

339. E. Otto Fischer und Rudolf Böttcher: Ein Mesitylenkomplex des zweiwertigen Eisens. Über Aromatenkomplexe von Metallen VIII*)

[Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München]

(Eingegangen am 4. Juli 1956)

Durch Umsetzung von FeBr_2 mit Mesitylen bei Anwesenheit von AlCl_3 und nachfolgende Zersetzung mit Methanol und Wasser wurde ein oranges, in saurem Medium beständiges Di-mesitylen-eisen(II)-Kation erhalten. Es läßt sich als schwerlösliches Jodid, Reineckeat oder Tetraphenylborat ausfällen. Der Diamagnetismus des letzteren beweist die Durchdringungskomplexstruktur des Kations; sie kommt durch den Eintritt der beiden aromatischen π -Elektronensextette in die Metallschale zustande.

Nachdem zunächst am $\text{Cr}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ¹⁾ wie seinem Kation $[\text{Cr}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$ erstmals die Möglichkeit einer Durchdringungskomplexbildung ungeladener aromatischer Systeme mit Übergangselementen gesichert erkannt worden war, ließ sich bald darauf bei dem homologen Molybdän ein entsprechendes grünes $\text{Mo}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ²⁾ zugänglich machen. Bei diesem Metall kann das bei der Zersetzung nach der Reaktion im Bombenrohr vorliegende braune $[\text{Mo}^I(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^\oplus$ -Kation als schwerlösliches, blaugrünes $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2][\text{C}_6\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3]^\ominus$ isoliert werden³⁾. Gelbes $\text{W}^0(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ steht zur Zeit in Untersuchung³⁾.

Der geeignete präparative Weg besteht bei diesen Metallorganyltypen in der Einwirkung des Aromaten bei erhöhter Temperatur und in Anwesenheit von AlCl_3 auf Metallhalogenide wie CrCl_3 oder MoCl_5 . Gleichzeitig ist ein Reduktionsmittel wie etwa Al-Pulver zuzusetzen, damit bereits während der Umsetzung für die nachfolgende hydrolytische Aufarbeitung genügend stabile, die Edelgasschale annähernd erreichende komplexe Metallschalen, z. B. mit Cr^I und Mo^I , entstehen können.

Im Verlaufe von Untersuchungen an den Nachbarmetallen zeigte sich nun, daß auch das Eisen einer solchen bisher noch nicht bekannt gewesenen Komplexbildung mit ungeladenen Aromaten zugänglich ist.

Bei der Suche nach entsprechenden Verbindungen stand hier die Überlegung im Vordergrund, daß im Sinne der „Edelgaskonzeption“ am ehesten Fe^{II} geeignet sein mußte. Bei ihm war eine Art Analogie zum diamagnetischen Hexacyanoferrat(II) zu erwarten, da für die komplexe Betätigung zweier aromatischer Liganden ein sechsfach koordinativ kovalent bindendes Metall vorliegen mußte.

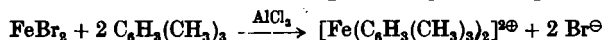
Als metalleinführendes Halogenid wurde wasserfreies FeBr_2 , als Friedel-Crafts-Katalysator AlCl_3 verwendet, während ein Zusatz der reduzierenden Komponente verständlicherweise unterblieb. Bereits bei den Versuchen mit Cr, Mo und W (bei letzterem noch nicht abgeschlossen), hatte sich Mesitylen als bevorzugt stabiler Ligand erwiesen. Für seine Eignung auch im vorliegenden

*) VII. Mittell.: E. O. Fischer u. H. P. Kögler, *Angew. Chem.* **68**, 462 [1956].1) E. O. Fischer u. W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **10b**, 665 [1955]; *Z. anorg. allg. Chem.*, im Erscheinen. 2) E. O. Fischer u. H. O. Stahl, *Chem. Ber.* **89**, 1805 [1956].

3) Nach Arbeiten mit H. O. Stahl.

