

WALTER HIEBER und JOSEF GEORG FLOSS

ZUR KENNTNIS *o*-PHENANTHROLIN-HALTIGER
EISENCARBONYLE¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 30. April 1957)

Herrn Professor Dr. F. Wessely zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Reaktion von Eisenpenta- oder -tetracarbonyl mit *o*-Phenanthrolin führt über eine primär gebildete, tiefblaue Anlagerungsverbindung letzten Endes zu Tri-*o*-phenanthrolin-eisen(II)-Salzen mit mehrkernigen Carbonylferrat-Anionen. In Aceton oder Benzol, wie in Pyridin bis 80° entsteht das *Oktacarbonylferrat* [Fe_{phen}₃][Fe₂(CO)₈], in Pyridin bei höherer Temperatur bildet sich das *Tridekarbonyltetraferrat* [Fe_{phen}₃][Fe₄(CO)₁₃], welches identisch mit der aus der Pyridinverbindung [Fe_{pyr}₆][Fe₄(CO)₁₃] und *o*-Phenanthrolin erhaltenen Substanz ist. Die Konstitution dieser Verbindungen wurde durch Leitfähigkeit und chemisches Verhalten bestätigt. — Die frühere Auffassung über „*o*-phenanthrolin-substituierte Eisencarbonyle“ ist entsprechend zu revidieren.

Nach neueren Untersuchungen²⁾ führen die Reaktionen von Kobalt- und Eisencarbonylen mit Aminen, speziell Ammoniak, Äthylendiamin und Pyridin unter Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls zu salzartig gebauten Verbindungen von ein- oder mehrkernigen Carbonylmetallat-Anionen mit komplexen, koordinativ 6-zähligen Metallkationen. Es erschien nun erforderlich, die Umsetzungen der Eisencarbonyle mit *o*-Phenanthrolin erneut zu untersuchen, nachdem dieselben zunächst gleichfalls als Substitutionsreaktionen aufgefaßt worden waren³⁾.

Bei der Reaktion von Eisenpenta- oder -tetracarbonyl mit *o*-Phenanthrolin (abgek. „phen“) in absol. Aceton als Reaktionsmedium entsteht unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff letzten Endes eine rotbraune Verbindung, welche als Derivat des Eisenpentacarbonyls „Fe(CO)₅phen“ gedeutet worden war. Bei Anwendung von absol. Pyridin als Lösungsmittel erhält man je nach den Arbeitsbedingungen Produkte, denen die Formel „Fe₂(CO)₅phen₂“, „Fe₃(CO)_{7.5}phen₂“ bzw. „Fe₃(CO)₆phen₂“ zugeschrieben wurde. Während das „Fe₂(CO)₅phen₂“ noch als Substitutionsprodukt des Fe₂(CO)₉ aufgefaßt werden konnte, ließen sich die beiden anderen Verbindungen nicht mehr in ähnlicher Weise von einem bekannten mehrkernigen Carbonyl ableiten.

Die bei der Reaktion von Fe(CO)₅ bzw. Fe₃(CO)₁₂ mit *o*-Phenanthrolin auftretende *Leitfähigkeit* weist jedoch darauf hin, daß es sich nicht um einfache Substitutionsprodukte, sondern um *Verbindungen ionogener Struktur* handeln muß.

¹⁾ 85. Mitteil. über Metallcarbonyle. 84. Mitteil.: W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. [1957], i. Ersch.

²⁾ Vgl. W. HIEBER und R. WERNER, Chem. Ber. 90, 278, 286 [1957], und die dort zit. Lit.

³⁾ W. HIEBER und F. MÜHLBAUER, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1082 [1932].

