

WALTER HIEBER und ALFRED LIPP

Reaktionen der Eisencarbonyle mit verschiedenartigen Basen, III¹⁾

Umsetzungen mit Derivaten der Pyridinreihe und anderen N-Basen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 17. April 1959)

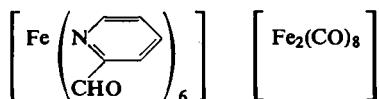
In Erinnerung an die gemeinsamen Jahre in Würzburg und München und die nun 40 Jahre bestehende Freundschaft, Stefan Goldschmidt zu seinem 70. Geburtstag gewidmet

Die Umsetzungen des Eisenpentacarbonyls mit Derivaten der Pyridinreihe, z. B. Pyridin-aldehyd-(2) und koordinativ 2-zähligen Pyridin-aldehyd-(2)-imiden, wie dem Methyl- und Äthylimid, führen zu Octacarbonyldiferraten mit hexakoordiniertem Kation, z. B. $[\text{Fe}(\text{RN}=\text{CH}-\text{NC}_5\text{H}_4)_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$. Mitunter verläuft die Reaktion über eine tieffarbige Additionsverbindung des betr. Amins mit Pentacarbonyl, die beim Anil als $2 \text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CH}-\text{NC}_5\text{H}_4$ gefäßt wurde. Weiterhin entstehen im letzteren Fall mit Eisentetracarbonyl, wie auch mit Pyridin-aldehyd-(2)-*p*-tolil, ferner mit *o*-Phenyldiamin oder Bipyridyl-(2,2') und Pentacarbonyl Hendecacarbonylirferrate, während sich mit Isochinolin, Pyrrolidon und Methylpyrrolidon und Pentacarbonyl Tridecacarbonyltetraferrate bilden, z. B. die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{RN}=\text{CH}-\text{NC}_5\text{H}_4)_3][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ oder $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}(\text{CH}_3))_4][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$. — Die für die Carbonylferrate angenommene Struktur mit 2-, 3- und 4-kernigen Anionen wird schließlich durch IR-Absorptionsspektren gestützt. Insgesamt zeigen so die Ergebnisse den spezifischen Einfluß der betr. komplexbildenden Komponente auf den Reaktionstyp.

1. OCTACARBONYLDIFERRATE

In Fortführung früherer Arbeiten²⁾ wurden die Reaktionen von Eisencarbonylen mit weiteren Pyridinderivaten und anderen N-Basen untersucht.

Bei der Reaktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Pyridin-aldehyd-(2) entsteht bei 80° in Benzol schwarzbraunes, pyrophores Hexakis-[pyridin-aldehyd-(2)]-eisen(II)-octacarbonyldiferrat,



Die Reaktion verläuft nur träge, ähnlich der des α -Picolins²⁾. Die ionogene Struktur der Verbindung wird durch die Abspaltbarkeit des kationischen Eisens bewiesen; in

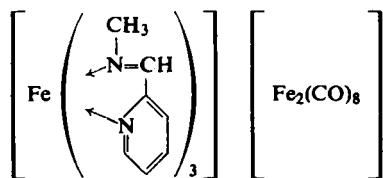
¹⁾ 104. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 103. Mitteil.: W. HIEBER und W. FREYER, Chem. Ber. 92, 1765 [1959]; II. Mitteil.: W. HIEBER und N. KAHLEN, Chem. Ber. 91, 2234 [1958].

²⁾ 95. und 96. Mitteil. über Metallcarbonyle, W. HIEBER und N. KAHLEN, Chem. Ber. 91, 2223, 2234 [1958].

konz. methanolischer Lösung läßt sich nämlich mit $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ („Kalignost“) das dunkelgrüne Tetraphenyloborat $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4(\text{CHO})\text{N})_6][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ fällen.

Wesentlich stärker ausgeprägt als beim Pyridin-aldehyd-(2) ist das Komplexbildungsbestreben der aus diesem Aldehyd und primärem Amin dargestellten SCHIFF-schen Basen. Besonders die *Pyridin-aldehyd-(2)-alkylimide*³⁾ übertreffen hinsichtlich ihrer Basizität wie ihres Komplexbildungsvermögens die 1.2-Diketon-dialkyl- und diarylimide. Sie verdrängen sogar Bipyridyl-(2.2') aus dem Eisen(II)-Kationkomplex, und zwar vollständig, sofern man Pyridin-aldehyd-(2)-methylimid im Überschuß einwirken läßt. Die beiden genannten N-Basen zeigen somit etwa gleich stark ausgeprägtes Komplexbildungsvermögen. Entspr. Arylimine stehen demgegenüber in der Komplexbildungstendenz zurück. Die mit *Pyridin-aldehyd-(2)-arylimiden* erhaltenen Schwermetallkomplexe⁴⁾ stellen hinsichtlich Darstellungsbedingungen und Stabilität typische Übergangsglieder zwischen Komplexen mit Pyridin-aldehyd-(2)-alkylimiden und 1.2-Diketon-dianilen dar. Es läßt sich so folgende Reihe bifunktionaler N-Basen abnehmenden Komplexbildungsbestrebens aufstellen: Pyridin-aldehyd-(2)-methylimid (ähnlich Bipyridyl-(2.2')) → Pyridin-aldehyd-(2)-arylimid → 1.2-Diketon-dialkyl- und diarylimide.

