

WALTER HIEBER und NORBERT KAHLEN

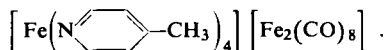
Reaktionen des Eisenpentacarbonyls mit verschiedenartigen N-Basen, II

Entstehung vorwiegend zweikerniger Carbonylferrate¹⁾

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

Die Reaktionen des Eisenpentacarbonyls mit den Pyridin homologen γ -Picolin, α -Picolin, α -Amino-pyridin und α -Picolyl-amin verlaufen unter Bildung von Salzen mit zweikernigen Carbonylferrat-Anionen $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ und den Kationen $[\text{Fe}(\gamma\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N})_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N})_2]^{2+}$, $[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{N})_x]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{N})_2]^{2+}$. Bei den Verbindungen mit koordinativ 2- bzw. 4-zähligen Kation ist der salzartige Charakter infolge der niedrigeren Koordinationszahl viel weniger ausgeprägt als bei den Carbonylferraten mit hexakoordiniertem Eisen(II)-Kation. — Bemerkenswert unpolaren Charakter besitzt auch die Verbindung mit Diäthylentriamin $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{N}\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{NH}\cdot[\text{CH}_2]_2\cdot\text{NH}_2)_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$. — Benzidin reagiert erst bei höherer Temperatur mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ unter Bildung des einkernigen Tetracarboxylferrats $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}_2)] [\text{Fe}(\text{CO})_4]$ mit kaum ausgeprägtem Salzcharakter; wahrscheinlich liegt ein vierkerniger Molekülkomplex mit Benzidin- und CO-Brücken vor.

Während bei der Reaktion von Eisencarbonylen mit Pyridin das Hexapyridin-eisen(II)-tridekacarbonyltetrafferrat $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_6][\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}]$ entsteht²⁾, sind bemerkenswerterweise mit den Pyridin homologen α - und γ -Picolin anders geartete Produkte zu isolieren. Dieses verschiedenartige Verhalten ist insofern beachtlich, als sich aus Kobaltcarbonyl mit Pyridin, α - und γ -Picolin stets Verbindungen desselben Typs bilden³⁾. Bei der Umsetzung des *Eisenpentacarbonyls mit γ -Picolin* entsteht bei 80° eine tief-schwarze Verbindung in Form gut ausgebildeter Nadeln der Bruttozusammensetzung $\text{Fe}_3(\gamma\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N})_4(\text{CO})_8$. Die Reaktion des Eisentetracarboxyls mit γ -Picolin führt zum analogen Produkt; die Umsetzung erfolgt hierbei, entsprechend der stets größeren Reaktionsfähigkeit des Tetracarboxyls, bereits bei 0° quantitativ. Leitfähigkeitsmessungen sprechen grundsätzlich für eine ionogene Struktur der Verbindung; weiterhin wird mit Natriumsulfid $1/3$ des Gesamteisens als Sulfid gefällt. Es liegt also ein *Tetra- γ -picolin-eisen(II)-oktacobonyldiferrat* vor:



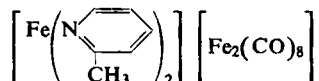
Die Reaktionen der *Eisencarbonyle mit α -Picolin* zeigen im wesentlichen dasselbe Bild. Die Umsetzung mit Eisenpentacarbonyl verläuft jedoch merklich langsamer als mit dem γ -Isomeren, das sich ja überhaupt durch ein größeres Komplexbildungsbestreben auszeichnet. In nur geringer Ausbeute erhält man eine Substanz der Bruttozu-

¹⁾ 96. Mitteil. über Metallcarbonyle. — 95. Mitteil.: W. HIEBER und N. KAHLEN, Chem. Ber. 91, 2223 [1958], vorstehend.

²⁾ W. HIEBER und R. WERNER, Chem. Ber. 90, 286 [1957].

