

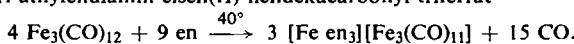
WALTER HIEBER, JOSEF SEDLMEIER und ROBERT WERNER

Über Metallcarbonyle, 79. Mitteil.¹⁾

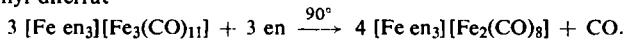
NEUERE ANSCHAUUNGEN ÜBER ENTSTEHUNG UND KONSTITUTION ÄTHYLENDIAMIN-HALTIGER EISENCARBONYLE

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 20. Dezember 1956)

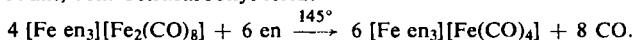
Eine kritische Untersuchung der schon früher bearbeiteten Reaktionen der Eisencarbonyle mit Aminen hat ergeben, daß hierbei salzartige Verbindungen mit mehrkernigen Carbonylferrat-Anionen und hexakoordinierter Eisen(II)-Kation entstehen. — Die Reaktion von Eisentetracarbonyl mit Äthylendiamin (abgek. „en“) führt unter Valenzdisproportionierung des Carbonylmetsalls zunächst zum Tri-äthylendiamin-eisen(II)-hendekacarbonyl-triferrat



Temperaturerhöhung bewirkt den Abbau des dreikernigen Anions zum Okta-carbonyl-diferrat



Schließlich führt die weitere Disproportionierung des Anions zum stabilen Endprodukt, dem Tetracarbonyl-ferrat



Der ionogene Charakter dieser Verbindungen wird durch deren Leitfähigkeit in verschiedenen Medien sowie durch die quantitative Fällbarkeit des kationischen Eisens als Sulfid oder Hydroxyd erwiesen. Die Existenz der Carbonylferrat-Anionen wird durch Fällung mit komplexen Kationen sichergestellt; das kationisch gebundene Äthylendiamin kann durch andere Amine ersetzt werden. Frühere Auffassungen über „Äthylendiamin-substituierte Eisencarbonyle“ sind entsprechend zu revidieren.

I. GRUNDÄTZLICHE VORSTELLUNGEN

Ausgehend von der ausgeprägten Bildungstendenz cyclischer Moleküльverbindungen wurde schon vor längerer Zeit²⁾ der Versuch unternommen, das Kohlenoxyd im Eisen-pentacarbonyl durch bifunktionelle Amine, speziell Äthylendiamin, zu ersetzen. Die bei Verwendung von Pyridin als „Lösungsmittel“ unter peinlichem Ausschluß von Wasser erhältliche ziegelrote Verbindung, die als „ $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ “ formuliert worden war, konnte noch als Substitutionsprodukt des Dieisenenneacarbonyls gedeutet werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung zur Bestätigung dieser Auffassung war jedoch in Ermangelung eines geeigneten Lösungsmittels nicht durchzuführen. In der Folge konnten noch andere Äthylendiamin enthaltende Eisencarbonyle aus Tetracarbonyl und Äthylendiaminhydrat isoliert werden, so die Verbindungen „ $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{en}_3$ “³⁾,

¹⁾ 77. u. 78. Mitteil.: W. HIEBER und G. BRENDL, Z. anorg. allg. Chem. **289** [1957], im Erscheinen.

²⁾ W. HIEBER und F. SONNEKALB, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 558 [1928].

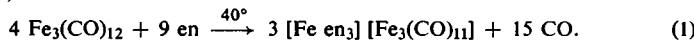
³⁾ W. HIEBER und F. LEUTERT, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2832 [1931].

„ $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{en}_3$ “³⁾ und „ $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{en}$ “⁴⁾. Diese ließen sich nun nicht mehr von einem bekannten mehrkernigen Eisencarbonyl ableiten. Man half sich durch Annahme radikalartiger Tri- bzw. Dicarbonyle, welche durch Anlagerung von Äthylendiamin stabilisiert werden.