Dementsprechend verläuft die Umsetzung des *Eisenpentacarbonyls* mit *Pyridin-aldehyd-(2)-methylimid* in Benzol bei 80° leicht und mit guter Ausbeute. Die Blaufärbung der Lösung, die nach wenigen Minuten eintritt, dürfte wie im System Eisen-carbonyl-*o*-Phenanthrolin auf die Bildung eines in Benzol löslichen Additionsproduktes des Amins mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zurückzuführen sein⁵⁾. Als bald scheidet sich nun aus der blauen Lösung eine tiefrote kristalline Substanz aus, die in Acetonlösung deutliche Leitfähigkeit zeigt. Die Fällbarkeit von $1/3$ des gesamten Eisens als Hydroxyd bestätigt, daß es sich um ein *Tris-[pyridin-aldehyd-(2)-methylimid]-eisen(II)-octacarbonylferrat* handelt:



Die Verbindung mit nur zwei kationischen Komplexliganden, d.h. *Bis-[pyridin-aldehyd-(2)-methylimid]-eisen(II)-octacarbonylferrat* kann bei der Reaktion des Pyridin-aldehyd-(2)-methylimids mit *Eisentetracarbonyl* erhalten werden. Die Umsetzung derselben mit $\text{K}_2[\text{HgJ}_4]$ ergibt dementsprechend $[\text{Fe}(\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2)_2][\text{HgJ}_4]$.

Die Reaktion des Eisenpentacarbonyls mit *Pyridin-aldehyd-(2)-äthylimid* zeigt im wesentlichen dasselbe Bild, sie verläuft jedoch merklich langsamer als beim Methylimid. In geringerer Ausbeute erhält man eine Substanz der Bruttozusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2)_3(\text{CO})_8$. Die geringe Leitfähigkeit in Aceton und die Feststellung des

3) G. BÄHR und H.-G. DÖGE, Z. anorg. allg. Chem. 292, 119 [1957].

4) G. BÄHR und H. THÄMLITZ, Z. anorg. allg. Chem. 282, 3 [1955].

5) W. HIEBER und J. G. FLOSS, Chem. Ber. 90, 1620 [1957].

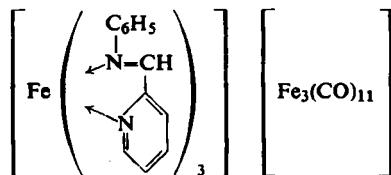
Verhältnisses $1 \text{ Fe}_{\text{kat}} : 2 \text{ Fe}_{\text{an}}$ zeigt, daß *Tris-[pyridin-aldehyd-(2)-äthylimid]-eisen(II)-octacarbonylferrat* mit nur schwach ionogener Natur vorliegt. Hinsichtlich seiner Komplexbildungstendenz stellt das Pyridin-aldehyd-(2)-äthylimid bereits einen Übergang zu den Arylimiden dar.

So läßt sich bei der Umsetzung des *Pyridin-aldehyd-(2)-anils* mit Eisenpentacarbonyl bei 80° in Benzollösung kein Disproportionierungsprodukt mehr fassen. Man erhält ohne CO-Entbindung eine tiefblaue Lösung, aus der sich bei raschem Abkühlen auf Raumtemperatur in sehr guter Ausbeute ein rotbraunes Produkt isolieren läßt. Die Eigenschaften desselben sprechen eindeutig für eine *Anlagerung des Amins* an Eisenpentacarbonyl. Die Substanz besitzt in Aceton praktisch keine Leitfähigkeit ($\mu = 0.3$) und ist in unpolaren Mitteln, wie Benzol und Petroläther, sehr gut löslich. Die *IR-spektroskopische Untersuchung* (s. u.) bestätigt das Vorliegen einer Additionsverbindung. Die nicht nennenswert luftempfindliche Substanz besitzt die Brutt Zusammensetzung $2 \text{ Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{C}_12\text{H}_{10}\text{N}_2$; doch deuten die Analysenergebnisse auf eine bereits geringe Beimengung an Basenreaktionsprodukt hin. Die Farbvertiefung gegenüber der Mehrzahl bisher bekannter Additionsverbindungen des Eisenpentacarbonyls²⁾ erklärt sich möglicherweise daraus, daß im Pyridin-aldehyd-(2)-anil ein aromatisches, stark resonanzfähiges System vorliegt. Wahrscheinlich ist die *rotbraune* Farbe darauf zurückzuführen, daß die Additionsverbindung 2 Moll. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ pro Mol. Diamin enthält, während es sich bei den *blauen* Lösungen um Verbindungen aus je 1 Mol. der Komponenten handelt.

1,2-Diketon-diarylimide, wie Diacetyl-dianil, geben mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ keine Reaktion, im Unterschied zu ihrem Verhalten gegenüber Kobaltcarbonyl⁶⁾.

II. HENDECACARBONYLTRIFERRATE

Nachdem es so nicht gelungen war, durch Umsetzung von Azomethinen der Arylreihe mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Benzollösung das erwartete Basenreaktionsprodukt zu erhalten, wurde anstelle des Eisenpentacarbonyls das reaktionsfähige *Eisentetracarbonyl* verwendet. Dabei wird die grüne Tetracarbonyl-Lösung bereits nach wenigen Minuten *tiefblau*. Es handelt sich hier wahrscheinlich ebenfalls um ein *Additionsprodukt* des durch Disproportionierung aus dem $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ entstandenen *Eisenpentacarbonyls mit 1 Mol. Pyridin-aldehyd-(2)-anil*. Bei Raumtemperatur erhält man nach ca. 20 Std. eine schwarzblaue, in der Durchsicht rubinrote, stark pyrophore Substanz, *Tris-[pyridin-aldehyd-(2)-anil]-eisen(II)-hendecacarbonyltriferrat*:

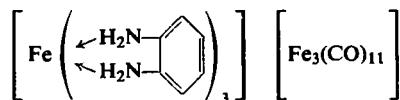


Die Leitfähigkeit in Dimethylformamid entspricht dem Elektrolytcharakter der Verbindung.

