

WALTER HIEBER und NORBERT KAHLEN

Reaktionen des Eisenpentacarbonyls mit verschiedenartigen N-Basen, I
Entstehung vierkerniger Carbonylferrate¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 9. Juli 1958)

Die Umsetzungen von Eisenpentacarbonyl mit Piperidin bzw. Pyrrolidin führen über primär gebildete Anlagerungsprodukte $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH})_3$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH})_2$ letzten Endes zu Eisen(II)-Salzen mit vierkernigen Carbonylferrat-Anionen, z. B. $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$. Die bei Aminreaktionen häufig zu beobachtende Carbonylierung der Amine läßt sich durch Isolierung von Produkten, die die gebildeten Formylamine als Liganden mit eingebaut haben, beweisen; bei erhöhter Temperatur wird so mit Morpholin die Verbindung $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}\cdot\text{CHO})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$, mit Piperidin $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}\cdot\text{CHO})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ gebildet. Die prinzipielle Möglichkeit der Einlagerung von solchen Formylprodukten in den Carbonylkomplexen wird auch durch direkte Reaktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit diesen Formylaminen gezeigt; IR-Absorptionsmessungen bestätigen diese Ergebnisse. — Mit Dimethyl- und Diäthylformamid werden ebenfalls Salze des vierkernigen Anions gebildet, mit 1.2-Di- α -pyridyl-äthylen bzw. 2.4-Lutidin entstehen $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NC}_5\text{H}_4)_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ und $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{N})_4][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$. Die Bildungstendenz des Tridekacarbonyl-tetrafferrat-Anions erscheint somit besonders ausgeprägt.

I. BISHERIGE ERGEBNISSE

In einer Reihe von Arbeiten²⁾ konnte vor kurzem gezeigt werden, daß es sich bei den Reaktionen von Eisencarbonylen mit Aminen um Umsetzungen unter Valenzdisproportionierung des Carbonylmetalls handelt, bei denen ionogen gebaute Verbindungen mit ein- oder mehrkernigen Carbonylmetallat-Anionen und meist koordinativ 6-zähligen Metallkationen entstehen. Während bei der Reaktion mit *Äthylen-diamin* je nach den Bedingungen ionogen gebaute Verbindungen mit 3-, 2- oder 1-kernigen Carbonylferrat-Anionen isoliert werden können, entspr. $[\text{Fe}(\text{en})_3][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$, $[\text{Fe}(\text{en})_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Fe}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CO})_4]$, bilden sich bei der Einwirkung von *Ammoniak* oder *o-Phenanthrolin* die Verbindungen mit dem Oktacarbonyldiferrat-Anion, wie $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$. Besondere Beachtung verdient die Umsetzung von Eisencarbonylen mit *Pyridin*, die stets zu ein und demselben Produkt führt, $[\text{Fe}(\text{pyr})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$; die Existenz eines solchen *vierkernigen Anions*, dem sich kein entsprechendes neutrales Carbonyl $\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}$ an die Seite stellen läßt, ist durch eine Reihe von Umsetzungen der genannten Pyridinverbindung sichergestellt.

Im Hinblick auf den *spezifischen Einfluß verschiedener Amine auf die Reaktionsweise der Eisencarbonyle* ist es daher von Interesse, weitere derartige Umsetzungen durchzuführen.

¹⁾ 95. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 94. Mitteil.: W. HIEBER und J. GRUBER, Z. anorg. allg. Chem. **295**, 91 [1958].

²⁾ Zuletzt W. HIEBER und J. G. FLOSS, Chem. Ber. **90**, 1617 [1957], und die dort (Anm. 2) angegebene Lit., sowie W. HIEBER und R. WERNER, Chem. Ber. **90**, 1116 [1957].

II. ANLAGERUNGSVERBINDUNGEN VON $\text{Fe}(\text{CO})_5$ MIT AMINEN

Zunächst verdient das System $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Piperidin}$ besondere Beachtung. Die Reaktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Piperidin wurde nämlich im Sinne einer Valenzdisproportionierung nach $2 \text{Fe}^0(\text{CO})_5 \xrightarrow{\text{Piperidin}} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CO})_6][\text{Fe}^{-\text{II}}(\text{CO})_4]$ zu deuten versucht³⁾, doch war die experimentelle Beweisführung für einen derartigen Reaktionsverlauf äußerst lückenhaft. Die bei der Umsetzung auftretende Leitfähigkeit weist zwar auf die Bildung einer ionogenen Verbindung hin, indessen scheint die Annahme der Entstehung eines CO-haltigen Kations lediglich aus der Tatsache einer Verschiebung zweier IR-Absorptionsbanden und der unterbliebenen CO-Entbindung nicht gerechtfertigt. Erste orientierende Versuche ergaben, daß bei der Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Piperidin bei Raumtemperatur zunächst ohne CO-Entbindung eine lockere *Additionsverbindung* der Bruttoformel $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ entsteht. Die in hellgelben Kristallen anfallende Substanz läßt sich in annähernd quantitativer Ausbeute aus den Komponenten gewinnen. Die *Eigenschaften* der Verbindung sprechen eindeutig für eine Anlagerung des Piperidins an Eisenpentacarbonyl. Sie besitzt in Aceton keine nennenswerte Leitfähigkeit und ist leicht löslich in organischen Mitteln, in denen sich beide Komponenten getrennt ebenfalls gut lösen. Eine in Benzol durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung weist auf eine fast völlige Dissoziation der Anlagerungsverbindung im Lösungsmittel hin. Durch Destillation im Hochvakuum bei Raumtemperatur läßt sich ebenfalls eine Zerlegung des Addukts durchführen, wobei die Komponenten getrennt in die gekühlte Vorlage übergehen. Die Spaltung gelingt auch vorzüglich mit Hilfe von organischen Mitteln, die nur die eine Komponente zu lösen vermögen, wie beispielsweise Formamid, in dem sich Piperidin gut löst, während das flüssige Carbonyl hinterbleibt.

