

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.

Die braune, stark pyrophore Verbindung ist in den gebräuchlichen Mitteln unlöslich. Ein Vergleich mit dem orangefarbenen Reaktionsprodukt aus Eisencarbonyljodid und Pyridin-N-oxyd, $[Fe(OS(CH_3)_2)_6]J_2$, zeigt, daß das Eisen in beiden Fällen dieselbe Koordinationszahl besitzt.

Die Reaktion des $Fe(CO)_5$ mit *Dimethylsulfoxid* verläuft fast ebenso glatt wie mit Aminen. Es entsteht ein schwarz-rotes Salz mit ausgeprägtem Elektrolytcharakter, das *Hexakis-[dimethylsulfoxid]-eisen(II)-tridecacarbonyltetraferrat*, $[Fe(OS(CH_3)_2)_6] [Fe_4(CO)_{13}]$.

Die vierkernige Struktur des Carbonylferratanions wird bestätigt durch Fällung mit $[Ni(o\text{-}phen)_3]Cl_2$ und anschließende IR-spektroskopische Untersuchung der erhaltenen Verbindung. Die Substanz ist nur mäßig luftempfindlich; der Bautyp des Kations entspricht dem aus Dimethylsulfoxid und Eisencarbonyljodid erhaltenen farblosen Komplex $[Fe(OS(CH_3)_2)_6]J_2$. — Bei der Umsetzung von $Fe(CO)_5$ mit Diäthylsulfoxid entsteht keine einheitliche Verbindung.

Die Reaktionen des Eisenpentacarbonyls mit *Triphenylphosphinoxid* wie mit *Triphenylarsinoxid* führen zu Verbindungen mit zweikernigen Carbonylferratanionen, nämlich



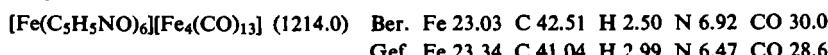
Die dunkelrote Phosphinoxydverbindung ist nur schwierig, in geringer Menge, zu isolieren, während die tiefrote, gut kristallisierte Arsinoxydverbindung leicht entsteht. Leitfähigkeitsmessungen und die Abspaltbarkeit von $\frac{1}{3}$ des Gesamt-Fe als Sulfid oder Hydroxyd sprechen für die ionogene Struktur und das Vorliegen des Octacarbonyldiferratanions.

Im Kation der Phosphinoxydverbindung sind 2, beim Arsinoxydkomplex 3 Mol. des betreffenden Liganden gebunden. Eine Additionsverbindung des Eisens mit 2 Mol. Phosphinoxyd, $FeBr_2 \cdot 2(C_6H_5)_3PO$, wurde neuerdings²⁾ beschrieben.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und der DIREKTION DER BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG., Ludwigshafen, danken wir verbindlichst für die wertvolle Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Hexakis-[pyridin-N-oxyd]-eisen(II)-tridecacarbonyltetraferrat*: Die Suspension von 1 g (2 mMol) Eisentetracarbonyl in 20 ccm Benzol wird bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1 g (10.5 mMol) Pyridin-N-oxyd in 30 ccm Benzol versetzt. Es läßt sich nur eine geringe Gasentwicklung wahrnehmen. Nach etwa 5 Min. schlägt die grüne Farbe der Tetracarbonyl-Lösung in Rot um, nach 18 Stdn. ist die Reaktion beendet. Man saugt die abgeschiedene schwarze kristalline Substanz von der schwach gelben überstehenden Lösung ab und wäscht gut mit Benzol und Petroläther aus. Braune, pyrophore Substanz, die sich sehr wenig in Dimethylformamid, nicht in Methanol, Aceton, Äther und Petroläther löst.



2. *Hexakis-[dimethylsulfoxid]-eisen(II)-tridecacarbonyltetraferrat*: 5 ccm (7.25 g, 37 mMol) Eisenpentacarbonyl und 6.25 g (80 mMol) Dimethylsulfoxid werden in 20 ccm Benzol 50 Stdn.