6) W. HIEBER und R. WIESBOECK, Chem. Ber. 91, 1146, 1156 [1958].

Die Reaktion des *Pyridin-aldehyd-(2)-p-tolils* mit Eisentetracarbonyl zeigt dasselbe Bild. Auch hier erhält man unter Blaufärbung der Lösung und sehr schwacher Gasentwicklung bei Raumtemperatur das *Tris-[pyridin-aldehyd-(2)-p-tolil]-eisen(II)-hendecacarbonyltriferrat*. Die Leitfähigkeit der Verbindung entspricht der des Anils.

Bemerkenswerterweise führen auch die Reaktionen mit *Bipyridyl-(2.2')* und mit *o-Phenyldiamin* zu Carbonyltriferraten. Wird *o-Phenyldiamin* mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Benzollösung auf 90° erhitzt, so scheidet sich unter Gasentwicklung ein rotbraunes, pyrophores Kristallpulver ab. Die ionogene Struktur der Substanz wurde durch Leitfähigkeitsmessungen bestätigt; die Fällbarkeit von $1/4$ des Ges.-Fe als Hydroxyd zeigt, daß ein Hendecacarbonyltriferrat vorliegt:

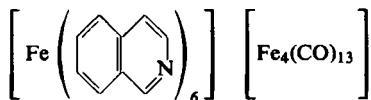


Die Reaktion des *Bipyridyls-(2.2')* mit Eisenpentacarbonyl in Benzollösung bei 80° liefert unter starker Gasentwicklung *Tris-[bipyridyl-(2.2')]-eisen(II)-hendecacarbonyltriferrat*, $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$, das in gut ausgebildeten, schwarzbraunen, pyrophoren Kristallen anfällt.

Zum Unterschied von der Reaktion mit *o-Phenanthrolin* ist hierbei keine Blaufärbung zu beobachten; zudem führt diese unter ähnlichen Bedingungen zum Octacarbonylferrat. Es zeigt sich damit wiederum eindrucksvoll der spezifische Einfluß der Aminkomponente auf den Reaktionsverlauf.

III. TRIDECACARBONYLTETRAFERRATE

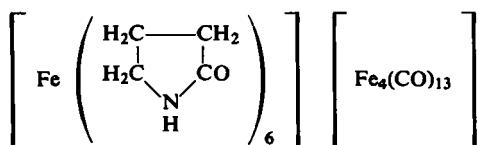
Wie bei der Umsetzung von Eisencarbonylen mit Pyridin, so erhält man auch bei der Reaktion des Eisenpentacarbonyls mit *Chinolin* und *Isochinolin* Tridecacarbonyltetraferrate. Während jedoch beim Chinolin keine definierte Verbindung zu erhalten ist, läßt sich bei dem stärker basischen Isochinolin ein *Hexaisochinolin-eisen(II)-tridecacarbonyltetraferrat* als rotbraunes, mikrokristallines Pulver isolieren:



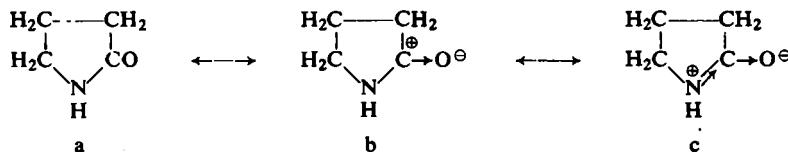
Der salzartige Charakter der Verbindung kommt in ihrer Leitfähigkeit zum Ausdruck; das Vorliegen des 4-kernigen Anions ergibt sich aus der Feststellung des Verhältnisses $1 \text{ Fe}_{\text{kat}} : 4 \text{ Fe}_{\text{an}}$ und aus IR-Messungen.

Zum Unterschied von dem aus Eisencarbonyljodid und Isochinolin dargestellten Dijodo-tetraisoquinolin-eisen(II), $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_4\text{J}_2]$, enthält bemerkenswerterweise das Kation im Tridecacarbonyltetraferrat 6 Liganden. Ähnliche Verhältnisse liegen beim 2,4-Lutidin vor²⁾. Dagegen zeigt in der Verbindung $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_4][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ das Co im Kation die Koordinationszahl 4.

Beim Erhitzen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und *Pyrrolidon* auf 80° erhält man das in schwarz-roten, prächtigen, kaum luftempfindlichen Nadeln kristallisierende *Hexapyrrolidoneisen(II)-tridecacarbonyltetraferrat*:

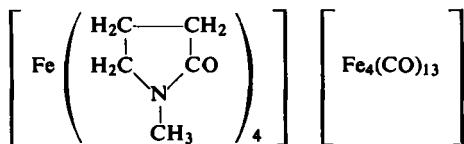


Die Leitfähigkeit in Aceton beweist den ionogenen Aufbau der Verbindung; die vierkernige Struktur des Anions wird u.a. durch Fällungsanalysen mit $[\text{Ni}(o\text{-phen})_3]\text{Cl}_2$ sichergestellt. Wahrscheinlich erfolgt die Bindung des Pyrrolidons an das Metall über den Aminstickstoff, doch ist unter Berücksichtigung mesomerer Grenzstrukturen (a-c) auch eine Bindung über den Sauerstoff der Carbonylgruppe denkbar.



Speziell im Falle c kann die Bindung des Pyrrolidons am Sauerstoff erfolgen.