Die luftempfindliche Substanz ist in reinem Zustand nur unterhalb 0° beständig. Nach längerem Aufbewahren bei Raumtemperatur wird sie infolge Bildung von Carbonylferrat-Anionen zunehmend rot; tatsächlich läßt sich auch ein Fällungsprodukt in Form des $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{HFe}(\text{CO})_4]_2$ nachweisen. Demnach zersetzt sich das Addukt schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich im Sinne einer *Redoxdisproportionierung*. Dabei entsteht zunächst ein einkerniges Carbonylferrat-Anion, das seinerseits in höherkernige Anionen übergeht (s. Abschn. III).

Die *Umsetzungen* des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit *Pyrrolidin* zeigen grundsätzlich analoge Verhältnisse. Auch hier entsteht primär eine *Additionsverbindung*, entspr. $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{NH}$, die äußerlich dem Piperidin-Additionsprodukt sehr ähnlich ist und die für ein solches Addukt bereits erwähnten charakteristischen Eigenschaften zeigt.

Die beiden Additionsverbindungen sind einem bereits früher²⁾ aufgefundenen *Addukt des Eisenpentacarbonyls mit o-Phenanthrolin* an die Seite zu stellen, das in Form einer *tiefblauen* Substanz intermediär als $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ zu fassen ist. Die gegenüber den hellgelben Verbindungen der aliphatischen Basen intensive Farbe desselben ist wohl in dem stark resonanzfähigen aromatischen System des *o*-Phenanthrolins begründet. — Mit der Auffindung derartiger Additionsverbindungen ergibt sich ein weiterer eindrucksvoller experimenteller Beweis für die schon früher⁴⁾

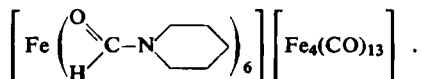
³⁾ H. W. STERNBERG und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. 77, 2675 [1955].

⁴⁾ W. HIEBER und R. WERNER, Chem. Ber. 90, 290 [1957].

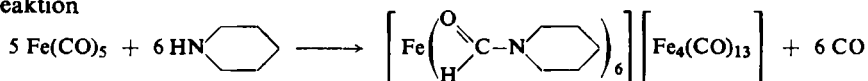
geäußerte Auffassung über die grundsätzliche Bedeutung der primär anzunehmenden Anlagerung der N-Basen an Eisenpentacarbonyl.

III. VORGÄNGE IM SYSTEM $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{PIPERIDIN}$

Beim Erhitzen des $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot 3$ Piperidin wie auch aus der direkten Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Piperidin bei höherer Temperatur resultiert eine tiefschwarze Substanz, die sich, wie Fällungsanalysen und Leitfähigkeitsmessungen zeigen, als ionogen gebaute Verbindung mit vierkernigem Carbonylferrat-Anion und hexakoordiniertem Kation erweist; als Liganden fungieren 6 Formylpiperidin-Moleküle. Es handelt sich um ein Hexaformylpiperidin-eisen(II)-tridekacarbonyltetrafferrat,



Gasanalytische Untersuchungen des Reaktionsverlaufes ergaben anstelle der für die Reaktion

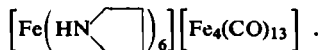


zu erwartenden 6 Moll. freien CO pro 5 Moll. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ lediglich einen Betrag von 3.5–4.5 Moll. Gas, was auf eine teilweise Carbonylierung des überschüssigen Amins schließen läßt. Sorgfältig durchgeführte Gesamtanalysen wie die IR-Absorptionsspektren sprechen eindeutig für den Einbau von Formylpiperidin in die Komplexverbindung. Daß die Einlagerung von formylierten Aminen in das Kation prinzipiell möglich ist, zeigen die Untersuchungen über die direkte Reaktion des Formylpiperidins mit Eisenpentacarbonyl. Die Umsetzung verläuft glatt unter Bildung der genannten Hexaformylpiperidin-Verbindung mit noch 1 Mol. „Kristall-Formylpiperidin“. Hierbei ist jede weitere Carbonylierung ausgeschlossen; tatsächlich entweicht nun auch CO quantitativ.

Die direkte Bildung und der unmittelbare Einbau von Formylpiperidin in den Kationenkomplex beweist die schon früher geäußerte Ansicht⁴⁾ über den Reaktionsverlauf im System Carbonyl/Amin und klärt die Frage nach dem Verbleib des zu erwartenden freien Kohlenoxyds: das bei der Bildung des Carbonylferrat-Komplexes am kationischen Metall intermediär fixierte CO wird spontan durch das Amin substituiert, wobei jedoch primäre und sekundäre Amine zumeist sofort carbonyliert werden und als Formylamine im Kation eingelagert bleiben. Somit ist zwar CO ebenfalls im kationischen Teil des Komplexes vorhanden, aber nicht als CO-Molekül, wie in dem gelegentlich³⁾ postulierten $[\text{Fe}(\text{CO})_6]^{2\oplus}$ -Komplex, sondern in Form des Formylprodukts.

