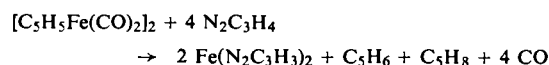


Eisen-Derivate von fünfgliedrigen Kohlenstoff-Stickstoff-Heterocyclen

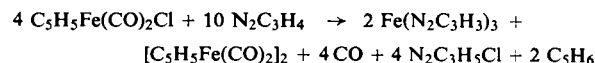
Von F. Seel und V. Sperber^[*]

Herrn Professor B. Eistert zum 65. Geburtstag gewidmet

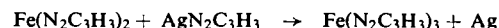
Es gelang uns, durch Umsetzung von Pyrazol (1), Imidazol (2) und 1,2,4-Triazol (3) mit Penta- oder Tetracarbonyl-eisen, Quecksilber-tetracarbonylferrat(II), Ferrocen oder Dicarboxylcyclopentadienyleisen mit oder ohne Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Mesitylen) die nahezu farblosen Eisen(II)-Derivate dieser Stickstoffheterocyclen, nämlich $\text{Fe}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2$ aus (1), $\text{Fe}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2 \cdot 0,5 \text{ N}_2\text{C}_3\text{H}_4$ aus (2) und $\text{Fe}(\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2)_2$ aus (3) zu erhalten. Im Falle des Imidazols gelingt die Synthese bereits mit Eisenpulver. Bei der Umsetzung von Dicarboxylcyclopentadienyleisen sind Cyclopentadien und Cyclopenten Nebenprodukte:



Das tief braunrote Eisen(III)-Derivat $\text{Fe}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_3$ entsteht beim Umsetzen von Dicarboxylcyclopentadienyleisen-chlorid mit (1) neben Dicarboxylcyclopentadienyleisen, welches durch Extraktion mit Toluol abgetrennt werden kann:



Mit mäßiger Ausbeute erhält man das Eisen(III)-Derivat von (1) durch Reaktion von Eisen(III)-chlorid mit dem Kalium-Salz in flüssigem Ammoniak. Auch die Reaktion der Eisen(II)-Verbindungen mit den Silber-Salzen der Heterocyclen ergibt die Eisen(III)-Verbindungen:



Die Eisenverbindungen der fünfgliedrigen Kohlenstoff-Stickstoff-Heterocyclen (1), (2) und (3) sind offenbar keine Aza-Homologen des Ferrocens, sondern Koordinationspolymere. Als solche lösen sie sich in anderen Stoffen nur unter Zersetzung. Die Eisen(II)-Verbindungen sind sehr luftempfindlich, die Eisen(III)-Verbindungen nicht. Auf den Wechsel in der Art der chemischen Bindung deutet insbesondere die Tatsache, daß man den „Sandwich“-Komplex π -Cyclopentadienyl- π -pyrrolyleisen („Azaferrocen“)^[1] mit Cyclopentadien in Ferrocen umwandeln kann, nicht aber die Eisen(II)-Derivate der fünfgliedrigen Heterocyclen (1), (2) und (3) mit zwei und mehr Stickstoffatomen. Komplexe des Typs FeL_4J_2 [L = (1), (2)], die aus Tetracarbonyleisen(II)-jodid erhalten wurden, weisen darauf hin, daß die Koordinationszahl des Metallatoms in den Eisen(II)-Derivaten von (1) und (2) ebenso wie in den Poly-(1-pyrazolyl)eisen(II)-boraten^[2] vier ist.

Auffallend stark weicht das Verhalten des Pyrrols von der Reaktionsweise der Heterocyclen mit zwei und mehr Stickstoffatomen ab. Es bildet ebenso wie sein N-Methyl-derivat mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ Koordinationsverbindungen des Typs FeL_2J_2 (L = $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{NCH}_3$). Die Synthese des immer noch unbekannten Dipyrrolyleisen(II) ist offenbar deshalb so schwierig, weil es – wenn überhaupt – nur als unbeständiger „Sandwich“-Komplex („Diazaferrocen“), nicht aber als stabileres Koordinationspolymeres existenzfähig ist. Im Hinblick auf die Stabilität der Koordinationspolymeren $\{\text{Fe}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_4)_{4/2}\}_n$ ist es verständlich, daß die einzige bis jetzt isolierte Pyrrol-Eisen-Verbindung $[\text{Fe}(\text{NC}_4\text{H}_4)_4]\text{K}_2$ ist^[3].