I. REAKTION IN ACETON ODER BENZOL

Beim Erwärmen eines äquimolekularen Gemischs von Eisenpentacarbonyl und wasserfreiem *o*-Phenanthrolin in absol. *Aceton* tritt bei ca. 60° eine vorübergehende Blaufärbung auf, die nach raschem Abkühlen tagelang bestehen bleibt. Bereits früher³⁾ wurde vermutet, daß es sich hierbei um eine primär gebildete *Anlagerungsverbindung* $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{phen}$ handelt, ohne daß es gelang, ein derartiges Produkt nachzuweisen. Neuere Versuche zeigten, daß aus der tiefblauen Reaktionslösung anwesende Verunreinigungen, wie z. B. nicht umgesetztes freies *o*-Phenanthrolin und bereits entstandenes Oktacarbonyl-diferrat, durch selektive Adsorption abgetrennt werden können. Durch anschließendes Tiefkühlen der eingegangten Lösung bzw. durch Fällen mit Wasser läßt sich eine blauschwarze Substanz isolieren, die sich selbst nach mehreren Tagen ohne Rückstand wieder mit blauer Farbe in Aceton, Benzol oder n-Hexan löst. Die Löslichkeitsverhältnisse, sowie die analytische Bestimmung des Eisens und des Kohlenoxyds sprechen tatsächlich für das Vorliegen einer derartigen Additionsverbindung.

Bereits früher wurde auf die grundsätzliche Bedeutung der primär anzunehmenden Anlagerung der N-Base an das Eisenpentacarbonyl hingewiesen²⁾. Inzwischen konnten solche Anlagerungen auch mit anderen Aminen festgestellt werden⁴⁾. Während es sich hierbei jedoch um fast farblose Verbindungen des Pentacarbonyls mit aliphatischen N-Basen handelt, liegt im *o-Phenanthrolin* ein aromatisches, stark resonanzfähiges System vor, wodurch die Farbvertiefung möglicherweise erklärt werden kann. Weitere Untersuchungen hierüber befinden sich im Gang.

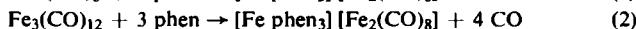
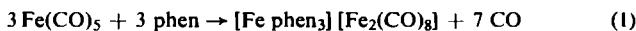
Erwärmst man die acetonische Reaktionslösung nach eingetretener Blaufärbung weiter, so wird bei ca. 65° Kohlenoxyd frei und es beginnt ein rotbrauner Niederschlag auszufallen. Nach ca. 14 Stdn. bei 70° läßt sich dieser mit guter Ausbeute isolieren. Dehnt man die Reaktionszeit auf ca. 30 Stdn. aus, so ist die in praktisch quantitativer Ausbeute anfallende Verbindung *tiefschwarz*. Beide Substanzen sind jedoch identisch, wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigt; der Farbunterschied dürfte lediglich auf unterschiedliche Korngröße zurückzuführen sein.

Die Umsetzung in absol. *Benzol* als Lösungsmittel führt zum gleichen Produkt, allerdings in wesentlich geringerer Ausbeute. Hier verläuft nämlich die Reaktion bedeutend langsamer, die Lösung ist selbst nach 30 Stdn. noch intensiv blau. Auch bei Verwendung von *Eisentetracarbonyl* an Stelle von Pentacarbonyl erhält man das-selbe Endprodukt. Obwohl $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ an sich reaktionsfähiger als $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ist, verläuft die Reaktion in diesem Fall infolge der geringen Löslichkeit des Tetracarbonyls nicht so glatt.

Diese Reaktionsprodukte, welche durch Umkristallisieren aus Methanol-Wasser analytisch rein erhalten werden, besitzen die Zusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{phen}_3$. Ihre Identität ergibt sich auch durch Vergleich ihrer IR-Spektren. Der Versuch einer Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig, worin sie ohne Zersetzung mit tiefroter Farbe ausgezeichnet löslich sind, deutet auf eine elektrolytische Dissoziation hin. Auf Grund hiervon und nach den Erfahrungen mit dem System Eisencarbonyl –

⁴⁾ Nach unveröffentlichten Untersuchungen von Dipl.-Chem. N. KAHLEN.

Äthylendiamin²⁾ war es naheliegend, die entstehenden Verbindungen als *Tri-o-phenanthrolin-eisen(II)-oktacarbonyl-diferrat(-II)* aufzufassen:



Die Bestimmung des bei Reaktion (1) und (2) frei werdenden *Kohlenoxyds* ergibt zwar größtenteils richtig, jedoch — möglicherweise infolge sekundärer Carbonylierungsreaktionen — keine exakt reproduzierbaren Werte.