Die im System Äthylendiaminhydrat-Eisentetracarbonyl auftretende *Leitfähigkeit* zeigt nun, daß von Anfang an keine einfachen Substitutionsprodukte, sondern *Verbindungen ionogener Struktur* entstehen. Mit steigender Reaktionstemperatur ist Farbaufhellung von Tiefrot über Orange nach Blaßgelb zu beobachten, entsprechend dem Abbau thermisch instabiler Zwischenprodukte zum bei 145° stabilen *Tri-äthylendiamin-eisen(II)-tetracarbonyl-ferrat(-II)*. Die erste faßbare Stufe der Reaktionsfolge ist die unter Disproportionierung des Carbonyleisens



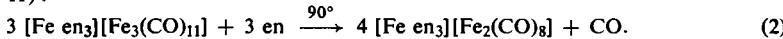
bereits bei 40° vor sich gehende Bildung von *Tri-äthylendiamin-eisen(II)-hendekacarbonyl-triferrat(-II)*:



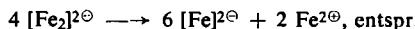
Die weitere Redoxreaktion des anionischen Eisens entsprechend



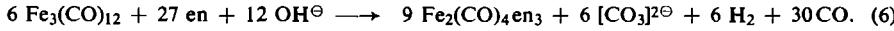
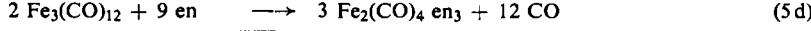
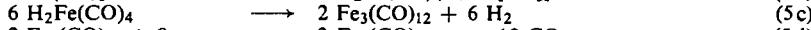
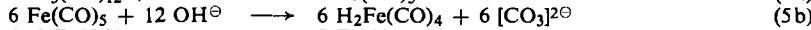
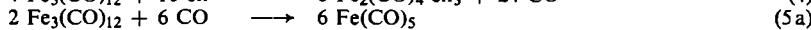
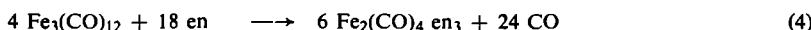
erfolgt bei 90° unter Bildung von *Tri-äthylendiamin-eisen(II)-oktacarbonyl-diferrat(-II)*:



Schließlich tritt bei 145° der Abbau zum stabilen Endprodukt, dem *Tetracarbonyl-ferrat(-II)* ein, gemäß



Durch eine Folge temperaturabhängiger *Nebenreaktionen* (5a – 5d) wird jedoch der durch Addition von Gl. (1), (2) und (3) zu Gl. (4) zum Ausdruck kommende geradlinige Reaktionsverlauf weiterhin kompliziert, so daß letzten Endes etwa folgendes Reaktionsschema anzunehmen ist:



Die Teilreaktionen (5a) und (5b) schließen sich unmittelbar an (1) an; die in den Gln. (5c) und (5d) zum Ausdruck kommende Zersetzung des Carbonylhydrids bzw. seines Äthylendiammoniumsalzes findet erst bei 145° statt. Bei dieser Temperatur reagieren die Zersetzungprodukte, hier der Einfachheit halber als Tetracarbonyl formuliert, sofort bis zum Endprodukt der Gl. (6) durch. Diese Auffassung stimmt mit den früher mitgeteilten analytischen Befunden recht gut überein und konnte durch noch zu erörternde Fällungsreaktionen weiter bestätigt werden.

⁴⁾ W. HIEBER und E. BECKER, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1405 [1930].

Da der Umfang der Reaktion (5a) von den *Versuchsbedingungen* abhängt, ergeben sich verständlicherweise für die Summe der Gln. (1), (5a) und (5b) keine reproduzierbaren stöchiometrischen Verhältnisse. Der Untersuchung des Reaktionsverlaufes durch gasanalytische Bestimmung des freiwerdenden CO und H₂ kommt daher nicht die große Bedeutung zu, die derartigen Messungen früher zugeordnet worden war; dies umso mehr, als das primär entbundene Kohlenoxyd je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger vollständig durch die *Carbonylierung*⁵⁾ des Amins abgefangen werden kann.

Die gegebenen Vorstellungen werden durch die im folgenden beschriebenen Versuchsergebnisse gestützt, und zwar insbesondere durch die Aufklärung der *Konstitution* — soweit es sich um die Feststellung der *Ionenformeln* handelt⁶⁾ — der in dem behandelten System anfallenden Verbindungen.