Durch Umsetzen von Dicarboxylcyclopentadienyleisen-chlorid mit den Kalium-Salzen aller fünfgliedrigen Stickstoff-heterocyclen in flüssigem Ammoniak konnten Komplexverbindungen des Typs $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (L = NC_4H_4 , $\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3$, $\text{N}_3\text{C}_2\text{H}_2$) erhalten werden. Von diesen ließ sich jedoch nur das Pyrrol-derivat in den Doppelkegel-Komplex $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeNC}_4\text{H}_4$ umwandeln^[4].

Arbeitsvorschriften:

Zur Gewinnung des Eisen(II)-Derivates des Imidazols aus Ferrocen werden die beiden Ausgangssubstanzen im Gewichtsverhältnis 10:1 in einem hoch evakuierten Einschmelzrohr langsam auf 250 °C erwärmt. Im Temperaturbereich von 90 °C [Fp von (2)] bis 120 °C entsteht eine orangefarbige Lösung. Bei 180 °C beginnt die Umsetzung unter Aufhellung der Schmelze, und es scheidet sich ein gelber, kristalliner Niederschlag ab. Nach 3 Std. läßt man den Inhalt des Rohres erstarren und sublimiert im Verlauf mehrerer Stunden bei 70 °C im Vakuum das überschüssige Imidazol ab. Es verbleiben mit quantitativer Ausbeute bis 3 mm lange, nadelförmige, gelbbraune Kristalle von $\text{Fe}(\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_3)_2 \cdot 0,5 \text{ N}_2\text{C}_3\text{H}_4$.

Zur Darstellung des Eisen(III)-Derivates des Pyrazols aus Dicarboxylcyclopentadienyleisen-chlorid werden beide Stoffe im Gewichtsverhältnis 3:1 in einer gerade ausreichenden Menge Toluol gelöst und in einer Stickstoffatmosphäre unter Rückfluß gekocht. Bereits vor dem Sieden verfärbt sich die Lösung von Rot nach Rotbraun, und ein Niederschlag beginnt sich auszuscheiden. Nach zwei Stunden wird das Lösungsmittel abdestilliert und das verbliebene Gemisch unter Luftausschluß mit 50 ml Toluol pro Gramm Substanz extrahiert. Der braune Rückstand ist das gewünschte Produkt. Es wird an der Luft mit 0,05 N Salzsäure ausgewaschen.

Eingegangen am 29. September und 24. Oktober 1967 [Z 656]

[*] Prof. Dr. F. Seel und Dipl.-Chem. V. Sperber
Institut für Anorganische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] Vgl. K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi u. W. H. Stubbs, J. organomet. Chem. 1, 471 (1964); R. B. King u. M. B. Bisnette, Inorg. Chem. 3, 796 (1964).

[2] J. P. Jesson, S. Trofimenko u. D. R. Eaton, J. Amer. chem. Soc. 89, 3148 (1967).

[3] O. Schmitz-Dumont u. St. Pateras, Z. anorg. allg. Chem. 224, 63 (1935).

[4] Vgl. auch P. L. Pauson u. A. R. Qazi, J. organomet. Chem. 7, 321 (1967).

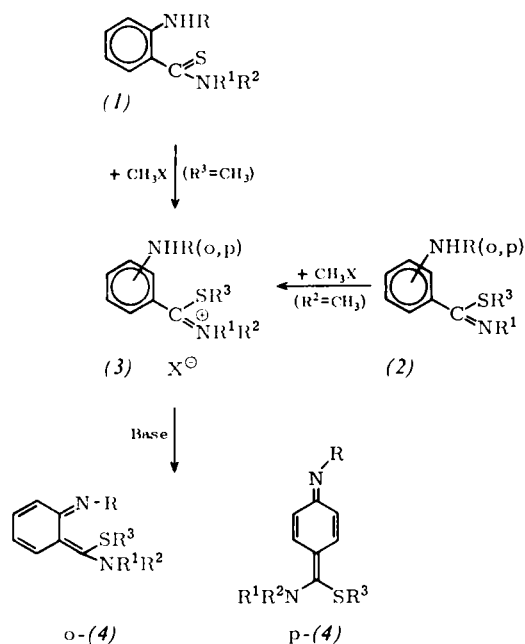
Chinonmethidimine

Von R. Gompper und H.-D. Lehmann^[*]