Eine weitere Stütze liefert die *elektrische Leitfähigkeit des Systems während der Reaktion*. Sie nimmt erst langsam meßbare Werte an, wobei auch die Temperaturerhöhung eine Rolle spielt; nach erfolgter Blaufärbung wird sie mit einsetzender CO-Entwicklung rasch größer, um schließlich nach dem ersten Auftreten des Niederschlags konstant zu bleiben. Das isolierte Reaktionsprodukt zeigt in Eisessig eine ähnliche Leitfähigkeit wie das 2-ionige $[\text{Fe phen}_3]\text{SO}_4$.

Die getrennte *Bestimmung von kationischem und anionischem Eisen* führte zunächst in Ermangelung eines geeigneten Lösungsmittels zu keinem Erfolg, zumal das $[\text{Fe phen}_3]^{2+}$ -Kation sehr stabil ist. Erst der Zusatz von Äthylendiaminhydrat im Überschuß zu einer Suspension von $[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ in einer wäßrigen Natriumsulfidlösung ergab bei längerer Einwirkung eine Fällung von ca. 33 % des Gesamt-eisens als FeS, entspr. dem Gehalt an kationischem Eisen.

Es gelang auch, aus einer Methanol-Lösung von $[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ mit Natrium-tetraphenyloborat die Verbindung $[\text{Fe phen}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ auszufällen. Damit darf die *salzartige Konstitution* mit $[\text{Fe phen}_3]^{2+}$ -Kation als erwiesen gelten. Der Nachweis des $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ -Anions, wie er in früheren Fällen mit großvolumigen, komplexen Kationen, wie z. B. $[\text{Ni phen}_3]^{2+}$ oder $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$, durchgeführt wurde, scheiterte an den Löslichkeitsverhältnissen der komplexen Oktacarbonyldiferrate.

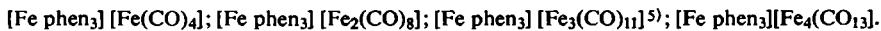
II. REAKTION IN PYRIDIN

Führt man die Umsetzung von Eisenpenta- oder -tetracarbonyl mit *o*-Phenanthrolin in absol. Pyridin durch, so lassen sich je nach den Versuchsbedingungen zwei verschiedene Reaktionsprodukte isolieren.

Bei mehrtagigem Stehenlassen der Reaktionslösung bei Raumtemperatur, rascher beim Erwärmen auf ca. 80°, erhält man unter ähnlichen Farberscheinungen wie bei der Reaktion in Aceton-Lösung zunächst wiederum das Oktacarbonyldiferrat $[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$; es wurde früher als „ $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{phen}_2$ “ formuliert. Beim Erhitzen auf ca. 100° löst sich diese Verbindung im Reaktionsgemisch wieder vollständig auf. Beim Eindunsten i. Vak. scheiden sich alsdann schwarzglänzende Kristalle von $[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ ab, welche nur mäßig luftempfindlich sind. Diese Verbindung wurde früher als „ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{7,5}\text{phen}_2$ “ oder „ $\text{Fe}_3(\text{CO})_6\text{phen}_2$ “ formuliert. Sie ist identisch mit der durch Substitution des Pyridins durch *o*-Phenanthrolin im $[\text{Fe pyr}_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ erhaltenen Substanz²⁾. Ihre Konstitution konnte analytisch und durch Leitfähigkeitsmessungen eindeutig festgestellt werden.

²⁾ Vgl. J. G. FLOSS, Dissertat. Technische Hochschule München 1957.