II. DIE EINZELNEN VERBINDUNGEN

1. *Hendekacarbonyl-triferrat*, $[Fe_3(CO)_{11}]^{2\ominus}$

Die Einwirkung von Äthylendiaminhydrat auf Eisentetracarbonyl bei *Zimmer-temperatur* führt zur Bildung einer tiefroten sirupösen Lösung, aus der nach Zusatz von Wasser und kurzem Erwärmen auf etwa 40° das gemäß Gl. (1) entstehende *Tri-äthylendiamin-eisen(II)-hendekacarbonyl-triferrat(-II)* abgeschieden wird. Die in rotbraunen Blättchen kristallisierende Substanz war in annähernder Übereinstimmung mit dieser Formulierung früher als „ $Fe_4(CO)_{12}en_3$ “ aufgefaßt worden; durch geringe Abwandlung der gegebenen Vorschrift³⁾ gelingt es, sie frei von Verunreinigungen zu erhalten.

Die Verbindung zeigt deutlichen *Elektrolytcharakter*, wie Leitfähigkeitsbestimmungen in Äthylendiaminhydrat, Dimethylformamid und Aceton ergaben. Sie ist ferner wasserlöslich; die unter Stickstoffatmosphäre durchgeführte Elektrolyse der wäßrigen Lösung mit Hg-Kathode und Pt-Anode ergab qualitativ die kathodische Abscheidung von Eisen und die anodische Bildung von Tetracarbonyl, führte jedoch infolge der starken Anodenpolarisation nicht zu quantitativ verwertbaren Ergebnissen. Aus der wäßrigen Lösung lassen sich, ohne daß dabei CO-Entbindung stattfindet, genau 25% des Eisens als *Sulfid* oder *Hydroxyd* fällen.

Zum *Nachweis des Anions* wurden Fällungsreaktionen mit Tri-*o*-phenanthrolinmetall(II)-Kationen sowie mit Nickel(II)-hexammin-chlorid durchgeführt. In neutralem bis schwach *saurem* wäßrigem Medium konnte mit $[Ni\ phen_3]Cl_2$ -Lösung⁷⁾ das in schönen braunvioletten Prismen kristallisierende $[Ni\ phen_3][Fe_3(CO)_{11}H_2]^{1\ominus}$ erhalten werden, im *alkalischen* Bereich erhält man Niederschläge, bei denen das Ni:Fe-Verhältnis dem neutralen Salz $[Ni\ phen_3][Fe_3(CO)_{11}]$ annähernd entspricht. Mit $[Fe\ phen_3]SO_4$ erhält man entsprechende Fällungen; die Identität mit der aus $Fe_4(CO)_{12}en_3$ und *o*-Phenanthrolin durch direkte Substitution des kationisch fixier-

⁵⁾ Vgl. hierzu W. HIEBER und L. SCHUSTER, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 215 [1956], sowie besonders W. REPPE und Mitarbb., Liebigs Ann. Chem. **582** [1953], z. B. S. 71.

⁶⁾ Von der Frage nach der speziellen (räumlichen) Struktur der Carbonylmetallat-Anionen, die rein chemisch nicht festzustellen ist, wird hierbei abgesehen.

⁷⁾ *o*-Phenanthrolin abgek. „phen“.

ten Amins erhaltenen Verbindung $[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}]_2$ wurde röntgenographisch festgestellt. Die Fällung mit ammoniakalischer $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ -Lösung liefert nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung einen Niederschlag der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}]_2$ ¹⁾.

2. Oktacarbonyl-diferrat, $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2\ominus}$

Eine Steigerung der Reaktionstemperatur bewirkt entsprechend Gl. (2) den Abbau des dreikernigen Anions; bei 90° scheidet sich ausschließlich das in ziegelroten Prismen kristallisierende *Triäthylendiamin-eisen(II)-oktacarbonyl-diferrat(-II)* ab. Die Verbindung war früher als erste in der Reihe „substituierter Eisencarbonyle“ isoliert und als *Dieisen-diäthylendiamin-pentacarbonyl „ $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ “* aufgefaßt worden²⁾. Aus Gründen experimenteller Einfachheit wurde sie, der ursprünglich gegebenen Vorschrift folgend, aus Eisenpentacarbonyl und wasserfreiem Äthylendiamin in Pyridin dargestellt.