In gleicher Weise wie beim Pyrrolidon führt die Reaktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit *N*-Methyl-pyrrolidon zu einer salzartigen Verbindung, dem *Tetrakis-[N-methyl-pyrrolidoneisen(II)-hendecacarbonyltetraferrat*, dessen Struktur durch Leitfähigkeits-



messung und Feststellung des Verhältnisses $1 \text{ Fe}_{\text{kat}} : 4 \text{ Fe}_{\text{an}}$ sichergestellt wird.

Zum Unterschied von dem Reaktionsprodukt aus Eisencarbonyljodid und *N*-Methyl-pyrrolidon enthält diese Verbindung nur 4 Liganden im Kation. Dagegen besitzt die *N*-Methyl-pyrrolidon-Verbindung des Kobalts



wieder ein hexakoordiniertes Kation.

Interessanterweise lässt sich bei der Umsetzung des Eisenpentacarbonyls mit dem am Stickstoff methylierten Piperidin kein Reaktionsprodukt mehr fassen. Dagegen ist ein Hexaformylpiperidin-eisen(II)-tridecacarbonyltetraferrat bekannt²⁾. Für die größere Reaktionsfähigkeit des *N*-Methyl-pyrrolidons und des Formylpiperidins dürfte daher jeweils auch der Sauerstoff der Carbonylgruppe (vgl. oben, Grenzstruktur c) verantwortlich sein. Es zeigt sich allgemein, daß die Tendenz zur Komplexbildung auch bei nur einzähligen Liganden zunimmt, wenn diese 2 „aktive“, d.h. normalerweise zur koordinativen Bindung befähigte Gruppen enthalten.

IR-ABSORPTIONSMESSUNGEN

Wie neuere Untersuchungen zeigten, kann die Lage der infrarotaktiven C—O-Valenzschwingungen bei streng polar gebauten Carbonylferraten zu ihrer Charakterisierung herangezogen werden. So tritt bei den $[\text{Ni}(o\text{-phen})_3]$ -Salzen eine deutliche stufenweise Frequenzerhöhung in Richtung $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{1\ominus} \rightarrow [\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2\ominus} \rightarrow [\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^{2\ominus}$ ein; $\nu_{\text{CO}} = 1847, 1912 \rightarrow 1924 \rightarrow 1937/\text{cm}$. Unter der Annahme, daß durch die formale negative Aufladung des zentralen Eisens der Doppelbindungscharakter der Me—C-Bindung begünstigt wird, läßt sich die angeführte Frequenzverschiebung zwanglos erklären.

Carbonylferrate mit dem $[\text{Fe}(\text{pyrr})_6]^{2\ominus}$ -Kation sind ähnlich polar gebaut wie die entsprechenden $[\text{Ni}(o\text{-phen})_3]$ -Verbindungen, so daß ihre C—O-Valenzschwingungen direkt miteinander verglichen werden können. Für $[\text{Fe}(\text{pyrr})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ ist somit eindeutig Vierkernigkeit nachzuweisen ($\nu_{\text{CO}} = 1936/\text{cm}$). Die Erhöhung der C—O-Valenzfrequenz im $[\text{Fe}(\text{i-chin})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ ($\nu_{\text{CO}} = 1958/\text{cm}$) dürfte auf der verminderten Polarität dieser Verbindung beruhen.

Von den dreikernigen Carbonylferraten wurde das $[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ untersucht. Sein Absorptionsspektrum stützt die angeführte Formel. Im Gegensatz zu den Carbonylferraten zeigen die Addukte mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Absorptionsbanden im Bereich der C—O-Valenzfrequenzen des Eisenpentacarbonyls.

C—O-Valenzschwingungen

Substanz	Frequenz cm^{-1}	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$			
		2100	2000	1900	1800
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	2084 m, 2028 ss 1994 s, 1935 ww	1	1	1	
$2 \text{ Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2$	in CCl_4 2065 s, 2015 ss 1998 s, 1983 s 1952 s fest in KBr 2063 s, 2000 s 1989 ss, 1938 s 1921 s		1	1	1
$[\text{Fe}(\text{bipy})_3][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^*$	2014 ww, 1932 ss 1918 ww (sh) 1879 w, 1866 m			1	1
$[\text{Fe}(\text{i-chin})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^*$	1994 w, 1958 ss 1900 m, 1875 m		1	1	1
$[\text{Fe}(\text{pyrr})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]^*$	1989 w, 1936 ss		1	1	
$[\text{Ni}(o\text{-phen})_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ (aus $[\text{Fe}((\text{CH}_3)_2\text{SO})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$)	2023 w, 1940 ss	1		1	

* bipy = Bipyridyl-(2.2'); i-chin = Isochinolin; pyrr = Pyrrolidon.

Die Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-Infrarotspektrophotometer M 21 von Herrn Dr. O. VOHLER aufgenommen.

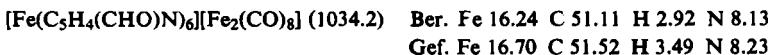
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bezüglich der allgemeinen Versuchsmethodik wird auf frühere Arbeiten verwiesen²⁾.

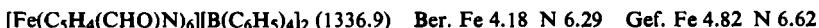
I. Octacarbonyldiferrat

1. Hexakis-(pyridin-aldehyd-(2))-eisen(II)-octacarbonyldiferrat: Die Reaktion wird, wie die nachfolgend beschriebenen, in einem Schlenk-Rohr von ca. 70 ccm Inhalt mit aufgesetztem Rückflußkühler durchgeführt. Die gesamte Apparatur ist durch ein Quecksilberventil gegen das Eindringen von Luft gesichert.