IV. $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{PYRROLIDIN}$

Bei direktem Erhitzen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Pyrrolidin entsteht bei 85° das tiefschwarze, luftempfindliche Hexapyrrolidin-eisen(II)-tridekacarbonyltetrafferrat,

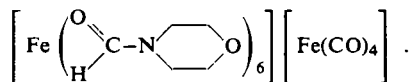


Die Leitfähigkeit in Aceton entspricht dem Elektrolytcharakter der Verbindung; die vierkernige Struktur des Carbonylferrat-Anions ist durch Fällungsanalysen zu beweisen.

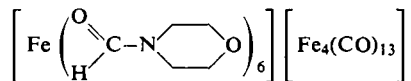
Während so das basische Pyrrolidin mit Eisencarbonyl eine gut definierte Verbindung bildet, vermag *Pyrrol* erwartungsgemäß mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nicht im Sinne einer Valenzdisproportionierung zu reagieren. Es ist weder Leitfähigkeit zu beobachten, noch entstehen definierte Reaktionsprodukte. Dieses Verhalten ist jedenfalls in dem kaum mehr ausgeprägten basischen Charakter des Pyrrolstickstoffs begründet.

V. VORGÄNGE IM SYSTEM $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /MORPHOLIN

Die *Reaktion des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Morpholin* führt bemerkenswerterweise schon bei *Raumtemperatur* zur Bildung eines gut definierten Disproportionierungsproduktes; beim Versetzen von Eisenpentacarbonyl mit überschüssigem Morpholin erhält man *ohne CO-Entbindung* ziegelrote Nadeln. Die Fe- und N-Werte entsprechen zwar der Bruttoformel $\text{Fe}(\text{CO})_5(\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH})_3$, indessen zeigt die Substanz Eigenschaften, die sich grundsätzlich von denen des Addukts $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot 3$ Piperidin unterscheiden. Sie besitzt in Dimethylformamid eine Leitfähigkeit, die in der Größenordnung des $[\text{Fe}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CO})_4]$ liegt, ist in unpolaren Mitteln unlöslich und nicht destillierbar. *Kationisches Eisen* ist als Sulfid, bzw. Hydroxyd, *anionisches Eisen* als $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{HFe}(\text{CO})_4]_2$ nachzuweisen. Dies spricht für das Vorliegen einer Verbindung mit einem *einkernigen Carbonylferrat-Anion* und kationisch fixiertem Formylmorpholin, entspr. *Hexaformylmorpholin-eisen(II)-tetracarbonylferrat*,

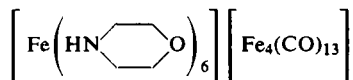


Beim Erhitzen auf 100° geht die Verbindung langsam in ein rotes Öl über, das sich allmählich zu einer schwarzen Substanz verfestigt. Wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigt, erweist sich das entstehende Produkt mit dem auch bei höherer Temperatur zu erhaltenden Hexaformylmorpholin-eisen(II)-tridekacarbonyltetraferrat



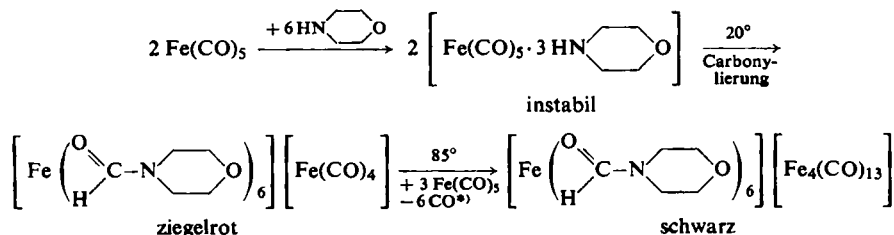
identisch (s. u.).

Durch unmittelbare Umsetzung von *Morpholin* mit Eisenpentacarbonyl bei 100° läßt sich ferner die entsprechende Verbindung mit Hexamorpholin-eisen(II)-Kation



isolieren. Dabei ist wiederum nur eine geringe CO-Entbindung festzustellen; Gesamtanalysen und IR-Spektren weisen darauf hin, daß in dieser Verbindung neben Morpholin auch Formylmorpholin vorliegt. Die Isolierung der beiden Morpholinprodukte gibt einen wertvollen Hinweis auf den *möglichen Reaktionsmechanismus bei der Bildung vierkerniger Carbonylferrate* mit Morpholin, wie ganz allgemein mit Aminen. Während sich im System $\text{Fe}(\text{CO})_5$ /Piperidin als Zwischenprodukt die Additionsverbindung $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot 3$ Piperidin fassen läßt, reagiert bereits bei *Raumtemperatur* das analoge, nicht isolierbare $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot 3$ Morpholin spontan unter Carbonylierung des

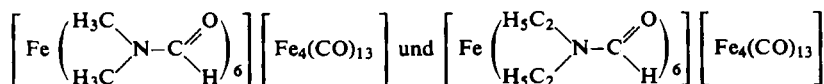
Amins weiter zu einem einkernigen Disproportionierungsprodukt, welches seinerseits bei *höherer Temperatur* mit überschüssigem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ – möglicherweise über zwei- und dreikernige Zwischenstufen – zum vierkernigen Carbonylferrat übergeht:



*) Wird infolge Carbonylierung nicht quantitativ entbunden.