Die Feststellung der Ionenstruktur dieser Verbindung war zunächst besonders durch das Fehlen eines geeigneten Lösungsmittels erschwert. Ihre heterogen verlaufende Umsetzung mit wäßriger Natriumsulfidlösung führte zu schlecht reproduzierbaren schwankenden Werten; erst bei extrem langen Schüttelzeiten ergab sich ein Gehalt von ca. 33% kationischem Eisen. Inzwischen wurden *N*-Dimethylformamid und Äthylendiaminhydrat als brauchbare Lösungsmittel aufgefunden. In diesen Medien durchgeführte *Leitfähigkeitsmessungen* bestätigen einwandfrei die *Salznatur* der Verbindung.

Die Durchführung der *Sulfidfällung in Dimethylformamid*, dessen Indifferenz durch Umkristallisation der Verbindung aus diesem Medium sichergestellt wurde, zeigt das typische Bild einer Ionenreaktion. Es wird *genau 1/3 des in Lösung befindlichen Eisens als Sulfid gefällt*. Dieser Befund zwingt zu der Annahme, daß 3 g-Atome Eisen pro Formelgewicht vorliegen, entsprechend der Substanzformel $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{en}_3$, d. h. es muß sich um ein *Tri-äthylendiamin-eisen(II)-oktacarbonyl-diferrat(-II)*, $[\text{Feen}_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$, handeln. Tatsächlich steht auch nur eine derartige Formulierung mit den *analytischen Daten* in Einklang. Es hat sich nämlich gezeigt, daß die zunächst anfallende (früher nicht umkristallisierte) Substanz durch Eisenoxyd (ca. 1%) verunreinigt ist, wodurch sich die geringe Abweichung der damals²⁾ gefundenen Analysenwerte gegenüber den nach der neuen Formulierung zu erwartenden und tatsächlich festgestellten Werten erklärt. Die frühere Formulierung der Verbindung als „ $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{en}_2$ “ ist somit durch die erwähnte Substanzformel zu ersetzen.

Aus dem Filtrat der in Wasser oder Aceton mit einem Unterschluß von Na_2S durchgeführten Sulfidfällung läßt sich das Anion $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2\ominus}$ glatt mit $[\text{Ni phen}_3]^{2\oplus}$ fällen; dabei gelingt es in schwach *saurem* Medium, die Verbindung $[\text{Ni phen}_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{H}]_2$ rein zu erhalten. In neutralem und schwach *alkalischem* Medium fällt ein Gemisch des Hydrogensalzes mit dem Neutralsalz $[\text{Ni phen}_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ an; auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Aceton lassen sich die beiden Salze trennen, jedoch erweist es sich präparativ als schwierig, das Neutralsalz völlig rein zu erhalten.

Durch *Umsetzung mit flüssigem Ammoniak* gelingt es schließlich, das Äthylendiamin zu substituieren und die *Hexamminverbindung* $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ zu erhalten; das Anion wurde aus deren wäßrig-alkalischer Lösung mit Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-

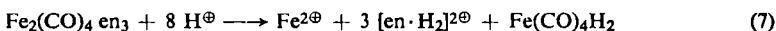
bromid⁸⁾ als Neutralsalz $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ gefällt. Damit wird ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der dargelegten Strukturauffassung erbracht.

Die früher⁴⁾ erwähnte Tricarbonylverbindung „ $\text{Fe}(\text{CO})_3 \text{en}_3$ “ erwies sich gleichfalls als identisch mit dem $\text{Fe}_3(\text{CO})_8 \text{en}_3$.

Magnetochemische Untersuchungen ergaben für das $\text{Fe}_3(\text{CO})_8 \text{en}_3$ ein magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff.}} = 5.36$ B. M., für das Hexamminsalz $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{NH}_3)_6$ ein solches von $\mu_{\text{eff.}} = 5.45$ B. M. Dies entspricht vier ungepaarten Elektronen, wie sie im Fe^{2+} -Ion bzw. in dessen hexakoordinierten Anlagerungskomplexen mit Aminen vorliegen⁹⁾.