Ein Gemisch von 5 g (46.7 mMol) Pyridin-aldehyd-(2), gelöst in 20 ccm Benzol, und 6 ccm (8.7 g, 44 mMol) Eisenpentacarbonyl wird auf 80° erhitzt. Nach etwa 24 stdg. Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe scheidet sich unter stetiger CO-Entbindung in sehr guter Ausbeute ein schwarzbraunes, äußerst feines Pulver ab. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, reichlich mit Benzol, dann mit etwa 20 ccm Aceton, schließlich mit Äther und Petroläther gewaschen. Die Substanz löst sich wenig mit roter Farbe in Methanol; aus dieser Lösung läßt sie sich mit Äther herausdrücken und auf diese Weise reinigen. Dimethylformamid und Chloroform lösen etwas besser als Methanol; in Aceton, Benzol, Äther und Petroläther ist die Substanz unlöslich. Nach dem Trocknen erhält man ein äußerst feinkristallines, stark pyrophores dunkelbraunes Pulver.



Umsetzung: Versetzt man eine konz. Methanolösung der Substanz mit einer solchen von Natriumtetraphenyloborat, so fällt sofort ein voluminöser, dunkelgrüner Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren mit Methanol und Äther gewaschen wird. Die luftbeständige Substanz löst sich sehr gut in Dimethylformamid, mäßig in Aceton; in Methanol und Äther ist sie unlöslich.



2a. Tris-(pyridin-aldehyd-(2)-methylimid)-eisen(II)-octacarbonyldiferrat: Ein Gemisch von 4.5 g (43.7 mMol) Pyridin-aldehyd-(2)-methylimid und 5 ccm (7.25 g, 37 mMol) Eisenpentacarbonyl in 15 ccm Benzol wird auf 80° erhitzt. Unter starker Gasentwicklung wird die Lösung tiefblau, was auch bei der Umsetzung von Pentacarbonyl mit o-Phenanthrolin zu beobachten ist. Durch Bestrahlen mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe wird die Reaktion wesentlich begünstigt. Bereits sehr bald scheidet sich eine schwarze Substanz ab. Nach 20 Stdn. wird der Versuch abgebrochen; das Reaktionsgemisch ist dabei immer noch tiefblau. Man läßt abkühlen, saugt ab und wäscht sehr gut mit Benzol, Äther und schließlich Petroläther nach. Nach dem Trocknen fast schwarze, an der Luft recht beständige Substanz. Unterm Mikroskop tiefrote, feinkristalline Nadeln, die sich in Aceton und Methanol nur wenig mit intensiv roter Farbe lösen. In Dimethylformamid löst sich die Substanz sehr gut, nicht dagegen in Äther, Petroläther und Benzol.



Leitfähigkeit: 4.0 mg in Subst. 19.80 ccm Dimethylformamid. $v = 3723 \text{ l/Mol}$; $x = 19 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\mu = 70 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens: durch Na_2S : 532.4 mg Subst.: gef. Fe_{kat} 38.90 mg, entspr. 32.9% d. Ges.-Fe; Fe_{an} 77.0 mg, entspr. $\text{Fe}_{\text{kat}} : \text{Fe}_{\text{an}} = 1 : 1.97$.

Umsetzungen: a) Man löst etwa 100 mg des Komplexes in 40 ccm Methanol. Das kationische Eisen wird nun mit einer konz. methanolischen Lösung von $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ gefällt. Der violettrote Niederschlag wird auf einer G₄-Fritte abgesaugt, mit 20 ccm Methanol und mit Äther ge-

waschen und i. Hochvak. getrocknet. Unterm Mikroskop violette, gut ausgebildete Nadeln, die wenig in Methanol und Aceton, sehr gut in Dimethylformamid löslich sind; in unpolaren Mitteln sind sie unlöslich.

[Fe(C₇H₈N₂)₃][HgJ₄] (1124.6) Ber. Fe 4.97 C 22.43 H 2.15 N 7.45
Gef. Fe 5.00 C 20.89 H 2.12 N 7.04

b) Die Fällung des kationischen Eisens erfolgt, wie oben, in konz. Methanollösung mit *Natriumtetraphenyloborat*. Bei Zugabe von Fällungsreagenz entsteht sofort ein prächtig purroter Niederschlag. Nach dem Abfiltrieren wird mit wenig Methanol und viel Äther gewaschen und mehrere Stdn. i. Hochvak. getrocknet. Unterm Mikroskop feinkristalline, purpurote Nadelchen, die sich in Aceton und Methanol wenig, in Dimethylformamid sehr gut lösen; in Wasser und verdünnter Salzsäure sind sie unlöslich.

[Fe(C₇H₈N₂)₃][B(C₆H₅)₄]₂ (1054.7) Ber. Fe 5.30 H 6.12 N 7.95 Gef. Fe 5.86 H 5.93 N 7.25

2b. *Bis-[pyridin-aldehyd-(2)-methylimid]-eisen(II)-octacarbonydiferrat*: 500 mg (1.2 mMol) *Eisenpentacarbonyl* werden in einem Benzol-Petroläthergemisch (60 ccm, 1:1) mit 1 g (9.3 mMol) *Pyridin-aldehyd-(2)-methylimid* versetzt. Nach kurzer Zeit setzt die Reaktion ein, wobei die grüne Farbe der überstehenden Tetracarbonyllösung in intensives Blaurot umschlägt. Unter ganz geringer Gasentwicklung, die bald völlig aufhört, erhält man nach 2 Tagen ein dunkelrotes, nicht pyrophores Produkt, das abgesaugt und mit Benzol und Petroläther gewaschen wird. Nach dem Trocknen i. Hochvak. erhält man glänzende, schwarzrote Kristalle, die gut in Methanol und Aceton und besonders leicht in Dimethylformamid löslich sind. — Das Kation kann wie oben in methanolischer Lösung mit K₂[HgJ₄] gefällt werden. Der rot-violette Niederschlag wird abfiltriert und mit Benzol und Äther gut gewaschen. Nach der Analyse liegt die Verbindung [Fe(C₇H₈N₂)₂][HgJ₄] vor.

