



Tri-cyclopentadienyl-di-chrom-tricarbonyl ist im Gegensatz zur vorhergehenden Verbindung praktisch unlöslich in unpolaren organischen Solventien wie Benzol oder Hexan. Es löst sich jedoch gut in einigen polaren Charakteren, wie z. B. Nitrobenzol oder Dimethylformamid. Hierbei tritt Leitfähigkeit auf. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 190° bis 193° C.

Eine magnetische Untersuchung ergab Paramagnetismus. Entsprechend molaren Suszeptibilitäten von $\chi_{Mol}^{285^\circ K} = +6 \cdot 900 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ bzw. $\chi_{Mol}^{90^\circ K} = +21 \cdot 700 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ beträgt das effektive magnetische Moment 3,97 B.M., so daß 3 ungepaarte Elektronen anzunehmen sind.

Nach unserer Auffassung liegt in dieser Verbindung, welche einen bisher noch nicht bekannt gewesenen Typ eines Cyclopentadienylmetallcarbonyls mit 3 Cyclopentadienylringen, 2 Metallatomen sowie CO-Liganden darstellt, im Sinne der Grenzstrukturen



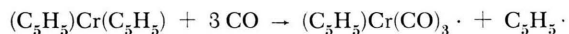
ein weitgehender Übergang zu einem salzartig aufgebauten Molekül vor. Damit erscheinen sowohl die Sublimierbarkeit wie auch das Auftreten von Leitfähigkeit und die Löslichkeitsverhältnisse am ehesten erklärlich. Im Sinne der rein salzartigen Grenzstruktur käme hier dem Anion Kryptonkonfiguration zu, während das Kation ebenfalls unter Einbeziehung der gesamten Ring- π -elektronen 3 ungepaarte Elek-

⁵ G. M. Schwab, E. O. Fischer u. J. Voigtländer, Naturwissenschaften **41**, 228 [1954].

⁶ E. O. Fischer u. W. Hafner, Z. Naturforschg. **8b**, 444 [1954] sowie l. c.¹ u. G. Wilkinson, l. c.³.

tronen aufweisen würde. Damit läßt sich der magnetische Befund zwanglos deuten.

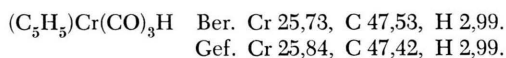
Zusammensetzung und Eigenschaften dieser beiden Cyclopentadienylmetallcarbonyle gaben nun zugleich erstmals einen tieferen Einblick in den Reaktionsablauf der CO-Einwirkung auf $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Offensichtlich entstehen hier primär gemäß



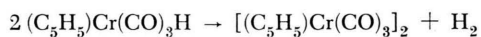
$(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -„Radikale“ mit Tendenz zur Anionisierung, welche bei milden Temperaturbedingungen vornehmlich mit noch unverändertem $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ zu $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)]^{(\delta+)} [(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)]^{(\delta-)}$ reagieren, während mit dem Ansteigen der Temperatur und damit zugleich auch der Radikalkonzentration diese unmittelbar zu $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ dimerisieren. Steigert man die Temperatur weiter auf etwa 250° , so tritt schließlich Substitution auch der restlichen (C_5H_5) -Liganden durch jeweils drei weitere CO-Moleküle ein, so daß zuletzt reines $\text{Cr}(\text{CO})_6$ resultiert, wie dies schon früher berichtet wurde¹.

Bei dieser Anschauung war nun zugleich der experimentell verlockende Gesichtspunkt gegeben, eine Absättigung der sich bildenden $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Radikale mittels Wasserstoffatomen zu versuchen, um damit zu Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-wasserstoff-Verbindungen zu gelangen.

Nach umfangreicheren Versuchen war es schließlich möglich, aus $\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ bei Einhaltung entsprechender Temperaturbedingungen mit CO und H_2 unter Druck ein goldgelbes, kristallines, sehr leicht flüchtiges Produkt zu erhalten. Seine Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3\text{H}$.