3. Tetracarbonyl-ferrat, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$

Als Endprodukt der Umsetzung von Eisentetracarbonyl mit Äthylendiaminhydrat entsteht schließlich *unter extremen Bedingungen*, nämlich bei 145° , gemäß Gl. (3) das blaßgelbe *Tri-äthylendiamin-eisen(II)-tetracarbonyl-ferrat(-II)*³⁾. Dieser Verbindung war schon auf Grund der gemäß



verlaufenden *Säurezerersetzung* die Ionenformel $[\text{Fe en}_3][\text{Fe}(\text{CO})_4]$ zugeordnet worden¹⁰⁾. Die nunmehr vorliegenden Untersuchungsergebnisse haben diese Annahme bestätigt und darüber hinaus gezeigt, daß diese Formel auch die tatsächliche Struktur richtig wiedergibt. Sowohl Kation, als Anion lassen sich mit den üblichen Reagenzien, wie Natriumsulfid und *Tri-o-phenanthrolin-nickel(II)-chlorid* quantitativ fällen. Die molekulare *Leitfähigkeit* in Äthylendiaminhydrat entspricht in der Größenordnung etwa der von Äthylendiammoniumbenzoat im gleichen Lösungsmittel; besonders ausgeprägt ist sie in dem stark polaren Dimethylformamid.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE sind wir für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten zu besonderem Dank verbunden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Versuche müssen unter peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt werden; die verwendeten Lösungsmittel waren außerdem stickstoffgesättigt. Im übrigen wurde im wesentlichen die bereits bei den Untersuchungen der Reaktionen der Kobaltcarbonyle und der Basenreaktion des Chromhexacarbonyls bewährte *Methodik*¹¹⁾ angewandt.

I. Tri-äthylendiamin-eisen(II)-hendekacarbonyl-triferrat

1. Darstellung: 7.5 g aus Petroläther umkristallisiertes, grobkristallines *Eisentetracarbonyl* werden in einem Schlenk-Rohr unter Eiskühlung mit 10 ccm Äthylendiaminhydrat vermischt. Die anfänglich grüne Lösung färbt sich alsbald unter Aufschäumen tiefrot; nach 10 Min. werden zu dem zähen Sirup 5 ccm Wasser gegeben und sofort vom nicht umgesetzten Tetracarbonyl (etwa $1/3$) durch eine Glasfritte in ein Zweischenkelgefäß filtriert. Nun erst wird nach

8) E. O. FISCHER und R. JIRA, Z. Naturforsch. **8b**, 1 [1953].

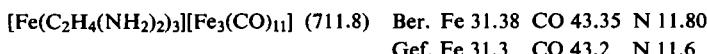
9) Nach Messungen von Dr. rer. nat. J. G. FLOSS; vgl. hierzu P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publ. New York [1943], S. 155 f. u. 2. Aufl. [1956], S. 210ff.

10) W. HIEBER, R. NAST und J. SEDLMEIER, Angew. Chem. **64**, 467 [1952] u. l.c.³⁾.

11) W. HIEBER und Mitarbeiter, Chem. Ber. **86**, 706 [1953]; Z. anorg. allg. Chem. **280**, 246 [1955].

Zugabe von weiteren 100 ccm Wasser 15 Min. unter stetem Schütteln im Wasserbad auf 40°–45° erwärmt. Dabei scheidet sich die nunmehr von eingeschlossenem Tetracarbonyl freie Verbindung reichlich in braunen Kriställchen ab. Nach Kühlung auf 0° wird abge-
nutzt, mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 3.8 g. Die Subst. ist mäßig luftempfindlich, löslich in Wasser (2.63 g/l bei 20°) und polaren organischen Mitteln, unlöslich in Äther, Petroläther und Benzol.

