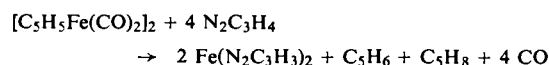


Eisen-Derivate von fünfgliedrigen Kohlenstoff-Stickstoff-Heterocyclen

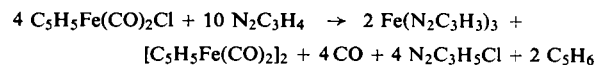
Von F. Seel und V. Sperber^[*]

Herrn Professor B. Eistert zum 65. Geburtstag gewidmet

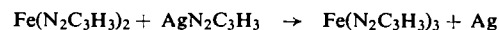
Es gelang uns, durch Umsetzung von Pyrazol (1), Imidazol (2) und 1,2,4-Triazol (3) mit Penta- oder Tetracarbonyl-eisen, Quecksilber-tetracarbonylferrat(II), Ferrocen oder Dicarboxylcyclopentadienyleisen mit oder ohne Lösungsmittel (Benzol, Toluol, Mesitylen) die nahezu farblosen Eisen(II)-Derivate dieser 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 Dipyrrrolyleisen(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