[Fe(C₇H₈N₂)₂][Fe₂(CO)₈] (631.9) Ber. Fe 26.51 C 41.81 H 2.55 N 8.97
Gef. Fe 25.73 C 41.09 H 2.85 N 9.21

3. *Tris-[pyridin-aldehyd-(2)-äthylimid]-eisen(II)-octacarbonydiferrat*: Ein Gemisch von 3.5 g (26.0 mMol) *Pyridin-aldehyd-(2)-äthylimid*, 3 ccm (4.35 g, 22 mMol) *Eisenpentacarbonyl* und 15 ccm Benzol wird 48 Stdn. auf 80° erhitzt und dabei mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. Nach dem Abkühlen entsteht ein fester Kristallbrei, der abfiltriert und solange mit Petroläther gewaschen wird, bis das Filtrat farblos ist (ca. 200 ccm). Schwarze, feinkristalline, luftempfindliche Substanz, die sich in Aceton und Dimethylformamid, nicht dagegen in Äther, Petroläther und Benzol löst.

[Fe(C₈H₁₀N₂)₃][Fe₂(CO)₈] (794.2) Ber. Fe 21.10 C 47.29 H 3.81 N 10.58
Gef. Fe 21.74 C 48.00 H 4.62 N 10.91

4. *Bis-[eisenpentacarbonyl]-pyridin-aldehyd-(2)-anil*: Zu einer Lösung von 4 ccm (5.8 g, 30 mMol) *Eisenpentacarbonyl* in 20 ccm Benzol gibt man eine solche von 1 g (5.49 mMol) *Pyridin-aldehyd-(2)-anil* in Benzol, erhitzt das Reaktionsgemisch auf 80° und bestrahlt mit einer Hg-Lampe. Nach 60 Stdn. wird die Reaktion abgebrochen, die tiefblaue Lösung rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und sofort filtriert. Beim Auswaschen mit Petroläther geht die in sehr guter Ausbeute anfallende Substanz leicht mit rotbrauner Farbe in Lösung. Nach dem Trocknen i. Hochvak. erhält man eine schön kristalline, mäßig luftempfindliche Substanz, die sich gut in Petroläther, Äther und Methanol löst. Die Analysenergebnisse weisen bereits auf eine Beimengung an Basenreaktionsprodukt hin.

2Fe(CO)₅·C₁₂H₁₀N₂ (574.0) Ber. Fe 19.45 C 46.00 H 1.78 N 4.88
Gef. Fe 21.14 C 46.84 H 2.69 N 5.61

Leitfähigkeit: 17.0 mg Subst. in 20.61 ccm Aceton. $\nu = 696 \text{ l/Mol}$; $\times = 0.4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\mu = 0.3 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$.

II. *Hendecacarbonyltriferrat*

1. *Tris-[pyridin-aldehyd-(2)-anil]-eisen(II)-hendecacarbonyltriferrat:* Die Suspension von 2.5 g (5 mMol) *Eisenpentacarbonyl* in Petroläther wird mit einer Lösung von 3 g (16.4 mMol) *Pyridin-aldehyd-(2)-anil* in 20 ccm Benzol versetzt. Nach etwa 5 Min. beginnt die Reaktion unter CO-Entwicklung, wobei die grüne Farbe der überstehenden Tetracarbonyllösung in intensives Dunkelblau umschlägt. Die immer schwächer werdende Gasentwicklung hört nach ca. 2 Stdn. völlig auf. Am anderen Tage wird die Reaktion abgebrochen, der reichliche Niederschlag abgesaugt, mit Petroläther und Benzol gut gewaschen und getrocknet. Schwarzblaue, in der Durchsicht rubinrote, stäbchenförmige, pyrophore Kristalle, die sich in Methanol und Aceton, besser in Dimethylformamid, nicht aber in Petroläther, Benzol und Äther lösen.

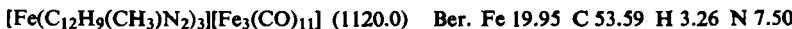


Ber. Fe 20.73 C 52.35 H 2.82 N 7.80

Gef. Fe 21.21 C 52.37 H 3.50 N 7.74

Leitfähigkeit: 21.9 mg Subst. in 20.10 ccm Dimethylformamid; $v = 990 \text{ l/Mol}$; $\kappa = 49 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\mu = 48 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$.

2. *Tris-[pyridin-aldehyd-(2)-p-tolil]-eisen(II)-hendecacarbonyltriferrat:* Die Reaktion von 2 g (4 mMol) *Eisenpentacarbonyl* in 50 ccm Benzol/Petroläther (1:1) mit 3 g (15.3 mMol) *Pyridin-aldehyd-(2)-p-tolil* in 20 ccm Benzol bei Raumtemperatur setzt langsamer ein als bei der vorhergehenden, doch hält auch hier die sehr schwache Gasentwicklung etwa 2 Stdn. an. Nach 15 Stdn. wird die tiefblaue Lösung filtriert (G_4) und der reichliche Niederschlag zuerst mit Benzol, dann mit viel Petroläther (ca. 200 ccm) gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Schwarzblaue, unterm Mikroskop tiefrote, pyrophore Nadelchen, die sich sehr gut in Dimethylformamid, mäßig in Methanol und Aceton, nicht in Petroläther und Benzol lösen.