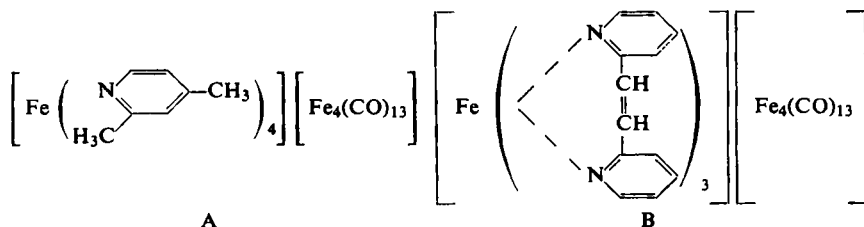
VI. CARBONYLFERRATE MIT DIALKYLFORMAMID UND PYRIDINHOMOLOGEN

Analog dem Formylmorpholin und dem Formylpiperidin sind auch *Dimethyl- und Diäthylformamid* befähigt, mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ eine Reaktion unter Bildung von

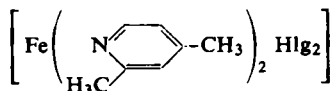


einzugehen.

Die Reaktionen mit *2,4-Lutidin* wie mit *1,2-Di- α -pyridyl-äthylen* führen ebenfalls zu Verbindungen mit vierkernigen Carbonylferrat-Anionen (A und B):



Verglichen mit den aus Eisencarbonylhalogeniden durch Reaktion mit *2,4-Lutidin* darzustellenden *Di-lutidin-eisen(II)-halogeniden*



besitzt bemerkenswerterweise das kationische Eisen in der Verbindung A die Koordinationszahl 4.

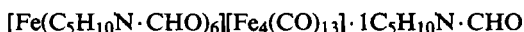
Hingegen läßt sich aus der Umsetzung mit *2,6-Lutidin* nur schwierig ein Reaktionsprodukt fassen. Es kommt vielmehr bei der Reaktionstemperatur von 80° zur Zersetzung des Eisencarbonyls unter Abscheidung eines Eisenspiegels. Möglicherweise ist eine sterische Behinderung des Stickstoffs durch die beiden benachbarten Methylgruppen die Ursache für die verminderte Reaktionsfähigkeit des Amins.

VII. IR-ABSORPTIONSMESSUNGEN

Wie IR-Absorptionsmessungen zeigen, besitzen die dargestellten Tridekacarbonyl-tetraferate analog dem $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ im Bereich der Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen eine intensive Absorptionsbande bei 1935 cm^{-1} , bzw. 1939 oder 1945 cm^{-1} , die in dem weitgehend unpolaren A infolge des hier etwas geringeren Gewichts einer mesomeren Fe—C-Doppelbindungsstruktur höherfrequent ist (1960 cm^{-1}).

Während das Spektrum des Addukts $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot 3$ Piperidin in frisch bereiteter Cyclohexan- oder Ätherlösung fast unverändert die Banden des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ neben denen des Piperidins aufweist, treten in Piperidin-Lösung und in KBr-Preßlingen mit rascher Intensitätssteigerung Absorptionsfrequenzen auf, die auf die Bildung mehrkerniger Carbonylferate hinweisen. Dabei unterliegt das kationische Piperidin einer *Formylierungsreaktion*, wie die CO-Frequenz bei 1641 cm^{-1} beweist.

Das direkt durch Umsetzung mit Formylpiperidin erhaltene



zeigt darüber hinaus bei 1671 cm^{-1} die $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ des Kristall-Formylpiperidins.

Analog dem Piperidin-Addukt reagiert $\text{Fe}(\text{CO})_5 \cdot 2$ Pyrrolidin in KBr unter Bildung mehrkerniger Carbonylferate, jedoch ohne Formylierung des kationischen Pyrrolidins. Identisch sind die Spektren des direkt und des aus dem Addukt dargestellten $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_8\text{NH})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ und ihre 1644 cm^{-1} -Banden deuten auf einen kationischen Formylpyrrolidin-Anteil. Auch bei der Reaktion des Morpholins mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird das Amin carbonyliert, wobei in diesem Fall $[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_8\text{ON} \cdot \text{CHO})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ gebildet wird, dessen Spektrum sich mit dem aus der Reaktion von Formylmorpholin mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ erhaltenen analogen Produkt erwartungsgemäß identisch zeigt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Bezüglich der allgemeinen *Versuchsmethodik* wird auf frühere Arbeiten verwiesen²⁾.

1. Eisenpentacarbonyl-tri-piperidin

3.4 g (40 mMol) Piperidin friert man mit 2.0 g (10 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in ein Schlenk-Rohr ein. Man evakuiert das Reaktionsgefäß und läßt auftauen. Allmählich wird die ursprünglich blaßgelbe Lösung rot, und es scheiden sich *ohne CO-Entbindung* hellgelbe Kristalle neben einem roten Produkt ab. Beim Destillieren i. Hochvak. geht zunächst in die mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage bei Raumtemperatur das nicht umgesetzte Piperidin über, dann folgt die als Hauptprodukt anfallende blaßgelbe Substanz, während eine geringe Menge des roten Produkts hinterbleibt. Nach dem Auftauen wird die krist. Substanz abgesaugt, mit einer geringen Menge tiefgekühlten Äthers gewaschen, in ein abgekühltes Schlenk-Rohr übergeführt und kurze Zeit i. Vak. getrocknet. Die Isolierung der Verbindung muß rasch geschehen, da sie sich bereits bei 0° unter Dunkelfärbung zu zersetzen beginnt.