²⁾ J. C. SHELDON und S. Y. TYREE, J. Amer. chem. Soc. 80, 4775 [1958].

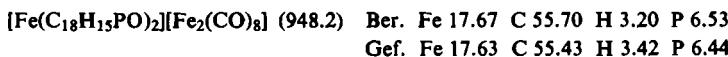
auf 80° unter Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe erhitzt. Unter langsamer CO-Entwicklung scheidet sich ein dunkelrotes Öl ab. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung wird das Öl mit Äther/Petroläther (1:1) versetzt; beim Reiben mit einem Glasstab erhält man eine feste, schwarzrote Substanz, die abgesaugt und wie üblich gewaschen und getrocknet wird. Unterm Mikroskop rubinrote Kristalle, die sich nicht in Petroläther und Benzol, nur wenig in Äther, sehr gut in Aceton und Methanol lösen. Die nach Dimethylsulfoxid riechende Substanz ist nur mäßig luftempfindlich. Die zu niedrigen Werte für C und H erklären sich durch die leichte Flüchtigkeit des Dimethylsulfoxids, das im Kation nur schwach gebunden ist.



Leitfähigkeit: 9.5 mg Subst. in 20.05 ccm Aceton; $v = 2341 \text{ l/Mol}$; $\kappa = 29 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\mu = 68 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Zur Identifizierung wurde das Neutralsalz mit dem $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3]^{2+}$ -Kation dargestellt. 510 mg Substanz werden in Methanol gelöst, filtriert und mit 30 ccm 0.2 n methanol. KOH versetzt. Nach Zugabe von 10 ccm Wasser wird in eine alkalische Lösung von 10 ccm 0.1 n $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3]\text{Cl}_2$ -Lösung filtriert. Unter Zusatz von reichlich Natriumacetat wird der sofort ausgefallene Niederschlag abgesaugt, gründlich mit Wasser, dann mit wenig Methanol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet; es handelt sich um das schon bekannte $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$. Auch die IR-spektroskopische Untersuchung dieses Produktes beweist die Vierkernigkeit des Anions.

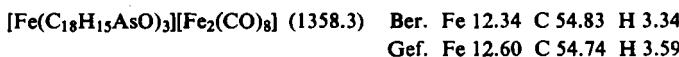
3. *Bis-[triphenylphosphinoxyd]-eisen(II)-octacarbonyldiferrat:* Ein Gemisch von 6 ccm (8.7 g, 44 mMol) Eisenpentacarbonyl und 1.5 g (5.4 mMol) *Triphenylphosphinoxyd* in 30 ccm Benzol wird bei 80° 24 Stdn. mit einer Quecksilberlampe bestrahlt. Die Lösung wird nach 1 Stde. unter starker Gasentwicklung rot; nach 4 Stdn. scheidet sich eine zähe Schmiere ab, die beim Behandeln mit Äther und Petroläther unter gleichzeitigem Reiben mit einem Glasstab fest wird. Nach dem Abfiltrieren wird gut mit Benzol und Äther gewaschen und getrocknet. Dunkelrote, mäßig luftempfindliche Substanz, die in Methanol und Aceton, nicht aber in Petroläther und Benzol löslich ist.



Leitfähigkeit: 7.7 mg Subst. in 19.20 ccm Aceton; $v = 2365 \text{ l/Mol}$; $\kappa = 26 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\mu = 62 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens mit KOH: 55.2 mg Subst.: gef. $\text{Fe}_{\text{kat}} 3.9 \text{ mg}$; $\text{Fe}_{\text{an}} 7.1 \text{ mg}$; entspr. $\text{Fe}_{\text{kat}}:\text{Fe}_{\text{an}} = 1:1.84$.