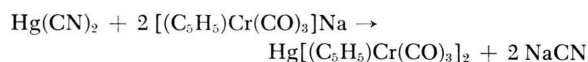


Cyclopentadienyl-chrom-tricarbonyl-wasserstoff ist an Luft rasch zersetzlich unter Dunkelfärbung. Auch bei Aufbewahrung unter N_2 zeigt sich langsame Farbvertiefung, die auf eine allmähliche Wasserstoffabspaltung zurückzuführen sein dürfte. Die in reinem Zustand gelbe Verbindung schmilzt bei 57° – 58°C . Zugleich erfolgt gemäß



Freisetzung von Wasserstoff, während die zunächst helle Schmelze unter Bildung der bereits zuvor beschriebenen Verbindung $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ rasch tief blaugrün wird. In organischen Lösungsmitteln löst sich der Cyclopentadienyl-carbonyl-wasserstoff bei O_2 -Ausschluß zu haltbaren gelben Lösungen.

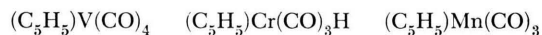
Der bei einer Auffassung als Durchdringungskomplex zu erwartende Säurecharakter der Verbindung zeigt sich durch Löslichkeit in wässrig-alkalischen Medien, in welchen ein nun weitgehend luftbeständiges $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ -Anion vorliegt, welches isoelektronisch mit dem schon früher beschriebenen, sehr stabilen $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Mn}(\text{CO})_3$ ² ist. Es ist charakteristischen Fällungsreaktionen zugänglich. So erhält man nach



gelbes, weitgehend luftbeständiges, in organischen Medien lösliches $\text{Hg}[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$, mit $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ fällt violettbraunes $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_3]$. Säuert man Lösungen des komplexen Anions z. B. mit Essigsäure an, so fällt die wenig lösliche, schwache Säure wieder aus.

Ihre magnetische Untersuchung ergab Diamagnetismus. Die molare Suszeptibilität wurde zu $\chi_{\text{Mol}}^{293^\circ\text{K}} = -150 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ gefunden.

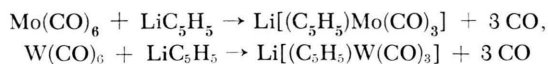
Damit stellt diese erste Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-wasserstoffsäure, welche sich folgerichtig in die Reihe



einordnet, nach unserer Auffassung gleichfalls einen typischen Durchdringungskomplex dar, der unter Einbeziehung der gesamten π -Elektronen des Fünfringes, der 3 einsamen Elektronenpaare der CO-Liganden sowie des Wasserstoffelektrons Kryptonkonfiguration erreicht.

Im Sinne einer Hypothese möchten wir außerdem vermuten, daß die bereits eingangs erwähnten Cyclopentadienylmetallcarbonyle mit Übergangselementen gerader Ordnungszahl ganz allgemein ihrer Zusammensetzung nach einer jeweiligen Dimerisierung der entsprechenden monomeren Radikale entsprechen könnten. Im Gang befindliche Versuche sollen zeigen, inwieweit diese Vorstellung berechtigt ist und auch hier noch die eigentlich zugrunde liegenden Cyclopentadienyl-metall-carbonyl-wasserstoffe darstellbar sein werden.

Eine erste weitere Bestätigung für deren Existenz wurde inzwischen bereits erhalten, da sich die gemäß den Umsetzungen



in Dioxan bzw. Dimethylformamid leicht erhältlichen Salze Cyclopentadienyl-molybdän-tricarbonyl-lithium

und Cyclopentadienyl-wolfram-tricarbonyl-lithium durch Ansäuern in die entsprechenden diamagnetischen, leicht flüchtigen, gelben Cyclopentadienylmetall-carbonyl-wasserstoffe $(C_5H_5)Mo(CO)_3H$ und $(C_5H_5)W(CO)_3H$ überführen ließen.