Das Verhalten der gut kristallisierten, sehr luft- und temperaturempfindlichen Substanz gegenüber organischen Lösungsmitteln sowie i. Hochvak. wurde bereits beschrieben. Wasser oder verd. Natronlauge spalten die Verbindung langsam unter Abscheidung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Besonders charakteristisch ist die leicht eintretende *Zersetzung* des Addukts unter Bildung tief rotbrauner *Carbonylferate*, die bereits durch Spuren Luftsauerstoff herbeigeführt wird.

Beim Erwärmen, oberhalb 80°, geht die Molekülverbindung in ein rotes Öl über, nach mehreren Stdn. scheidet sich unter geringer CO-Entbindung schwarzrotes Hexaformylpiperidinen(II)-tridekacarbonyltetraerrat ab. — Eine frisch bereitete Methanollösung der Anlagerungsverbindung liefert nach Versetzen mit Natriumacetat und schwachem Ansäuern bei Zugabe einer verd. Ni(phen)₃Cl₂-Lösung einen Niederschlag von [Ni(phen)₃][HFe(CO)₄]₂, der durch Wasserzusatz vollständig wird.

Zur *Fe-Bestimmung* muß wegen der Flüchtigkeit des Fe(CO)₅ in einem geschlossenen Gefäß mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd aufgeschlossen werden.

Fe(CO)₅(C₅H₁₁N)₃ (451.0) Ber. Fe 12.40 C 53.34 H 7.32 N 9.35 CO 31.1
 Gef. Fe 12.36 C 53.15 H 7.48 N 9.17 CO 28.9
 Mol.-Gew. (in C₆H₆) 126

Leitfähigkeit: 34.2 mg Subst. in 21.0 ccm Aceton; $\kappa = 0.871 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 278 \text{ l/Mol}$;
 $\mu = 2.28 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

2.26 mg Subst. in 20.0 ccm Piperidin; $\kappa = 1.3 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 4.0 \text{ l/Mol}$; $\mu = 0.52 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

2. Eisenpentacarbonyl-di-pyrrolidin

4 ccm (5.8 g; 30 mMol) Eisenpentacarbonyl friert man in ein Schlenk-Rohr ein und versetzt langsam mit 8 ccm (7 g; 100 mMol) Pyrrolidin. Nach dem Auftauen scheidet sich in guter Ausbeute eine gelblichweiße Substanz ab, die abfiltriert und mit sehr wenig Petroläther gewaschen wird. Beim Umkristallisieren aus Äther lassen sich gut ausgebildete, sehr empfindliche Kristalle gewinnen, die bei Luftzutritt in ein braunes Öl übergehen. Sie sind gut löslich in Aceton und Methanol, weniger in Petroläther. Bei Raumtemperatur läßt sich die Substanz in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle destillieren, wobei zunächst das leichter flüchtige Fe(CO)₅, dann das Amin übergeht. Das Produkt ist thermisch weniger empfindlich als das Piperidin-Addukt; mit Lauge und Säure scheidet sich allmählich Fe(CO)₅ ab, jedoch langsamer als bei diesem.

Fe(CO)₅(C₄H₈NH)₂ (338.0) Ber. Fe 16.53 N 8.29 CO 41.50
 Gef. Fe 16.45 N 8.49 CO 40.1

Leitfähigkeit: 125.8 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton; $\kappa = 1.6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 53.6 \text{ l/Mol}$;
 $\mu = 0.86 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$. Die Leitfähigkeitswerte erhöhen sich bei längerem Stehenlassen und erreichen nach etwa 30 Min. ein Maximum von $\mu = 3.6$.

3. Hexaformylpiperidin-eisen(II)-tridekacarbonyltetraerrat

a) Reaktion mit Piperidin

Die Reaktion wird, ebenso wie die nachfolgend beschriebenen, in einem 100-ccm-Zweihalskolben mit seitlichem Stickstoffansatz und Rückflußkühler durchgeführt. Die gesamte Apparatur ist durch ein Quecksilberventil gegen das Eindringen von Luft gesichert.

Eine Lösung von 5 ccm (4.25 g; 40 mMol) Piperidin und 5 ccm (7.25 g; 37 mMol) Eisenpentacarbonyl in 20 ccm Benzol wird auf 85° erhitzt. Sie wird alsbald tiefrot, und es scheiden sich unter langsamer CO-Entbindung schwarze Kristalle ab. Man läßt abkühlen und filtriert den Niederschlag, den man nach reichlichem Waschen mit Äther und anschließend mit Petroläther i. Hochvak. trocknet. Man erhält in guter Ausbeute eine tief schwarzrote, luftempfindliche Substanz. Gut ausgebildete, metallisch glänzende Schuppen, die leicht löslich in Aceton, Dimethylformamid und Methanol, schwer in Wasser und Piperidin, unlöslich in Äther und Petroläther sind.