Fall sprachen vor allem wieder die theoretischen Überlegungen von Ruch, nach welchen aromatische Systeme mit Dreiersymmetrie entsprechend der Bindungskonzeption des trigonalen Antiprismas bei Doppelkegelkomplexen besonders stabil zu erwarten sind. Es wurde unter Stickstoff gearbeitet, um jede Möglichkeit einer teilweisen Oxydation, etwa zu Fe^{III} , vorsorglich auszuschließen.

Die Reaktion läuft im System $\text{FeBr}_2/\text{AlCl}_3/\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ bereits bei 80–90° in wenigen Stunden ab. Zersetzt man anschließend mit Methanol und Wasser, so erhält man unmittelbar eine tieforange wäßrige Lösung, welche das nach



entstandene komplexe Di-mesitylen-eisen(II)-Kation enthält. Charakteristisch ist dessen Stabilität in schwach saurem Medium. So konnte aus solchen Lösungen auch noch nach 1 bis 2 Tagen das Kation in Form seiner unlöslichen Salze ausgefällt werden. Auch an Luft erfolgt nur langsame Zersetzung. Macht man jedoch mit NaOH alkalisch, so tritt sofort ein Niederschlag von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ auf, der Aromat wird offensichtlich abgespalten; hierfür spricht, daß auch beim Wiederansäuern das Komplexion nicht mehr vorliegt. Versuche, durch Reduktion mit Zn/HCl oder Ferrum reductum tiefere Oxydationszahlen des Metalls im Komplex zu erreichen, führten bisher nicht zum Erfolg. Es tritt Zersetzung ein. Bei vorsichtiger Oxydation mit H_2O_2 läßt sich das Auftreten einer tief braunroten Farbe beobachten. Die Untersuchung dieser Lösung ist im Gange. HNO_3 zerstört den Komplex in kürzester Zeit.

Ganz in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen an kationischen Aromatenkomplexen läßt sich das vorliegende Kation als gelboranges Pikrat, Hexafluorophosphat und Tetrafluorborat ausfällen. Ein gleichfalls erhältliches schwerlösliches rosafarbenes Perchlorat ist in getrocknetem Zustand hoch explosiv. Besonders geeignet zur Isolierung sind das leuchtend rote, mäßig lösliche Jodid $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2]\text{J}_2$, das rotbraune Reineckeat $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2][\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_2$, sowie vor allem das in schönen orangeroten Nadeln erhältliche Tetraphenylborat $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$. An diesen Verbindungen wurde auch die Formel des Komplexions sichergestellt. Es muß allerdings vorerst dahingestellt bleiben, ob dieses möglicherweise in den orangen stabilen Lösungen noch eine Hydroxylgruppe trägt, so daß es letztlich nur als positiv einfach geladenes Kation frei vorliegt. Es erscheint als auffällig, daß nur typisch einwertige Kationen fällende Anionen schwerlösliche Niederschläge ergeben.

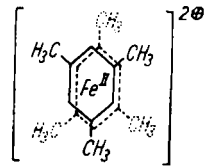
Für die Bindungsauffassung war naturgemäß das magnetische Verhalten entscheidend. Während Fe^{II} 4 ungepaarte Elektronen entsprechend seiner Besetzung $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^6$ aufweist, muß im Komplex beim Eintritt der beiden π -Elektronensextette eine Kryptonstruktur resultieren und damit Diamagnetismus gefunden werden. Für das Tetraphenylborat fand sich, entsprechend molaren Suszeptibilitäten von

$$\chi_{\text{Mol}}^{90^\circ\text{K}} = -310 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol} \text{ bzw. } \chi_{\text{Mol}}^{290^\circ\text{K}} = -320 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol},$$

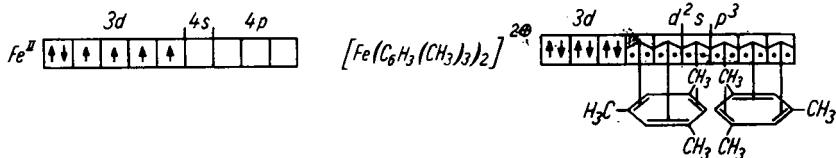
die Voraussage bestätigt.