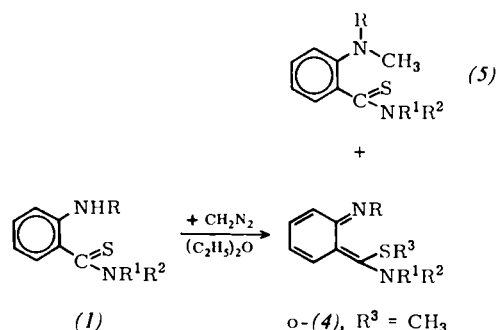
Chinonmethidimine lassen sich nicht analog dem bei der Herstellung von Chinonmethiden^[1] und Chinodimethanen^[2] bewährten Verfahren aus aromatischen Aminen und Carbonsäuren gewinnen. Zur Synthese dieser Verbindungen, die mit Ausnahme des stabilen N-Phenylamins des Fuchsons^[3] bislang nur als Zwischenstufen angenommen^[4] oder spektroskopisch nachgewiesen^[5] wurden, haben wir drei Methoden entwickelt; zwei davon sind im folgenden beschrieben.

1. N,N-Disubstituierte Thioanthranilsäureamide (1) und entsprechende S,N-disubstituierte o- und p-Aminothiobenzimidessäureester (2) (es wurden bis jetzt nur 2-[o(p)-Aminophenyl]benzthiazole verwendet) reagieren mit Methyljodid oder Methyltosylat (CH_3X) glatt zu den Salzen (3), aus denen mit Basen (z.B. Triäthylamin) HX unter Bildung der stabilen Chinonmethidimine (4) abgespalten werden kann.

Die Ausgangsstoffe (1) sind aus N-substituierten o- und p-Aminobenzoyl-chloriden oder Isatonsäureanhydriden über



2. Einwirkung von Diazomethan auf (1), $\text{R} = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, liefert ein Gemisch von *o*-(4) und (5). Die Verbindung *o*-(4), $\text{R} = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$, $\text{R}^1\text{R}^2\text{N} = \text{Morpholino}$, kristallisiert aus der ätherischen Lösung mit 76 % Ausbeute und läßt sich auf diese Weise leicht von (5) (22 %) abtrennen. Die Ausbeute an *o*-(4) hängt bei diesem Verfahren stark von R^1



und R^2 ab. Aus dem Pyrrolidid, $\text{R}^1 + \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_4-$, entstehen nur noch 49 %, aus dem Piperidid, $\text{R}^1 + \text{R}^2 = -(\text{CH}_2)_5-$, 29 % *o*-(4), und aus dem Dimethylamid, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, wird kein *o*-(4) mehr gebildet.

Verb.	R	R ¹	R ²	R ³	Fp (°C)	λ _{max} [a] (mμ)	log ε	Ausb. (%)
<i>o</i> -(4)	SO ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	CH ₃	172	377 [b]	—	90
	SO ₂ C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		CH ₃	156	421	3,94	76 (91)
	SO ₂ C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₄ —		CH ₃	173	—	—	49
	SO ₂ C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₅ —		CH ₃	185	—	—	29
	SO ₂ C ₆ H ₅	CH ₃		<i>o</i> -C ₆ H ₄	249	467	3,53	56
	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ - <i>p</i>	CH ₃		<i>o</i> -C ₆ H ₄	237	470	3 68	60
	SO ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	CH ₃		<i>o</i> -C ₆ H ₄	247	464	3 63	83
	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,4	CH ₃		<i>o</i> -C ₆ H ₄	180 [c]	570	—	—
	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ -2,4,6	CH ₃		<i>o</i> -C ₆ H ₄	225 [c]	452	4,3	100
<i>p</i> -(4)	SO ₂ C ₆ H ₅	CH ₃		<i>o</i> -C ₆ H ₄	225	475	4,76	74
	SO ₂ C ₆ H ₄ Cl- <i>p</i>	CH ₃		<i>o</i> -C ₆ H ₄	237	474	4,5	65
	C ₆ H ₃ (NO ₂) ₂ -2,4	CH ₃		<i>o</i> -C ₆ H ₄	—	565 [b]	—	—
	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ -2,4,6	CH ₃		<i>o</i> -C ₆ H ₄	200 [c]	565	—	100