Wenn auch eine gesicherte Aussage über den Sitz des aciden Wasserstoffatoms im Molekül im Fall der vorerwähnten Verbindungen weit verfrüht wäre und hierfür auch Möglichkeiten einer Auflagerung auf den Cyclopentadienylring oder unmittelbare Anlage an das Metall als denkbar erscheinen, so liegt doch die Auffassung sehr nahe, daß ähnliche Verhältnisse vorliegen wie in den von Hieber entdeckten Carbonylwasserstoffen, wie z. B. $Co(CO)_4H$ ⁷. Dem entspräche eine Bindung des Wasserstoffs an Kohlenmonoxydsauerstoff. Auch die zuvor erwähnte

⁷ W. Hieber, F. Mühlbauer u. E. A. Ehmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1090 [1932]; W. Hieber, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 158 [1934].

Dimerisierung der Radikale, welche wir für geradzählige Übergangselemente allgemein vermuten, läßt sich dann der Reaktion



völlig an die Seite stellen.

Es sei abschließend in diesem Zusammenhang noch auf eine charakteristische Gesetzmäßigkeit hingewiesen. Während im Falle der reinen Metallcarbonyle die monomeren Verbindungen bei geradzähligen Übergangselementen auftreten, hingegen die ungeraden dimere Carbonyle ergeben, sind im Falle der Cyclopentadienylmetallcarbonyle die Verhältnisse eben umgekehrt.

Wir danken an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. W. Hieber für die stete Unterstützung unserer Arbeiten mit den Mitteln des Instituts. Herr cand. phys. W. Leipfinger, Physikalisches Institut der T.H. München, führte freundlicherweise die magnetischen Messungen durch.

Vergleich der blutgerinnungs-hemmenden und hyaluronidase-hemmenden Wirkung von Xylan-Schwefelsäureestern und Heparin¹

VON E. HUSEMANN und B. PFANNEMÜLLER

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. und dem Staatlichen Forschungsinstitut für makromolekulare Chemie

(Z. Naturforschg. **10 b**, 143—150 [1955]; eingegangen am 26. November 1954)

An drei Reihen von Xylan-Schwefelsäureestern verschiedenen Durchschnitts-Polymerisationsgrades und verschiedenen Schwefelgehaltes wurde der Einfluß von Kettenlänge und Substitutionsgrad auf die Wirksamkeit gegenüber Thrombin und Hyaluronidase untersucht.

Beide Systeme sind von den genannten Faktoren abhängig, jedoch in verschiedenem Ausmaß. Die Thrombin-Hemmung reagiert wesentlich empfindlicher. Die Wirksamkeit der Präparate fällt zwischen 10% und 12% steil ab und hört unterhalb eines Schwefelgehaltes von 10% nahezu auf. Die Abnahme der Hyaluronidase-Hemmung mit dem Schwefelgehalt verläuft langsamer, und auch unter 10% Schwefel bleibt noch eine nennenswerte Hemmung bestehen. In beiden Systemen verläuft die Abhängigkeit von der Kettenlänge gleichsinnig. Ein mittlerer *DP* von etwa 80 wirkt (in beiden Fällen) optimal. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen beiden Fermenthemmungen besteht nicht, doch lassen sich innerhalb einer Reihe gleicher Substanzen qualitativ Vergleiche anstellen.

Heparin erweist sich als spezifisch für die Blutgerinnung. Es hemmt Thrombin weit stärker als ein Xylanester gleichen Substitutionsgrades und gleicher Kettenlänge, Hyaluronidase dagegen wesentlich schwächer.

Unter den biochemischen Reaktionen von Heparin und heparin-ähnlichen Polysaccharid-schwefelsäureestern steht die Blutgerinnungshemmung im Vordergrund. Die Wirkung der Substanzen beruht vorwiegend auf einer Hemmung des Thrombin-

fermentes. McLean² machte die Beobachtung, daß auch die Spaltung der Hyaluronsäure durch Hyaluronidase von Heparin gehemmt wird. Seine Feststellung wurde später von anderen Autoren bestätigt^{3, 4}. Es ergab sich ferner, daß andere sulfu-

¹ 420. Mitt. über makromol. Verbindungen.

² D. McLean u. C. W. Hale, Biochem. J. **35**, 159 [1941]; D. McLean, J. Pathol. Bacteriol. **54**, 284 [1942].

³ H. E. Alburn, Fed. Proc. S. 1949.

⁴ G. J. M. Swyer, Biochem. J. **42**, 32 [1948].