Damit ist an dem Vorliegen eines echten Durchdringungskomplexes nicht mehr zu zweifeln.

Wir nehmen für diesen ebenso wie bei den Benzolkomplexen des Chroms und Molybdäns zwei je dreifach koordinativ kovalent an das zentrale Fe^{II} gebundene Mesitylenreste an. Es liegt nahe, infolge sterischer Einflüsse für deren Methylgruppen die nebenstehend gezeigte Lückenstellung anzunehmen.



Das Metall selbst erreicht Kryptonstruktur. Die Besetzungsverhältnisse sind im folgenden wiedergegeben.



Manche der Salze scheinen lichtempfindlich zu sein. So wurde bei dem Pikrat bereits bei kurzer Sonnenbelichtung Dunkelgrünfärbung beobachtet.

Da von anderer Seite für die Aromatenkomplexe auch noch Strukturen mit einer Einfachbindung zwischen Ring und Metall diskutiert werden, wurde in diesem Zusammenhang ein Versuch im System FeBr₂/AlCl₃/Benzol durchgeführt. Es konnte hier kein stabiles, in Wasser lösliches und darin beständiges [(Fe(C₆H₆)₂)]²⁺-Kation mehr erhalten werden. Zwar scheint sich dieses in der Reaktionsphase mit AlCl₃ zu bilden; zersetzt man jedoch anschließend mit Methanol und Wasser, so wird der Aromat unter Ausbildung einer Hydrathülle um das freigesetzte Fe^{II} rasch abgespalten. Mit Tetraphenylborat und Reineckeat erhältliche Fällungen zeigen stark wechselnde Zusammensetzungen bereits unmittelbar nach der Hydrolyse. In diesen Beobachtungen scheint ein gewichtiger experimenteller Hinweis für die Bevorzugung von Liganden mit bereits primär vorliegender Dreiersymmetrie zu liegen⁴⁾.

Weitere Untersuchungen unter diesem Gesichtspunkt, wie überhaupt eine systematische Überprüfung der Stabilitätsverhältnisse bei Verwendung verschiedener aromatischer Systeme an Eisen, wie auch anderen Übergangsmetallen sind im Gange. Sie zeigten bereits, daß auch ein oranges Di-tetralin-eisen(II)-Kation und ein oranges Di-*m*-xylol-eisen(II)-Kation mit ähnlichen Eigenschaften zugänglich sind.

Wir danken Herrn cand. phys. U. Piesbergen, Physikal. Inst. der Techn. Hochschule München, für die Durchführung der magnetischen Messung sowie dem Fonds der Chemie für die Gewährung einer Studienbeihilfe für den einen von uns (R. B.).

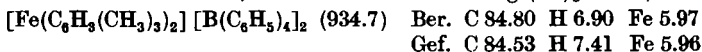
Beschreibung der Versuche

1. Di-mesitylen-eisen(II)-di-tetraphenylborat: Ein 250-ccm-Dreihalokolben, der mit Stickstoff-Einleitungsrohr, KPG-Rührer, Rückflußkühler und Quecksilber-Überdruckventil ausgerüstet ist, wird zunächst mit gereinigtem Stickstoff gründlich durch-

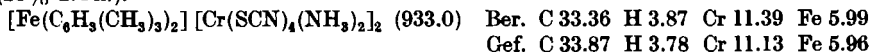
⁴⁾ Vergl. hierzu auch „Elektronentheorie der homöopolaren Bindung“, Akademie-Verlag, Berlin 1956, E. R u c h: „Zur Komplexbindung aromatische Systeme“, S. 125.