Zur Bestimmung des Eisens wird mit Ammoniak-Wasserstoffperoxyd aufgeschlossen und das Metall als Hydroxyd gefällt. Das Kohlenoxyd wird, ebenso wie im folgenden, durch Zersetzung mit Jod-Pyridin-Lösung in Freiheit gesetzt, nach dem TÖPLER-Prinzip abgepumpt und gasvolumetrisch bestimmt; zu seiner vollständigen Erfassung ist es nötig, das Zersetzungs-
gemisch mehrfach auszukochen¹⁾.



Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in einem graduierten Gefäß vorgenommen, das die Einführung der Substanz und des Lösungsmittels im Stickstoff-Gegenstrom gestattet. Alle Messungen erfolgten bei 20° mit 50 Hz Klemmenfrequenz. Das verwendete Äthyldiaminhydrat wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt; die bei 117°/730 Torr übergehende Hauptfraktion besaß nach nochmaliger Destillation über festem Ätnatron eine Eigenleitfähigkeit $\kappa_E = 19.35 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, die von den Meßwerten abgezogen wurde. Das dreimal über Na_2CO_3 und festem KMnO_4 destillierte Aceton besaß eine spezif. Leitfähigkeit von $0.2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

$$\begin{aligned} & 10.3 \text{ mg Subst. in } 23.8 \text{ ccm Äthyldiaminhydrat;} \\ & \kappa = 10.6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}; v = 1648 \text{ l/Mol}; \mu = 17.5 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \\ & 12.3 \text{ mg Subst. in } 21.5 \text{ ccm Dimethylformamid;} \\ & \kappa = 68.1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}; v = 1242 \text{ l/Mol}; \mu = 84.7 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \\ & 51.1 \text{ mg Subst. in } 20.0 \text{ ccm Aceton;} \\ & \kappa = 213 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}; v = 278 \text{ l/Mol}; \mu = 59.3 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1} \end{aligned}$$

2. Umsetzungen

A. Fällung des kationischen Eisens

a) 104.6 mg (0.1468 mMol) $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}\text{en}_3$ werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm einer wäßrigen *Natriumsulfidlösung* versetzt. Der sofort ausfallende Sulfidniederschlag ergibt 11.55 mg Fe_2O_3 , entspr. 24.7% des Gesamt-Fe. Eine CO-Entbindung tritt bei der Fällung nicht ein.

b) 361.5 mg (0.508 mMol) werden mit *Kalilauge* (aus 150 mg (ca. 3 mMol) KOH in 50 ccm Wasser) 20 Stdn. geschüttelt und durch eine Glasfritte (G4) vom ausgefallenen $\text{Fe}(\text{OH})_2$ filtriert.

$$\begin{aligned} \text{Gef. Fe als Hydroxyd: } & 40.3 \text{ mg } \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ entspr. } 25.0\% \text{ d. Ges.-Fe;} \\ \text{Fe im Filtrat: } & 120.7 \text{ mg } \text{Fe}_2\text{O}_3 \\ \text{insges. } & 161.0 \text{ mg } \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ entspr. } 31.2\% \text{ Fe.} \end{aligned}$$

B. Fällung mit komplexen Metall(II)-Kationen: Bildung von Hydrogen-hendekacarbonyl-triferraten

a) *Tri-o-phenanthrolin- und Hexammin-Nickel-Salz*: Die aus 1–2 g $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}\text{en}_3$ durch 12stdg. Schütteln mit 50 ccm 0.2 n KOH erhaltene Lösung wird nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Eisen(II)-hydroxyd (25% vom Gesamt-Fe) mit einer Mischung von ca.

10 ccm 2 n HCl und 40 ccm Methanol versetzt und darauf *sofort* mit einer Lösung von Tri-*o*-phenanthrolin-Nickelchlorid gefällt. Der zunächst sehr voluminöse Niederschlag lässt sich nach Zusatz von 3–4 g Natriumacetat gut filtrieren. Die charakteristische, braunrote Verbindung wurde als schon früher¹⁾ beschriebenes *Tri-o-phenanthrolin-nickel-bis-[hydrogen-hendeka-carbonyl-triferrat]*, $[Ni(C_{12}H_8N_2)_3][Fe_3(CO)_{11}H]_2$, identifiziert.