4. *Tris-[triphenylarsinoxyd]-eisen(II)-octacarbonyldiferrat:* Beim Erhitzen von 2 g (6.2 mMol) *Triphenylarsinoxyd* und 6 ccm (8.7 g, 44 mMol) Eisenpentacarbonyl in 25 ccm Benzol auf 80° beginnen sich unter starker CO-Entbindung nach 5 Stdn. dunkelrote Kristalle abzuscheiden. Nach 15 Stdn., unter gleichzeitiger Bestrahlung mit einer Quecksilberlampe, wird noch heiß filtriert und mehrmals mit heißem Benzol gewaschen. Auf diese Weise läßt sich nicht umgesetztes Triphenylarsinoxyd, das auch in Benzol nur schwer löslich ist, entfernen. Nach anschließendem Waschen mit Äther wird i. Hochvak. getrocknet. Mitunter führt die Umsetzung zu einem Öl, das jedoch bei der Behandlung mit Petroläther fest wird. Gut ausgebildete, tiefrote Kristalle, die sich gut in Dimethylformamid, nur wenig in Aceton und Methanol, nicht in Petroläther lösen.



Leitfähigkeit: 7.0 mg Subst. in 19.30 ccm Dimethylformamid; $v = 3744 \text{ l/Mol}$; $x = 7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $\mu = 27 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens durch KOH: 272.4 mg Subst.: gef. Fe_{kat} 13.1 mg; Fe_{an} 24.1 mg; entspr. $\text{Fe}_{\text{kat}}:\text{Fe}_{\text{an}} = 1:1.83$.

Durch Na₂S: 210.5 mg Subst.: gef. Fe_{kat} 9.5 mg; Fe_{an} 17.5 mg; entspr. $\text{Fe}_{\text{kat}}:\text{Fe}_{\text{an}} = 1:1.84$.

LEOPOLD HORNER, PETER BECK und HELLMUT HOFFMANN

Phosphororganische Verbindungen, XIX¹⁾

Reduktion von Phosphorverbindungen mit Alkalimetallen

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Eingegangen am 17. April 1959)

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag gewidmet

Phosphorhalogen-Verbindungen, quartäre Phosphoniumsalze, Phosphorsauerstoff- und Phosphorschwefel-Verbindungen können mit feinverteiltem Natrium zu Natriumphosphiden bzw. Phosphinen reduziert werden. Aus Natriumphosphiden und Alkylhalogeniden sind quartäre Phosphoniumsalze leicht zugänglich.

Die Reduktion von Halogen-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Phosphors stieß bisher auf große Schwierigkeiten. Fast sämtliche Versuche mit klassischen Reduktionsmitteln schlugen fehl. Erfolgreich verlief nur die Reduktion des Diphenylchlorphosphins mit Zink im Bombenrohr²⁾, sowie die Umsetzung von Diphenyltrichlorphosphoran zu Diphenylchlorphosphin mit Phosphor, Natrium, Kalium, Magnesium oder Kohlenstoff³⁾.

Einen wesentlichen Fortschritt brachte die Anwendung von Lithiumaluminiumhydrid, Lithiumhydrid oder Natriumhydrid, mit deren Hilfe eine große Anzahl von Halogen-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Phosphors reduziert werden konnte⁴⁾. Der hohe Preis der genannten Reduktionsmittel verbietet jedoch eine Anwendung in großem Maßstab. In der vorliegenden Arbeit wird daher die Möglichkeit untersucht, Alkalimetalle, vor allem Natrium, für die Reduktion von Phosphorverbindungen einzusetzen.

Um günstige Ergebnisse zu erzielen, ist es in den meisten Fällen notwendig, das Natrium zu aktivieren. Dies gelingt durch Erhöhung des Verteilungsgrades sowie durch aktivierende Zusätze. Z. B. reagieren Phosphortrichlorid und Phenyl dichlor-

¹⁾ XVIII. Mitteil.: L. HORNER, H. OEDIGER und H. HOFFMANN, Liebigs Ann. Chem., im Druck [1959].

²⁾ C. DÖRKEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 1505 [1888].

³⁾ C. STUEBE, W. M. LE SUER und G. R. NORMAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 3526 [1955].

⁴⁾ L. HORNER, H. HOFFMANN und P. BECK, Chem. Ber. 91, 1583 [1958]; dort weitere Literatur.