[a] In Chloroform. — [b] In Acetonitril. — [c] Unter Zersetzung.

die Amide, die mit P₂S₅ behandelt werden, zugänglich. Die Verbindungen (2), $\text{R}^1 + \text{R}^3 = \text{o}-\text{C}_6\text{H}_4$, kann man aus den genannten Säurederivaten und *o*-Aminothiophenol herstellen.

Herstellung von *N*-Benzolsulfonyl-thioanthranilsäure-dialkylamiden (1), $\text{R} = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl}$:

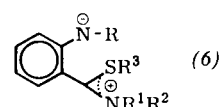
Die kräftig gerührte Suspension von 0,1 mol *N*-Benzolsulfonylanthranilsäure-dialkylamid und 22,2 g P₄S₁₀ in 150 ml CS₂ wird 2 Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des CS₂ gibt man 200 ml Chloroform und danach allmählich Sodalösung zu. Die abgetrennte Chloroformphase wird mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein gelbes Öl, das nach Anreiben mit etwas Aceton kristallisiert.

Herstellung von *N,N*-Dialkyl-*N*-(*o*-benzolsulfonylaminophenyl- α -methylthiobenzyliden)ammonium-jodiden (3), $\text{R} = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alkyl}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3$:

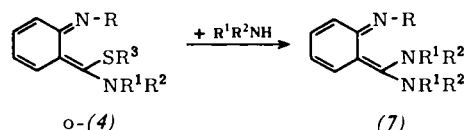
0,1 mol (1) wird mit 0,15 mol Methyljodid in 100 ml Aceton 15 min unter Rückfluß erhitzt. Schon in der Siedehitze fallen die Jodide analysenrein aus.

Herstellung von *N*-Benzolsulfonyl-7-dimethylamino-7-methylthio-*o*-chinonmethidimin (4), $\text{R} = \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{CH}_3$: 4,6 g (3) $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{CH}_3$ werden in 3 ml wasserfreiem Acetonitril suspendiert und mit 0,7 g Äthyl-diisopropylamin versetzt. Unter Gelbfärbung tritt Auflösung ein; nach Übersichten mit 1 ml Petroläther und Zugabe von Aceton bis zur Homogenität des Gemisches kristallisiert das hellgelbe *o*-Chinonmethidimin analysenrein aus.

Die in der Tabelle aufgeführten Chinonmethidimine sind unter Feuchtigkeitsausschluß unbegrenzt haltbar. Sie zeigen negative Solvatochromie, was auf eine relativ hohe Beteiligung der Grenzstruktur (6) am Grundzustand hindeutet.



Durch Umsetzung von *o*-(4), $\text{R}^3 = \text{CH}_3$, mit sek. Aminen gelangt man zu den *o*-Chinonmethidiminen (7).



Verb.	R	R ¹	R ²	Fp (°C)	λ _{max} (mμ)	log ε	Ausb. (%)
(7)	SO ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	231	353	3,35	96
	SO ₂ C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂ —		223	360	3,4	68
	SO ₂ C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₄ —		219	—	—	32
	SO ₂ C ₆ H ₅	—(CH ₂) ₅ —		192	355	3,53	—

Die NMR-Spektren von (7), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, sind temperaturabhängig: Bei -40°C in flüssigem SO₂ erscheint das Signal der NCH₃-Protonen als Dublett ($\tau = 2,28$ und $2,75$), bei 37°C als Singulett ($\tau = 2,48$). Auch im NMR-Spektrum

von *o*-(4), $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$ (fl. SO_2 , -40°C) ist das NCH_3 -Signal aufgespalten ($\tau = 2,77$ und $3,01$). — Die Verbindungen (4) und (7) zeigen im festen Zustand meist starke Fluoreszenz.