spült. Dann beschickt man den Kolben mit 3 g (0.025 Mol) wasserfreiem, fein pulverisiertem AlCl_3 , 3 g (0.014 Mol) wasserfreiem FeBr_2 und 40 ccm destilliertem, über Na getrocknetem Mesitylen. Man erhitzt unter Rühren und allmählicher Steigerung der Temperatur. Bei etwa 60° bilden sich weiße Nebel. Man hält dann unter Stickstoff 4 Stdn. auf $80-90^\circ$. Anschließend wird nach dem Abkühlen mit 10 ccm Methanol und daraufhin mit 150 ccm Wasser unter Eiskühlung zersetzt.

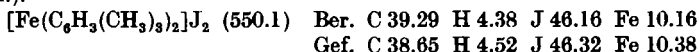
Die rotorange Lösung wird in einen Scheidetrichter übergeführt, von der organischen Schicht abgetrennt, filtriert und zweimal mit je 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt. Nach Zugabe einer Lösung von 5 g $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ in 100 ccm H_2O fällt daraus ein rotbrauner, voluminöser Niederschlag. Er wird rasch abgesaugt und in 150 ccm Aceton gelöst. Bei Zusatz von Wasser fällt das Produkt kristallin wieder aus. Man saugt es erneut ab, wäscht dreimal mit je 30 ccm Wasser und anschließend ebensooft mit je 30 ccm Äther, löst abermals in Aceton, fällt jedoch diesmal mit Äther wieder aus und trocknet im Hochvakuum. Man erhält schöne, rotorange Nadeln. Für das Gelingen ist eine rasche Arbeitsweise, vor allem beim Filtrieren, wesentlich. Ausb.: ~ 6.6 g (30% d.Th.).



2. Di-mesitylen-eisen(II)-di-reineckeat: Man bereitet sich wie zuvor eine wässrige gereinigte Lösung des komplexen Kations und fällt diesmal mit einer gesättigten Lösung von 5 g $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]$ ein rotbraunes feinkristallines Produkt. Es wird abgesaugt, in Aceton gelöst und mit Wasser erneut ausgefällt. Zur Reinigung wird nach dem Trocknen nochmals in Aceton gelöst und mit Äther wieder ausgefällt. Ausb. 6 g (28% d.Th.).



3. Di-mesitylen-eisen(II)-di-jodid: Die wieder wie unter 1., jedoch nur mit 80 ccm Wasser bereitete gereinigte, wässrige Lösung des komplexen Kations wird mit 2 g Natriumacetat abgepuffert und nach Zusatz von 2 g Hydrazinsulfat unter Stickstoff mit überschüss. konz. KJ-Lösung versetzt; der alsbald ausfallende leuchtend rote Niederschlag wird unter Luftausschluß abfiltriert, zweimal mit je 10 ccm Wasser und anschließend dreimal mit je 10 ccm Aceton gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ~ 1.3 g (9% d.Th.).



340. Friedhelm Korte und Hans Barkemeyer: Heterocyclus im Stoffwechsel I. Die Synthese von markierten Purinen [5- ^{14}C] und Pteridinen-[4a- ^{14}C]

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]
(Eingegangen am 5. Juli 1956)

Es werden Mikrosynthesen für 5- ^{14}C -markierte Purine und 4a- ^{14}C -markierte Pteridine mit einer spezif. Aktivität von 1.5 mC/mMol beschrieben. Die Ausbeuten sind an analysenreinem Produkt: 2.4.5-Triamino-6-hydroxy-pyrimidin 71%, Xanthopterin 85%, Isoxanthopterin-carbonsäure 95%, Guanin 97% und Xanthin 95%. Xanthopterin wird kristallin erhalten.

Zum vergleichenden Studium der Umwandlung von Heterocyclus in verschiedenen Organismen benötigen wir markierte Purine-[5- ^{14}C] und Pteridine-[4a- ^{14}C]. Dabei interessierten uns zunächst die Beziehungen zwischen Purinen,