[Fe(C₅H₁₀N·CHO)₆][Fe₄(CO)₁₃] (1321.7) Ber. Fe 21.00 C 44.35 H 5.00 N 6.36 CO 27.55
 Gef. Fe 21.10 C 45.29 H 5.59 N 6.65 CO 26.40

Leitfähigkeit: 9.30 mg Subst. in 19.6 ccm *Aceton*; $\kappa = 8.9 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 2770 \text{ l/Mol}$; $\mu = 249 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

8.80 mg Subst. in 19.6 ccm *Dimethylformamid*; $\kappa = 3.8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 2940 \text{ l/Mol}$; $\mu = 114 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens: Die Fällung des kationischen Fe-Anteils als Sulfid in Dimethylformamidlösung oder als Hydroxyd in wäßriger 0.02*n* KOH wurde ebenso wie in den nachfolgend beschriebenen Versuchen analog der bereits früher⁴⁾ bewährten Methodik durchgeführt.

Fällung durch KOH: 321.7 (339.1) mg Subst.: Fe_{Kat.} 13.4 (15.9) mg entspr. 19.85 (20.5)% des Gesamteisens.

Messung des entbundenen Kohlenoxyds: Die Gasanalysen wurden in Einschmelzrohren mit seitlichem Ansatz durchgeführt. Reaktionsdauer 21 Stdn. bei 80°. 147.4 (201.1) mg Fe(CO)₅ mit 1.5 ccm Piperidin entbinden 13.22 (14.21) ccm CO, entspr. 3.9 (4.5) Mol CO/5 Mol Fe(CO)₅.

b) *Reaktion mit Formylpiperidin*

Zur *Darstellung von N-Formylpiperidin* werden 200 ccm (172 g; 2 Mol) *Piperidin* mit 1.5 g Ni-Pulver in einem Standautoklaven mit Magnetrührer bei 200 Atm. CO-Anfangsdruck auf 200° erhitzt. Nach 14 Stdn. ist der Druck auf 40 Atm. gesunken. Man läßt abkühlen und destilliert das Reaktionsgemisch. Es werden nach 2maliger Destillation 120 ccm (45 % d. Th.) *N-Formylpiperidin* vom Sdp.₁₀ 92–93° erhalten. Das Produkt ist mit dem schon früher auf andere Weise dargestellten identisch⁵⁾.

15 g (134 mMol) *N-Formylpiperidin* werden mit 5 ccm (7.25 g; 37 mMol) *Eisenpentacarbonyl* versetzt und die Lösung auf 95° erhitzt. Es entweicht lebhaft CO, während die Lösung allmählich tiefrot wird. Nach 4 Tagen wird abgekühlt, und es scheiden sich langsam gut ausgebildete Kristalle ab, die filtriert und wie üblich gewaschen und getrocknet werden. Ausb. 4.5 g; die schwarzrote, luftempfindliche Substanz ist leicht löslich in Aceton und Methanol. Die Verbindung unterscheidet sich von der vorhergehenden nur durch einen *Mehrgewicht von 1 Mol. Formylpiperidin*.



Ber. Fe 19.47 C 46.00 H 5.37 N 6.83 CO 25.38

Gef. Fe 19.29 C 45.75 H 5.82 N 7.01 CO 25.12

Leitfähigkeit: 14.0 mg Subst. in 20.0 ccm *Aceton*; $\kappa = 7.1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 2042 \text{ l/Mol}$; $\mu = 145 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

3.40 mg Subst. in 20.0 ccm *Dimethylformamid*; $\kappa = 1.4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 8440 \text{ l/Mol}$; $\mu = 118 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

4. *Hexapyrrolidin-eisen(II)-tridekacarbonyltetraferat*

6 ccm (8.7 g; 44 mMol) *Eisenpentacarbonyl* und 15 ccm (13 g; 185 mMol) *Pyrrolidin* in 25 ccm Benzol werden 30 Stdn. auf 80° erhitzt. Unter Entbindung von CO scheiden sich allmählich Kristalle ab; durch Bestrahlen mit Hilfe einer Hg-Niederdrucklampe wird die Reaktion wesentlich begünstigt. Nach dem Abkühlen wird filtriert, mit Äther und Petroläther gewaschen und schließlich i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 5.8 g. Gut ausgebildete, rot-schwarze blättchenförmige pyrophore Kristalle, die sich gut in Aceton und Dimethylformamid, nicht in Benzol lösen.



Gef. Fe 25.84 C 41.78 H 5.09 N 7.15 CO 32.32

⁵⁾ F. B. AHRENS, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2090 [1894].

Leitfähigkeit: 5.10 mg Subst. in 19.6 ccm *Aceton*; $\kappa = 3.5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 4120 \text{ l/Mol}$; $\mu = 143 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

4.90 mg Subst. in 19.6 ccm *Dimethylformamid*; $\kappa = 2.6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 4300 \text{ l/Mol}$; $\mu = 112 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens

durch *KOH*: 415.7 mg Subst.: Fe_{Kat} 22.9 mg, entspr. 21.4 % des Ges.-Fe.

durch *Na₂S*: 782.0 mg Subst.: Fe_{Kat} 44.7 mg, entspr. 21.2 % des Ges.-Fe.

5. *Reaktion mit Morpholin*

a) *Hexaformylmorpholin-eisen(II)-tetracarbonylferrat*: In einem Schlenk-Rohr versetzt man 5 ccm (7.26 g; 37 mMol) *Eisenpentacarbonyl* mit 9 ccm (9 g; 104 mMol) *Morpholin*. Die anfänglich gelbe Reaktionslösung wird allmählich tiefrot. Langsam scheidet sich eine rötlich-gelbe Substanz ab, die nach etwa 80 Stdn. abgesaugt, gründlich mit Petroläther gewaschen und anschließend i. Hochvak. getrocknet wird. Eine CO-Entbindung ist während der Reaktion nicht zu beobachten. Man erhält eine ziegelrote Substanz; unterm Mikroskop gut ausgebildete Nadeln, die leicht löslich in Aceton und Methanol, unlöslich in Petroläther und Äther sind. Luft zersetzt allmählich unter Braunfärbung.