Mit einer Lösung von $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ in verd. Ammoniak erhält man nach dem Abdunsten des Methanols an der Pumpe die entsprechende, in rotbraunen Nadelchen kristallisierende *Hexammin-nickel-Verbindung* $[Ni(NH_3)_6][Fe_3(CO)_{11}H]_2$ ¹⁾.

b) *Tri-o-phenanthrolin-eisen(II)-Verbindung*: Eine Lösung von 506.4 mg (0.711 mMol) $Fe_4(CO)_{11}en_3$ in 15 ccm Aceton wird langsam unter stetem Schütteln mit einer Mischung von 7 ccm 0.1 n Ferroinlösung, 10 ccm Wasser und 5 ccm 2 n Essigsäure versetzt. Nach Zugabe von 20 ccm kalt gesättigter Natriumacetatlösung wird der braunviolette feinkrist. Niederschlag abfiltriert und nach gründlichem Waschen mit Wasser aus Aceton-Wasser umkristallisiert und i. Vak. getrocknet.



C. Substitution des Äthylendiamins durch o-Phenanthrolin

Eine Lösung von 0.30 g (0.42 mMol) $Fe_4(CO)_{11}en_3$ in 15 ccm Aceton wird mit einem Gemisch von 3 ccm 2 n Essigsäure und der Lösung von 265 mg (1.23 mMol) *o*-Phenanthrolinhydrochlorid in 7 ccm Wasser versetzt; bei langsamer Zugabe von 30 ccm Natriumacetatlösung scheiden sich braunviolette Kriställchen ab. Die Verbindung ist nach Aussehen und Eisengehalt (Gef. 25.0 %) sowie nach DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen mit der zuvor beschriebenen Substanz identisch.

II. *Tri-äthylendiamin-eisen(II)-oktacarbonyl-diferrat*

1. *Darstellung*: Die Substanz wird nach dem bewährten früheren Verfahren durch Umsetzung von *Eisenpentacarbonyl* mit über Natrium entwässertem Äthylendiaminhydrat in wasserfreiem Pyridin dargestellt²⁾. Die Verbindung ist in Äthylendiaminhydrat, in *N*-Dimethylformamid und in flüssigem Ammoniak löslich, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln aber unlöslich. Bei der Auflösung in Dimethylformamid bleibt ein Rückstand von etwa 1% Fe_2O_3 ; die aus der filtrierten Lösung mit Äther wieder ausgefällt mikrokristalline Verbindung ist orange.



Leitfähigkeit: 9.4 mg Subst. in 20.0 ccm Äthylendiaminhydrat;
 $x = 13.9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$; $v = 1178 l/Mol$; $\mu = 16.4 \Omega^{-1} cm^2 Mol^{-1}$
 8.0 mg Subst. in 20.0 ccm Dimethylformamid;
 $x = 48.3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$; $v = 1430 l/Mol$; $\mu = 69.0 \Omega^{-1} cm^2 Mol^{-1}$

2. Umsetzungen

A. Fällung des kationischen Eisens mit Natriumsulfid

a) *In wäbrigem Medium*: 461.8 mg (0.808 mMol) $Fe_3(CO)_8en_3$ werden 50 Stdn. mit einer Lösung von 0.7 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ und 3 g Natriumacetat in 100 ccm Wasser kräftig geschüttelt. CO-Entbindung kann dabei nicht festgestellt werden. Der Sulfidniederschlag ergibt 67.7 mg Fe_2O_3 , entspr. 34.7 % des Ges.-Fe; das braunrote Filtrat zersetzt sich an der Luft unter weiterer Sulfidabscheidung.

b) In Dimethylformamid: 328.1 mg (0.574 mMol) werden in 30 ccm Dimethylformamid gelöst, filtriert und mit einer Lösung von 0.7 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 1 ccm Wasser und 10 ccm Dimethylformamid versetzt. Es scheidet sich augenblicklich schwarzes Eisensulfid ab. Nach 1 Stde. wird filtriert (G4) und mit etwas Lösungsmittel ausgewaschen. Der Sulfidniederschlag liefert 43.9 mg Fe_2O_3 ; das Filtrat wird an der Luft zersetzt und ergibt 89.1 mg Fe_2O_3 , entspr. einem Verhältnis Fe(Kat.):Fe(An.) = 1:2.02.