Bei der Einwirkung von K-tert.-Butylat auf *o*-(3), $R = \text{C}_6\text{H}_5$, in Dimethylformamid entsteht eine tiefblaue Lösung. Das offensichtlich gebildete *o*-Chinonmethidimin ließ sich nicht isolieren, jedoch durch die Cycloaddition von Phenylisocyanat und Phenylisothiocyanat nachweisen.

Eingegangen am 14. September und 11. November 1967 [Z 640]

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. H.-D. Lehmann
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

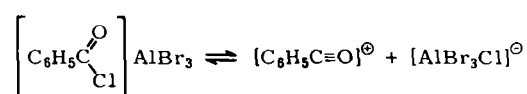
- [1] R. Gompper u. E. Kutter, Chem. Ber. 98, 1365 (1965).
[2] R. Gompper, E. Kutter u. H.-U. Wagner, Angew. Chem. 78, 545 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 517 (1966).
[3] A. Baeyer u. V. Villiger, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 597 (1904).
[4] H. Herlinger, Angew. Chem. 76, 437 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 378 (1964); G. Ege, Angew. Chem. 77, 723 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 699 (1965); R. K. Smalley u. H. Suschitzky, Tetrahedron Letters 1966, 3465; E. M. Burgess u. L. McCullagh, J. Amer. chem. Soc. 88, 1580 (1966).
[5] E. M. Burgess u. G. Milne, Tetrahedron Letters 1966, 93.

IR-Spektroskopischer Nachweis des Benzoylium-Kations

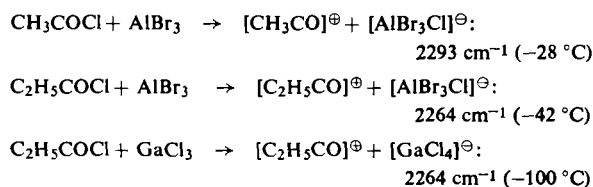
Von H.-H. Perkampus und W. Weiß[*]

In den letzten Jahren wurden mehrfach Komplexe zwischen Säurehalogeniden und Lewisäuren IR-spektroskopisch untersucht^[1-3,5], in denen eine neue Bande um 2300 cm^{-1} einem Oxocarbonium-Ion zugeordnet wurde. Wiederholt wurde versucht, eine entsprechende Bande für den Komplex Benzoylhalogenid/Lewisäure nachzuweisen^[2-4]. Ionische Komplexe erhielt man nur aus Benzoylfluorid und SbF_5 oder AsF_5 ^[3] und bei der Umsetzung von Methylbenzoylchloriden mit Lewisäuren^[2,5]. Greenwood und Wade^[6] hatten aus Leitfähigkeitsmessungen für den Komplex Benzoylchlorid/ GaCl_3 im flüssigen Zustand auf eine ionische Struktur $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+[\text{GaCl}_4]^-$ geschlossen, und Oulevey^[7] beschrieb eine Austauschreaktion mit radioaktivem Chlor zwischen AlCl_3 und Benzoylchlorid, aus der er ableitete, daß der Komplex teilweise in ionischer Form vorliegt.

Eigene Messungen wurden in einer früher beschriebenen^[8] Küvette durchgeführt, in der die Substanzen direkt als Festkörper oder Flüssigkeitsfilme gemessen werden können. Benzoylchlorid und AlBr_3 wurden bei -196°C in die Küvette gebracht, und unter vorsichtigem Erwärmen wurde der Bereich von 2350 bis 2100 cm^{-1} registriert. Der Substanzfilm begann bei etwa 0°C zu schmelzen, und im Spektrum zeigte sich ab $+7^\circ\text{C}$ eine scharfe Bande geringer Intensität bei 2209 cm^{-1} . Die Intensität dieser Bande nahm mit steigender Temperatur zu und erreichte zwischen 40 und 50°C ihren Maximalwert. Nach dem Abkühlen war die Bande verschwunden, trat jedoch bei erneuter Temperatursteigerung wieder auf. Damit ist bewiesen, daß auch im System Benzoylchlorid/ AlBr_3 ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zwischen koordinativem und ionischem Komplex vorliegt.