Unter Berücksichtigung der bereits früher²⁾ nachgewiesenen Verbindungen sind somit sämtliche *Tri-o-phenanthrolin-eisen(II)-Salze mit ein- und mehrkernigen Carbonylferrat-Anionen* bekannt:



Sie entstehen durch Basenreaktion in indifferenten Mitteln oder durch Fällung der Anionen aus wäßrig-alkalischer Lösung. Auch die entsprechenden *Hydrogensalze*⁵⁾ sind durch Fällung der Anionen aus wäßrig-neutralen oder schwach sauren Lösungen zu isolieren. Ältere, für diese Verbindungen angenommene Molekülkomplexformeln sind aus der Literatur zu streichen.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sind wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT zu großem Dank verpflichtet; der DIREKTION DER FARBENFABRIKEN BAYER, Leverkusen danken wir für die Überlassung wertvollen Ausgangsmaterials.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die für die Umsetzungen benötigten Lösungsmittel waren absolut wasserfrei und mit Stickstoff gesättigt. Das *o*-Phenanthrolin (p. A., E. MERCK) wurde durch mehrtägiges Erhitzen auf 80° i. Vak. in einer Trockenpistole über P₂O₅ vollständig entwässert (Schmp. 117°). Fe(CO)₅ wurde jeweils frisch i. Vak. destilliert. Die Umsetzungen wurden in absol. Stickstoffatmosphäre in einem Schlenk-Rohr durchgeführt, welches mit einem bis zum Boden reichenden Gaseinleitrohr sowie mit einem Rückflußkühler versehen war. Die gesamte Apparatur war durch ein Gasventil gegen das Eindringen von Luft gesichert. Im Übrigen sei bezüglich der allgemeinen Arbeitsmethodik auf frühere Arbeiten verwiesen.

Zur analytischen Bestimmung des Eisens wurde die Substanz entweder mit ammoniakalisch Wasserstoffperoxyd zerstört oder vorsichtig verglüht und der Glührückstand mit KHSO₄ aufgeschlossen. Das Eisen wurde gravimetrisch als Fe₂O₃ oder titrimetrisch mit KMnO₄ oder K₂Cr₂O₇ bestimmt.

Das Kohlenoxyd wurde durch Zersetzung mit Jod-Pyridin in Freiheit gesetzt, nach dem TÖPLER-Prinzip abgepumpt und wie üblich gasvolumetrisch bestimmt.

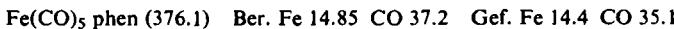
Eisenpentacarbonyl-*o*-phenanthrolin

Zu einer Lösung von 1.96 g Fe(CO)₅ (10 mMol) in 25 ccm Aceton läßt man eine Lösung von 1.80 g *o*-Phenanthrolin (10 mMol) in Aceton zutropfen. Das gelbe Reaktionsgemisch wird nun im Thermostaten langsam erwärmt. Sobald die Lösung bei ca. 65° tiefblau geworden ist, wird die Umsetzung durch rasches Abkühlen auf Raumtemperatur unterbrochen. Nach dem Abfiltrieren von bereits ausgefallenem Niederschlag wird die Lösung an Aluminiumoxyd (WOELM, alkalisfrei, Akt.-Stufe I) chromatographiert. Diese Operation muß unter strengstem Luftausschluß erfolgen. Hierzu wird die mit dem Aluminiumoxyd gefüllte Säule mehrmals vorsichtig auf ca. 10⁻⁵ Torr evakuiert und wieder mit gereinigtem Stickstoff gefüllt. Anschließend füllt man die Säule wie üblich mit dem Lösungsmittel und läßt dann die Lösung langsam und gleichmäßig zutropfen. Während das blaue Eisenpentacarbonyl-*o*-phenanthrolin in nur geringem Ausmaß adsorbiert wird und relativ schnell die Säule durchläuft, werden andere Reaktionsprodukte, insbesondere das rote [Fe phen]₃[Fe₂(CO)₈] stärker adsorbiert. Die nach dem Eluieren erhaltene reine Lösung von Fe(CO)₅ phen in Aceton wird nun bei ca. -20° i. Vak. auf ca. 1/3 ihres Volumens eingeengt. Bei ca. 0° setzt man nun vor-

sichtig gründlich ausgekochtes, mit absolutem Stickstoff gesättigtes Wasser zu, wobei eine *blau-schwarze Substanz* ausfällt. Es wird rasch filtriert und der Niederschlag mehrmals mit Wasser gewaschen. Mitunter auftretende Rotfärbung des Waschwassers deutet auf eine bereits eingetretene *geringe Zersetzung* hin.