B. Umsetzung mit Tri-o-phenanthrolin-nickel(II)-chlorid-Lösung

Eine Suspension von 950 mg (1.66 mMol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{en}_3$ in 50 ccm Wasser wird mit 260 mg (1.1 mMol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 70 Stdn. geschüttelt und vom Sulfid und nicht umgesetztem Ausgangsprodukt abgetrennt. Die klare rotbraune Lösung von Natrium-oktacarbonyl-diferrat lässt man unter Eiskühlung langsam zu einer Mischung von 10 ccm 0.1 n $[\text{Ni phen}_3]\text{Cl}_2$ -Lösung und 10 ccm 2 n Essigsäure tropfen. Die sofort eintretende Fällung des voluminösen rötlich-braunen Niederschlaiges wird durch Zugabe von Natriumacetat vervollständigt. Die gründlich mit Wasser gewaschene Substanz wird aus Aceton-Wasser umkristallisiert und i. Hochvak. getrocknet. Die in feinen Nadeln kristallisierende Substanz ist nur mäßig luftempfindlich, in entsprechend feiner Verteilung jedoch pyrophor.

$[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8\text{H}]_2$ (1272.9) Ber. Ni 4.61 Fe 17.55 CO 35.21 N 6.59
Gef. Ni 4.53 Fe 17.4 CO 35.2 N 5.84

Leitfähigkeit: 10.0 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton;

$$\times = 67.6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}; v = 2546 \text{ l/Mol}; \mu = 172.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$$

C. Substitution des Amins: Umsetzung mit flüssigem Ammoniak

a) Darstellung von Hexammin-eisen(II)-oktacarbonyl-diferrat: 5.9 g (10.3 mMol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{en}_3$ werden in etwa 100 ccm flüssigem Ammoniak gelöst; die orangefarbene Lösung wird sodann in 80 ccm Methanol von -80° einfiltriert und mehrfach mit fl. Ammoniak nachgewaschen; auf der Fritte hinterbleibt wenig rötliches Fe-Oxyd. Es fallen sofort orangefarbene feine Kristalle aus, die nach dem Abdampfen der Hauptmenge Ammoniak filtriert, gründlich mit Methanol und Petroläther gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 4.7 g (9.5 mMol).

Die Substanz ist nur wenig mit brauner Farbe in Aceton und Methanol löslich, unlöslich in Äther und Petroläther. An der Luft erfolgt unter Dunkelfärbung und Ammoniakabgabe Zersetzung.

$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ (493.8) Ber. Fe 33.95 NH₃ 20.70 Gef. Fe 34.0 NH₃ 20.4

b) Nachweis des Kations und Fällung des Anions: Darstellung von Bis-[dicyclopentadienyl-kobalt(III)]-oktacarbonyl-diferrat: 1.3 g (2.6 mMol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{NH}_3)_6$ werden 24 Stdn. mit 100 ccm 0.2 n KOH geschüttelt und filtriert; das Hydroxyd im Rückstand ergibt nach dem Auswaschen mit Wasser 218.0 mg Fe_2O_3 , entspr. 34.4% des Gesamt-Fe. Das orangefarbene alkalische Filtrat wird mit überschüss. wäßriger Lösung von Dicyclopentadienyl-kobalt(III)-bromid⁸⁾ versetzt. Nach Zugabe von festem Natriumacetat wird der braune Niederschlag abgenutscht, gründlich mit Wasser und Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.30 g (1.8 mMol). Die tiefschwarze feinkristalline Substanz ist nur mäßig luftempfindlich, sie ist unlöslich in Wasser, Aceton und Petroläther. Der Aufschluß der Subst. erfolgt in der $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ -Schmelze; nach Abtrennung des Eisens als Hydroxyd wird Kobalt als Sulfid gefällt und als Pyridin-rhodanid bestimmt.

$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ (714.0) Ber. Fe 15.48 Co 16.30 Gef. Fe 15.5 Co 16.2

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;

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

10.1 mg Subst. in 19.2 ccm Dimethylformamid;

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

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.