$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_8\text{ON} \cdot \text{CHO})_6][\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (914.0) Ber. Fe 12.22 C 44.70 H 5.93 N 9.21 CO 12.27
Gef. Fe 12.40 C 44.54 H 6.22 N 9.02 CO 12.10

Leitfähigkeit: 55.6 mg Subst. in 19.6 ccm *Aceton*; $\kappa = 7.65 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 318 \text{ l/Mol}$; $\mu = 25.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

114.5 mg Subst. in 19.5 ccm *Dimethylformamid*; $\kappa = 3.6 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 1561 \text{ l/Mol}$; $\mu = 56.2 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

b) *Hexamorpholin-eisen(II)-tridekacarbonyltetrafferrat*: Eine Lösung von 5 ccm (7.25 g; 37 mMol) *Eisenpentacarbonyl* und 9 ccm (9 g; 104 mMol) *Morpholin* wird 30 Stdn. auf 100° erhitzt; es entweicht langsam CO. Nach dem Abkühlen werden die ausgeschiedenen Kristalle filtriert, mit Petroläther gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Man erhält in guter Ausbeute (2 g) dem Kaliumpermanganat ähnliche Kristalle, die leicht löslich in Aceton (unter Zers.), Methanol und Dimethylformamid sind. Die Analysenergebnisse deuten darauf hin, daß neben Morpholin auch das formylierte Produkt mit eingebaut ist.

$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_9\text{ON})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ (1165.6) Ber. Fe 23.99 C 38.14 H 4.63 N 7.22 CO 31.26
Gef. Fe 22.45 C 38.25 H 4.55 N 7.01 CO 28.8

Leitfähigkeit: 5.60 mg Subst. in 20.0 ccm *Dimethylformamid*; $\kappa = 1.8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 4180 \text{ l/Mol}$; $\mu = 75 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens durch KOH: 423.7 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} 19.1 mg; Fe_{An} 74.6 mg; entspr. $\text{Fe}_{\text{Kat}}:\text{Fe}_{\text{An}} = 1:3.9$.

durch *Na₂S*: 339.1 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} 15.91 mg; entspr. 20.85 % des Ges.-Fe.

c) *Hexaformylmorpholin-eisen(II)-tridekacarbonyltetrafferrat*

Darstellung von N-Formylmorpholin: 200 ccm (200 g; 2.3 Mol) *Morpholin* werden mit 2 g Nickelpulver auf 200° bei 150 Atm. CO (Anfangsdruck) erhitzt. Nach 30 Stdn. ist der Druck auf 130 Atm. gefallen. Nach dem Abkühlen wird der ölige Rückstand destilliert, wobei zwischen 112 und 120° die Hauptfraktion übergeht. Nach wiederholter Destillation erhält man 45 g *N-Formylmorpholin* (Sdp.₁₀ 115–117°; Schmp. 17°), das mit dem früher⁶⁾ auf anderem Wege dargestellten identisch ist.

⁶⁾ L. MENARD, Bull. Soc. chim. France **185**, 1343 [1936].

5 ccm (7.25 g; 37 mMol) $Fe(CO)_5$ werden mit 15 g (130 mMol) *N-Formylmorpholin* in 20 ccm Benzol gelöst und daraufhin 48 Stdn. auf 80° gehalten. Es scheidet sich unter lebhafter CO-Entbindung eine krist. Substanz ab, die abfiltriert, wie üblich gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Gut ausgebildete Kristalle von violetterm Oberflächenglanz, die leicht in Dimethylformamid, weniger in Aceton, unlöslich in Äther sind.

$[Fe(C_4H_8ON \cdot CHO)_6][Fe_4(CO)_{13}]$ (1333.6) Ber. Fe 20.90 C 38.69 H 4.04 N 6.32 CO 27.32
Gef. Fe 21.14 C 38.26 H 4.54 N 5.99 CO 26.79

Leitfähigkeit: 5.80 mg Subst. in 20.0 ccm *Dimethylformamid*; $\kappa = 1.8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 4605 \text{ l/Mol}$; $\mu = 85 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens durch Na_2S : 320.8 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} . 13.91 mg, entspr. 20.6 % des Ges.-Fe.

6. Hexakis-[dimethylformamid]-eisen(II)-tridekacarbonyltetraferat

10 ccm (14.45 g; 74 mMol) $Fe(CO)_5$ werden mit 2.5 ccm (2.3 g; 32 mMol) *Dimethylformamid* versetzt und auf 100° erhitzt. Es entweicht lebhaft CO. Nach 12 Stdn. läßt man abkühlen und saugt von dem ausgefallenen Niederschlag ab. Er wird wie üblich gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die in guter Ausb. anfallenden schwarzen Kristalle sind luftempfindlich und leicht in polaren Mitteln wie Aceton und Dimethylformamid löslich.