Die Möglichkeit einer partiellen Zersetzung wird nach den bisherigen Erfahrungen ausgeschlossen, wenn man die eingeengte Lösung in einer *Tieftemperaturfritte* auf ca. -80° abkühlt und mehrere Stunden stehen lässt. Der ausgefallene Niederschlag wird bei -80° abfiltriert und bei ca. -50° i. Hochvak. getrocknet.

Der Niederschlag löst sich selbst nach mehrtägigem Stehenlassen ohne Rückstand wieder mit blauer Farbe in Aceton, Benzol und n-Hexan.



Tri-o-phenanthrolin-eisen(II)-oktacarbonyl-diferrat(-II)

Darstellung

1. *Versuch:* Erwärmt man die im vorhergehenden Versuch beschriebene Reaktionslösung in Aceton ohne nach erfolgter Blaufärbung abzukühlen weiter, so tritt bei ca. 65° CO-Entwicklung ein und die Farbe schlägt nach Rot um. Gleichzeitig beginnt sich ein *braunroter* Niederschlag abzuscheiden. Nach ca. 14 Std. bei 70° wird dieser abgetrennt, gründlich mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.5 g (81% d. Th.). Dehnt man die Reaktionszeit auf ca. 30 Std. aus, so fällt die Verbindung in quantitativer Ausbeute mit *tiefschwarzer* Eigenfarbe an. Hierbei werden im Mittel ca. 420 ccm CO (0° , 760 Torr) frei (19 mMol).

Auch die *heterogene Reaktion mit Eisentetracarbonyl* an Stelle von -pentacarbonyl (553 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (1.1 mMol) in 30 ccm Aceton und 595 mg *o*-Phenanthrolin (3.3 mMol) in 15 ccm Aceton) führt unter ähnlichen Farberscheinungen zum selben Produkt. Ausb. 865 mg (69% d. Th.); bei dieser Umsetzung werden im Durchschnitt 76 ccm CO (3.4 mMol) entbunden.

2. *Versuch:* 1.04 g (5.3 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 20 ccm Benzol werden mit 950 mg *o*-Phenanthrolin (5.3 mMol) in 30 ccm Benzol bei ca. 80° , wie beschrieben, umgesetzt. Nach 30 Std. wird filtriert; die Lösung ist noch intensiv blau. Der rotbraune Niederschlag wird gründlich mit Petroläther gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Ausb. 740 mg (45% d. Th.).

Bei Verwendung von *Eisentetracarbonyl* (730 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (1.45 mMol) in 30 ccm Benzol und 785 mg *o*-Phenanthrolin (4.35 mMol) in 30 ccm Benzol) bleibt die Lösung bis zur Beendigung der Reaktion nach 30 Std. infolge nicht umgesetzten Tetracarbonyls grün. Gründliches Auswaschen des angefallenen Niederschlags ist erforderlich.

3. *Versuch:* Läßt man Eisenpentacarbonyl und *o*-Phenanthrolin in den gleichen Mengen wie beim Versuch in Aceton in *Pyridin* bei Raumtemperatur aufeinander einwirken, so färbt sich die Lösung alsbald rot, und es lassen sich nach mehrtägigem Aufbewahren rotbraune Kristalle abtrennen. Erwärmt man hingegen sofort auf ca. 80° , so tritt kurzzeitig die beschriebene grünblaue Färbung auf, und nach einsetzender CO-Entwicklung erstarrt alsbald das ganze Reaktionsgemisch zu einem Kristallbrei. Es wird mit Pyridin aufgeschlämmt und abgesaugt. Nach gründlichem Auswaschen mit Petroläther wird durch mehrtägiges Trocknen bei 120° i. Hochvak. anhaftendes Kristall-Pyridin vollständig entfernt.