Ber. Fe 19.95 C 53.59 H 3.26 N 7.50

Gef. Fe 19.51 C 52.81 H 3.94 N 7.72

Leitfähigkeit: 36.0 mg Subst. in 19.60 ccm Dimethylformamid; $v = 610 \text{ l/Mol}$; $\kappa = 69 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\mu = 43 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$.

3. *Tris-[o-phenylenediamin]-eisen(II)-hendecacarbonyltriferrat:* 1.2 g (11.1 mMol) sorgfältig gereinigtes *o-Phenylenediamin* werden mit 5 ccm (7.25 g, 37.5 mMol) *Eisenpentacarbonyl* versetzt und das Gemisch in 20 ccm Benzol gelöst. Beim Erhitzen auf 90° wird das Reaktionsgemisch allmählich tiefrot, und nach etwa 30 Stdn. hat sich ein rotbrauner Niederschlag gebildet. Man lässt abkühlen, saugt ab und trennt das Reaktionsprodukt von nicht umgesetztem *o-Phenylenediamin* durch Waschen mit Benzol und Äther. Nach dem Trocknen i. Hochvak. erhält man eine rotbraune, pyrophore Substanz, die in Aceton und Methanol sehr gut, in Benzol und Petroläther nicht löslich ist.

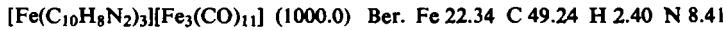


Ber. Fe 26.10 C 40.70 H 2.83 N 9.83

Gef. Fe 25.91 C 40.44 H 3.05 N 10.22

Leitfähigkeit: 61.7 mg Subst. in 20.90 ccm Aceton; $v = 290 \text{ l/Mol}$; $\kappa = 184 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$; $\mu = 54 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$.

4. *Tris-[bipyridyl-(2.2')]-eisen(II)-hendecacarbonyltriferrat:* 500 mg (3.19 mMol) *Bipyridyl-(2.2')*, gelöst in 20 ccm Benzol, werden 24 Stdn. mit 4 ccm (5.80 g, 30 mMol) *Eisenpentacarbonyl* auf 80° erhitzt. Unter Gasentwicklung scheiden sich Kristalle ab, auch ohne Bestrahlung mit einer Hg-Lampe. Nach dem Abkühlen wird auf einer Fritte gesammelt und das Produkt wie üblich gewaschen und getrocknet. Gut ausgebildete, schwarzbraune, pyrophore Kristalle, die mäßig löslich in Methanol und Aceton, unlöslich in Petroläther und Benzol sind; sehr gut mit der charakteristischen hellroten Farbe des $[\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+}$ löst dagegen Dimethylformamid.



Ber. Fe 22.34 C 49.24 H 2.40 N 8.41

Gef. Fe 22.00 C 49.38 H 2.62 N 8.64

Leitfähigkeit: 8.3 mg Subst. in 19.60 ccm Dimethylformamid; $v = 2362 \text{ l/Mol}$; $x = 26 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\mu = 62 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

III. Tridecacarbonyltetraferrate

1. *Hexaisochinolin-eisen(II)-tridecacarbonyltetraferrat:* 5 ccm (7.25 g, 37 mMol) *Eisenpentacarbonyl*, 7 g (54.1 mMol) *Isochinolin* und 15 ccm Benzol werden 20 Stdn. auf 85° erhitzt; gleichzeitig wird mit einer Hg-Niederdrucklampe bestrahlt. Sehr bald scheiden sich unter starker Gasentwicklung und Rotfärbung der Lösung dunkelrotbraune Kristalle ab. Man lässt abkühlen, sammelt auf einer Fritte und wäscht mit wenig Benzol und viel Petroläther von noch anhaftendem Isochinolin frei. Nach dem Trocknen i. Hochvak. erhält man ein mikrokristallines Pulver, das sich in Dimethylformamid gut, in Aceton und Methanol kaum und in unpolaren Mitteln nicht löst. Das Produkt ist zwar nicht pyrophor, doch immerhin luftempfindlich.

[Fe(C₉H₇N)₆][Fe₄(CO)₁₃] (1418.3) Ber. Fe 19.69 C 56.73 H 2.98 N 5.93
Gef. Fe 19.63 C 55.72 H 3.57 N 5.71

Leitfähigkeit: 7.4 mg Subst. in 19.55 ccm Dimethylformamid; $v = 3746 \text{ l/Mol}$; $x = 13 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\mu = 48 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$. Nach 20 Min. beginnt der Widerstand der Lösung infolge Zersetzung zu steigen.

2. *Hexapyrrolidon-eisen(II)-tridecacarbonyltetraferrat:* 6 g (70.5 mMol) reinstes *Pyrrolidon* werden mit 5 ccm (7.25 g, 37 mMol) *Eisenpentacarbonyl* in ca. 10 ccm Benzol unter Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe 50 Stdn. bei 80° gehalten. Unter Gasentwicklung wird die gelbe Lösung schon nach wenigen Minuten tiefrot. Nach 2 Tagen wird die ölige, tiefrote Lösung mehrere Tage bei -18° gekühlt, wobei der größte Teil der Substanz auskristallisiert. Man filtriert ab, wäscht das anhaftende Pyrrolidon gut mit Benzol aus, sodann mit Petroläther und trocknet i. Hochvak. Schwarzrote, prächtige Nadeln, die sich leicht in Aceton und Methanol, kaum in Äther, nicht in Petroläther lösen.