$[Fe((CH_3)_2N \cdot CHO)_6][Fe_4(CO)_{13}]$ (1081.5) Ber. Fe 25.82 C 34.44 H 3.88 N 7.77 CO 33.6
Gef. Fe 25.95 C 33.87 H 3.99 N 7.92 CO 33.4

Leitfähigkeit: 6.40 mg Subst. in 20.0 ccm *Aceton*; $\kappa = 1.9 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 3370 \text{ l/Mol}$; $\mu = 64.9 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

5.90 mg Subst. in 20.0 ccm *Dimethylformamid*; $\kappa = 2.7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 3340 \text{ l/Mol}$; $\mu = 97 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens durch Na_2S : 487.0 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} . 100.5 mg, Fe_{An} . 25.7 mg, entspr. $Fe_{\text{Kat}} : Fe_{\text{An}} = 1:3.9$.

7. Hexakis-[diäthylformamid]-eisen(II)-tridekacarbonyltetraferat

Beim Erhitzen einer Lösung von 10 ccm (14.45 g; 74 mMol) $Fe(CO)_5$ und 2 g (20 mMol) *Diäthylformamid* in 4 ccm Benzol scheidet sich bei 85° unter CO-Entbindung im Laufe von etwa 60 Stdn. ein krist. Niederschlag ab. Er wird abfiltriert, wie üblich gewaschen und getrocknet. Gut ausgebildete rotbraune Nadeln, die löslich in Äther, Aceton und Benzol sind. Die Substanz ist, wie die Analysenergebnisse zeigen, infolge geringer Zersetzung von $Fe(CO)_5$ durch Fe verunreinigt.

$[Fe((C_2H_5)_2N \cdot CHO)_6][Fe_4(CO)_{13}]$ (1249.6) Ber. Fe 22.35 C 41.35 H 5.28 N 6.73
Gef. Fe 23.20 C 40.02 H 5.18 N 6.40

Leitfähigkeit: 5.00 mg Subst. in 19.5 ccm *Aceton*; $\kappa = 3.6 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 4870 \text{ l/Mol}$; $\mu = 17.6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

5.30 mg Subst. in 20.0 ccm *Dimethylformamid*; $\kappa = 1.1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 4720 \text{ l/Mol}$; $\mu = 52 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens durch Na_2S : 420.0 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} . 18.4 mg; Fe_{An} . 72.4 mg, entspr. $Fe_{\text{Kat}} : Fe_{\text{An}} = 1:3.9$.

8. Tetrakis-[2.4-lutidin]-eisen(II)-tridekacarbonyltetraferat

5 ccm (7.25 g; 37 mMol) $Fe(CO)_5$ und 10 ccm (9.3 g; 87 mMol) *2.4-Lutidin* werden 60 Stdn. auf 85° erhitzt. Hierbei scheidet sich allmählich unter CO-Entbindung eine geringe Menge gut ausgebildeter mm-langer Nadeln von violetterm Oberflächenglanz ab. Sie werden nach dem Abkühlen von der überstehenden roten Lösung abfiltriert, mit Petroläther gewaschen

und getrocknet. Die luftempfindliche Substanz ist nur wenig löslich in Aceton und Methanol, besser in Dimethylformamid; in Lösung tritt alsbald Zersetzung ein.

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{N})_4][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ (1071.6) Ber. Fe 26.07 C 45.80 H 3.36 N 5.29 CO 34.10
Gef. Fe 26.0 C 45.29 H 3.26 N 5.46 CO 32.6

Fällung des kationischen Eisens mit KOH: 407.7 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} . 20.15 mg, entspr. 20 % des Ges.-Fe.

9. Tris-[1.2-di- α -pyridyl-äthyl]-eisen(II)-tridekacarbonyltetraferat

1.2 g reines 1.2-Di- α -pyridyl-äthyl (6.6 mMol) werden mit 10 ccm (14.5 g; 75 mMol) Eisenpentacarbonyl versetzt. Beim Erhitzen auf 100° wird das Reaktionsgemisch unter CO-Entbindung allmählich tiefrot, und es bildet sich nach etwa 16 Stdn. ein rotbrauner Niederschlag. Man läßt abkühlen, filtriert und trennt das Reaktionsprodukt vom nicht umgesetzten Amin durch gründliches Waschen mit Petroläther/Benzol (1:1). Nach dem Trocknen i. Hochvak. erhält man 2.2 g einer luftempfindlichen rotbraunen Substanz, die in Aceton und Dimethylformamid gut löslich, mäßig löslich in Benzol und unlöslich in Petroläther ist.

$[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ (1189.7)

Ber. Fe 23.40 C 49.47 H 2.52 N 7.06 CO 30.61

Gef. Fe 23.55 C 49.01 H 2.44 N 6.75 CO 29.23

Leitfähigkeit: 4.80 mg Subst. in 19.5 ccm Aceton; $\kappa = 8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 4840 \text{ l/Mol}$;
 $\mu = 38.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

5.60 mg Subst. in 21.0 ccm Dimethylformamid; $\kappa = 5.7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 4460 \text{ l/Mol}$;
 $\mu = 25.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens durch KOH: 444.5 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} . 21.5 mg, Fe_{An} . 84.0 mg, entspr. $\text{Fe}_{\text{Kat}}:\text{Fe}_{\text{An}} = 1:3.95$.

durch Na_2S : 223.8 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} . 10.8 mg, Fe_{An} . 42.0 mg, entspr. $\text{Fe}_{\text{Kat}}:\text{Fe}_{\text{An}} = 1:3.9$.