In folgenden Festkörpersystemen wurden ebenfalls Kationenbanden gemessen (in Klammern sind die Temperaturen angegeben, bis zu denen erwärmt wurde. Anschließend wurde wieder eingefroren):



Eingegangen am 19. Oktober 1967 [Z 655]

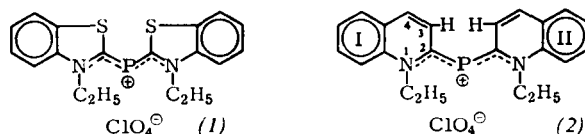
[*] Prof. Dr. H.-H. Perkampus und Dipl.-Chem. W. Weiß
Abteilung für Molekülspektroskopie am Institut für
Organische Chemie der Technischen Hochschule
33 Braunschweig, Schleinitzstraße

- [1] B. P. Susz u. J.-J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta 40, 722 (1957); G. A. Olah, St. J. Kuhn, W. S. Tolegyesi u. E. B. Baker, J. Amer. chem. Soc. 84, 2733 (1962); G. Oulevey u. B. P. Susz, Helv. chim. Acta 48, 630, 1963 (1965); H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68, 496 (1964); G. A. Olah u. M. B. Comisarow, J. Amer. chem. Soc. 88, 4442 (1966).
[2] B. P. Susz u. D. Cassimatis, Helv. chim. Acta 44, 395 (1961).
[3] D. Cook in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions. Interscience, London 1964. Bd. I, S. 790 ff.
[4] J. Cooke, B. P. Susz u. C. Herschmann, Helv. chim. Acta 37, 1280 (1954).
[5] B. P. Susz u. J.-J. Wuhrmann, Helv. chim. Acta 40, 971 (1957).
[6] N. N. Greenwood u. K. Wade, J. chem. Soc. (London) 1956, 1527.
[7] G. Oulevey u. B. P. Susz, Helv. chim. Acta 47, 1828 (1964).
[8] H.-H. Perkampus u. E. Baumgarten, Spectrochim. Acta 17, 1295 (1961).

Kristallstruktur des Bis(1-äthyl-2-chinolyl)-phosphamethincyanin-perchlorates

Von I. Kawada und R. Allmann[*]

Vor einiger Zeit wurde die Struktur des 1-Äthyl-2-(1-äthylbenzothiazolin-2-ylidenphosphino)benzothiazolium-perchlorates (1) aufgeklärt^[1], wobei sich die Beteiligung des zweiwertigen Phosphors am π -Elektronensystem des Cyaninsystems ergab. Beim Ersatz von Benzthiazol durch Chinolin sollte aus sterischen Gründen (zu enge Nachbarschaft der H-Atome an C-3) die Bildung eines ebenen Cyaninkations (2) unmöglich werden. Tatsächlich konnte dies durch die Strukturuntersuchung von 1-Äthyl-2-(1-äthyl-1,2-dihydrochinolin-2-ylidenphosphino)chinolinium-perchlorat^[2] (2) bestätigt werden.



Wie die Abbildung zeigt, sind die beiden Chinolin-ebenen I und II um 40° bzw. 24° um die C-P-Bindungen aus der Cyaninebene herausgedreht. Die Normalen der Ebenen I und II schließen einen Winkel von 60° ein. Dadurch wird die Resonanz im Cyaninkation erschwert, was sich in einer deutlichen Aufweitung der C-P-Bindungen äußert: $1,81$ und $1,77\text{ Å}$ verglichen mit $1,76\text{ Å}$ in (1) (aber C-P = $1,83\text{ Å}$ im Triphenylphosphin).

Die leichte Asymmetrie von (2) im Kristall spricht für eine teilweise Verschiebung der positiven Ladung auf die Seite I des Cyaninkations. Außer den Unterschieden in den Verdrehungswinkeln und in den C-P-Längen spricht dafür auch der kürzere Abstand des Halbmoleküls I zum Perchloratanion: die einzigen intermolekularen Atomabstände unterhalb $3,4\text{ Å}$ sind $\text{N}_1 \dots \text{O}$ mit $3,20\text{ Å}$ und $\text{C}-21 \dots \text{O}$ mit $3,26\text{ Å}$. Im übrigen sind die Hälften I und II im Rahmen der berechneten Standardabweichungen ($\sigma = 0,01-0,02\text{ Å}$ für die Abstände und $1-2^\circ$ für die Winkel) gleich. Daher sind in der