4. *Versuch:* Die Verbindung wurde zum Vergleich auch aus den entsprechenden Ionen dargestellt. Eine aus 610 mg $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (1.67 mMol) und 15 ccm 1*n* methanolischer KOH

erhaltene Lösung von Natrium-oktacarbonyl-diferrat⁶⁾ wird in eine wäßrig alkalische Lösung von $[Fe\ phen_3]SO_4$ (aus 25 ccm 2 n KOH und 23 ccm 0.1 n $[Fe\ phen_3]SO_4$ -Lösung bereitet) hineinfiltriert. Es fällt sofort ein rotbrauner Niederschlag aus. Nach dem Filtrieren wird mit Wasser gewaschen. Das gleichzeitig in geringen Mengen anfallende $[Fe\ phen_3][Fe_2(CO)_8H_2]$ kann durch vorsichtiges Auswaschen mit Aceton, worin es etwas besser löslich ist als das Neutralsalz, abgetrennt werden.

Die nach diesen verschiedenen Verfahren dargestellte Verbindung löst sich relativ gut in Methanol und Äthanol, mäßig in Aceton. In Wasser, Äther, Dioxan, Dimethylformamid und in unpolaren organischen Lösungsmitteln wie Benzol, n-Hexan u. a. ist sie unlöslich. Ausgezeichnet löslich ist sie hingegen in Eisessig; die Verbindung kann hieraus jedoch nicht umkristallisiert werden, da sie hierbei stets in Form eines Sirups anfällt. Zur Reinigung verwendet man am besten eine warm gesättigte Lösung in Methanol, woraus man sie durch Zusatz von Wasser ausfällen kann.

Die Identität der beschriebenen Reaktionsprodukte konnte sowohl analytisch als auch durch Vergleich ihrer IR-Spektren bewiesen werden.

$[Fe\ phen_3][Fe_2(CO)_8]$ (932.2) Ber. Fe 17.98 C 56.68 H 2.59 N 9.02 CO 24.03
Gef. Fe 18.0 C 56.7 H 2.68 N 8.94 CO 23.1

Elektrische Leitfähigkeit und Umsetzungen

Leitfähigkeitsmessungen in Eisessig: Die Messungen wurden in einem graduierten Gefäß mit zwei Platinenelektroden und einer Widerstandskapazität von $C = 0.2000\text{ cm}^{-1}$ vorgenommen, welches die Einführung der Substanz und des Lösungsmittels im Stickstoffgegenstrom gestattet. Als Widerstandsmeßgerät diente ein „Konduktoskop“ der Firma LAUTENSLÄGER, München. Die Messungen wurden bei 20° und einer Frequenz von 50 Hz durchgeführt. Der als Lösungsmittel verwendete reinste, wasserfreie Eisessig besitzt eine Eigenleitfähigkeit, welche außerhalb des Meßbereichs des Konduktoskops liegt ($\kappa < 0.2 \cdot 10^{-6}\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$).

$[Fe\ phen_3][Fe_2(CO)_8]$: $\kappa = 22.5 \cdot 10^{-6}\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$; $v = 1540\text{ l/Mol}$; $\mu = 34.6\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ Mol}^{-1}$

Zum Vergleich:

$[Fe\ phen_3]SO_4$: $\kappa = 23.1 \cdot 10^{-6}\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^{-1}$; $v = 1625\text{ l/Mol}$; $\mu = 37.5\text{ }\Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ Mol}^{-1}$

Fällung des Kations als $[Fe\ phen_3]_2[B(C_6H_5)_4]_2$: Zu einer Lösung von 59.3 mg $[Fe\ phen_3][Fe_2(CO)_8]$ in 100 ccm Methanol läßt man eine gesättigte Methanol-Lösung von $Na[B(C_6H_5)_4]$ zutropfen. Der sofort ausfallende voluminöse, rote Niederschlag wird in der Kälte abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und bei 110° getrocknet. Gef. 77.4 mg $[Fe\ phen_3][B(C_6H_5)_4]_2$, ber. 78.6 mg.

Fällung des Kations als FeS : 179.4 mg $[Fe\ phen_3][Fe_2(CO)_8]$ werden in einem Schlenk-Rohr mit 50 ccm Wasser aufgeschlämmt. Zu dieser Suspension werden 10 ccm Äthylendiaminhydrat und eine Lösung von 243 mg $Na_2S \cdot 9H_2O$ in 50 ccm Wasser gegeben. Anschließend wird über Nacht geschüttelt. Der FeS -Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Wasser und Methanol gewaschen und zur Analyse gebracht. Es werden 14.8 mg Fe_2O_3 , entspr. 32.0% des Gesamteisens gefunden. (Ohne Zusatz von Äthylendiaminhydrat oder auch Pyridin läßt sich aus der wäßrigen Suspension das Kation nicht als FeS fällen.)