[Fe(C₄H₇ON)₆][Fe₄(CO)₁₃] (1153.1) Ber. Fe 24.17 C 38.54 H 3.66 N 7.29
Gef. Fe 23.71 C 38.45 H 3.90 N 7.12

Leitfähigkeit: 63.0 mg Subst. in 20.00 ccm Aceton; $v = 366 \text{ l/Mol}$; $x = 168 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\mu = 62 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Zur Identifizierung des Anions wurde folgende *Umsetzung* in saurer Lösung durchgeführt: Zu der filtrierten Lösung von ca. 800 mg der Verbindung in 35 ccm 0.2 n methanol. währ. KOH gibt man 20 ccm 2 n HCl und versetzt unter Umschütteln sofort mit 10 ccm 0.1 m [Ni(o-phen)₃]Cl₂-Lösung. Nach Verdünnen mit Wasser wird reichlich Natriumacetat zugesetzt und filtriert. Man wäscht zuerst mit sehr viel Wasser, dann mit Äther und Petroläther und trocknet i. Hochvak. Die Verbindung wird als [Ni(C₁₂H₈N₂)₃][Fe₄(CO)₁₃] identifiziert.

3. *Tetrakis-[N-methyl-pyrrolidon]-eisen(II)-tridecacarbonyltetraferrat:* Eine Lösung von 4 g (40.4 mMol) *N-Methyl-pyrrolidon* und 5 ccm (7.25 g, 37 mMol) *Eisenpentacarbonyl* in 20 ccm Benzol wird 48 Stdn. auf 85° erhitzt. Unter Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe wird die Lösung alsbald tiefrot, gleichzeitig tritt starke Gasentwicklung auf. Nach 2 Tagen lässt man die klare rote Lösung abkühlen und versetzt sie in einem größeren Schlenk-Rohr mit 150 ccm Petroläther. Dabei scheidet sich ein dunkelrotes Öl ab. Man dekantiert die überstehende Schicht vorsichtig und behandelt das Öl mit einem Gemisch von 3 Tln. Petroläther und 1 Tl. Äther. Beim Reiben mit einem Glasstab entsteht ein Kristallbrei, der abgesaugt wird. Nach mehrmaligem Waschen mit kleinen Mengen Äther, anschließend mit Petroläther, wird i. Hochvak. getrocknet. Schwarzrote Nadeln, die sich in Aceton und Methanol sehr gut, in Äther wenig, nicht in Petroläther lösen. Die Substanz ist auffallend beständig an der Luft.

Füllung des kationischen Eisens mit KOH: 228.9 mg Subst.: Fe_{kat} 11.2 mg, entspr. 19.55% Ges.-Fe; gef. Fe_{an} 46.1 mg, entspr. $\text{Fe}_{\text{kat}} : \text{Fe}_{\text{an}} = 1:4.1$.

$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6\text{ON}(\text{CH}_3)_4)][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ (1039.9) Ber. Fe 26.85 C 38.11 H 3.49 N 5.39
Gef. Fe 26.44 C 38.69 H 3.60 N 5.22

Leitfähigkeit: 34.9 mg Subst. in 20.10 ccm Aceton; $v = 599 \text{ l/Mol}$; $x = 167 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$;
 $\mu = 100 \Omega^{-1}\text{cm}^2\text{Mol}^{-1}$.

WALTER HIEBER und ALFRED LIPP

Reaktionen der Eisencarbonyle mit verschiedenartigen Basen, IV

Umsetzungen mit Pyridin-N-oxyd, Dimethylsulfoxid, Triphenylphosphinoxid u. ä.¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 17. April 1959)

Herrn Kollegen St. Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei der Reaktion des Pyridin-N-oxyds und Dimethylsulfoxids mit Eisentetra- bzw. -pentacarbonyl entstehen Carbonyltetraferrate mit hexakoordiniertem Kation, entspr. $[\text{Fe}(\text{O} \leftarrow \text{NC}_5\text{H}_5)_6]^{2+}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{O} \leftarrow \text{S}(\text{CH}_3)_2)_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$. Triphenylphosphin- und -arsin-oxyd liefern hingegen Octacarbonyldiferrate mit nur 2 oder 3 Liganden im Kation, entspr. $[\text{Fe}(\text{O} \leftarrow \text{PR}_3)_2]^{2+}$ bzw. $[\text{Fe}(\text{O} \leftarrow \text{AsR}_3)_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$). Es handelt sich hierbei, wie häufig schon die Farbe der betr. hexakoordinierten Eisen(II)-jodid-Komplexe zeigt, um eine Valenzabsättigung der organischen Komponente am Sauerstoff, d.h., diese Oxyde verhalten sich als O-Basen.

Die Sauerstoffbasen



liefern mit Eisencarbonylen „Basenreaktionen“, die sich den Umsetzungen mit Aminen anschließen. Additionszentrum in den gebildeten Metallkationen ist jedoch bei diesen Liganden der Sauerstoff, es handelt sich also um *Reaktionen mit O-Basen*.

Pyridin-N-oxyd reagiert mit Eisenpentacarbonyl erst bei höherer Temperatur unter Zersetzung in Pyridin und Eisenoxyd. Dagegen verläuft die Umsetzung mit Eisen-tetracarbonyl in Benzol glatt unter Bildung des *Hexakis-[pyridin-N-oxyd]-eisen(II)-tridecacarbonyltetraferrats*,



¹⁾ 105. Mitteil. über Metalcarbonyle. — 104. Mitteil. (III. Mitteil.): W. HIEBER und A. LIPP, Chem. Ber. 92, 2075 [1959], vorstehend.