Tri-o-phenanthrolin-eisen(II)-tridekacarbonyl-tetraferrat(–II)

Erhitzt man den bei der Umsetzung von Eisenpentacarbonyl oder -tetracarbonyl mit o-Phenanthrolin in Pyridin bei 80° entstandenen Kristallbrei ohne zu filtrieren weiter auf

⁶⁾ W. HIEBER und G. BRENDL, Z. anorg. allg. Chem. 289, 335 [1957].

ca. 100°, so löst sich dieser im Reaktionsgemisch wieder vollständig auf. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein braunschwarzer Niederschlag ab, welcher wie üblich isoliert, durch scharfes Trocknen von anhaftendem Pyridin befreit und gereinigt wird.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man eine frisch bereitete, filtrierte Lösung von $[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ in Dimethylformamid oder Methanol entsprechend früheren Vorschriften^{2,3)} mit α -Phenanthrolin versetzt; ihre Identität zeigt auch ein Vergleich der IR-Spektren.

$[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ (1184.0) Ber. Fe 23.55 N 7.09 CO 30.8

Gef. Fe 23.60 N 7.13 CO 28.9

Wie beim Oktacarbonyl-diferrat beschrieben, läßt sich auch hier das kationische Eisen durch Natriumtetraphenyloborat fällen. Aus einer Lösung von 257.3 mg $[\text{Fe phen}_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ werden 256.3 mg $[\text{Fe phen}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$, entspr. 19.3 % des Gesamteisens, erhalten.

KARL DIMROTH und HERWIG FREYSCHLAG

Über ungesättigte heterocyclische Siebenringssysteme mit aromatischen Eigenschaften, III¹⁾

DERIVATE DES OXA-TROPILIDENS

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 23. April 1957)

Die Synthese eines Derivates des Oxa-cycloheptatriens („Oxa-tropilidens“), das ungewöhnlich stabil und weder durch starke Säuren noch durch Alkalien spaltbar ist, wird beschrieben. Es ist weitaus beständiger als die bisher untersuchten Derivate von Siebenringssystemen mit N und S als Heteroatomen.

Heterocyclische, dreifach ungesättigte Siebenringssysteme mit einem Sauerstoff als Heteroatom waren u. W. bisher unbekannt. Nachdem wir vor kurzem¹⁾ die Darstellung ungesättigter Siebenringverbindungen mit einem N und mit einem S als Heteroatom beschreiben konnten und gefunden hatten, daß diese Verbindungen in mancher Hinsicht „aromatische“ Eigenschaften besitzen, schien die Synthese der entsprechenden O-Verbindung von besonderem Interesse: Von allen in Frage kommenden Ringatomen zeichnet sich nämlich das O-Atom durch den geringsten Raumbedarf aus; er ist sogar noch kleiner als der des C-Atoms²⁾. Da auch der Valenzwinkel des Sauerstoffs etwa ebenso groß ist wie der des gesättigten Kohlenstoffs, müßte unter allen diesen ungesättigten Siebenringen der O-enthaltende derjenige sein, welcher in seinem räumlichen Bau einem ebenen Ring am nächsten kommt. Diese Tatsache sowie die Möglichkeit, mit Hilfe des am O-Atom befindlichen un-

¹⁾ I. Mitteil.: K. DIMROTH und H. FREYSCHLAG, Chem. Ber. **89**, 2602 [1956]; Angew. Chem. **68**, 518 [1956]; II. Mitteil.: K. DIMROTH und G. LENKE, Chem. Ber. **89**, 2608 [1956]; Angew. Chem. **68**, 519 [1956]; vorläufige Mitteil.: K. DIMROTH und H. FREYSCHLAG, ebenda **69**, 95 [1957].

²⁾ G. BRIEGLEB in Fortschr. chem. Forsch. I, 642 [1949/1950].