³⁾ W. HIEBER und R. WIESBÖCK, Chem. Ber. 91, 1146, 1156 [1958].

sammensetzung $\text{Fe}_3(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N})_2(\text{CO})_8$; sie ist auch bei der Reaktion mit Eisentetracarbonyl zu isolieren. Die geringere Leitfähigkeit in Aceton und die Fällbarkeit von $\frac{1}{3}$ des Gesamteisens als Sulfid zeigt, daß ein *Di- α -picolin-eisen(II)-oktacobonyldiferrat* schwach ionogener Natur



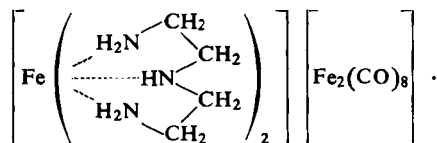
vorliegt.

Bemerkenswerterweise ist im kationischen Anteil der beiden Verbindungen jeweils dieselbe Molzahl der betreffenden Picolinkomponente gebunden wie bei den Produkten aus den *Reaktionen der Eisencarbonylhalogenide mit den entsprechenden Picolinen*. So entsteht bei der Umsetzung des Eisencarbonyljodids (oder -bromids) mit γ -Picolin ein hellgelbes *Tetra- γ -picolin-eisen(II)-jodid(-bromid)*. Mit dem α -Isomeren entstehen nicht mehr Tetra- sondern *Di-Komplexe*, $[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N})_2\text{Hlg}_2]$, die wesentlich dunkler und zudem auch unbeständiger als die erwähnten Tetra- γ -picolin-Verbindungen sind.

Die geringe Molzahl der kationisch gebundenen Picoline bringt zudem einen *weniger ausgeprägten ionogenen Charakter* der betreffenden Verbindungen mit sich, wie dies früher in anderen Fällen, besonders bei den Reaktionsprodukten des Kobaltcarbonyls mit Methanol, Acetonitril u. a. festgestellt worden ist³⁾.

Magnetische Untersuchungen ergaben für die γ - und α -Picolin-Verbindungen das magnetische Moment $\mu = 5.0$ B. M. bzw. 5.19 B. M. Dies spricht für das Vorliegen von *Ionen-Dipol-Komplexen*, wie sie auch von zahlreichen anderen Aminkomplexen existieren⁴⁾.

Mit *Diäthylentriamin* läßt sich nur bei Anwesenheit eines großen Überschusses von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ein definiertes Produkt fassen, nämlich *Bis-[diäthylentriamin]-eisen(II)-oktacobonyldiferrat*,



Erhitzt man dagegen einen Überschuß von Diäthylentriamin mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$, so wird die gelbe Lösung allmählich zähflüssig und schließlich glasig-fest; eine CO-Entbindung ist selbst bei 100° nicht festzustellen. Es entstehen offensichtlich hochpolymere Kondensate aus Diäthylentriamin und dem carbonylierten Amin.

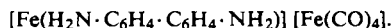
In gleicher Weise führen die Umsetzungen mit α -Picolyl-amin und α -Amino-pyridin zu Produkten mit zweikernigem Anion. Dabei ist nur mit α -Picolyl-amin eine definierte Verbindung, nämlich $[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{N})_2][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ als fein kristalline, braune Substanz zu fassen. Über die Struktur des Kations, speziell die Funktion des α -Picolyl-amins als mono- oder bifunktionelle Komponente, ist noch keine Entscheidung möglich. Bei der Reaktion mit α -Amino-pyridin resultiert dagegen keine

4) W. HIEBER und J. G. FLOSS, Z. anorg. allg. Chem. **291**, 314, 322 [1957].

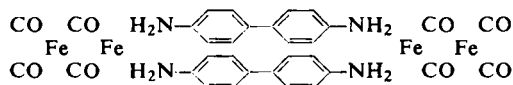
einheitliche Verbindung. Die Existenz eines Oktacarbonyldiferrats läßt sich zwar auch hierbei nachweisen, doch schwankt die Zahl der kationischen Komplexliganden zwischen 2 und 3 Moll. Amin. Die geringere Tendenz des α -Amino-pyridins, als Komplexligand aufzutreten, äußert sich auch in seinem Verhalten gegenüber Eisen-carbonylhalogeniden; auch hierbei entstehen keine einheitlichen Verbindungen.

Zum Unterschied von den in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen Tri-dekacarbonyltetraferriaten bilden sich bei den zuletzt erwähnten Reaktionen *stets zweikernige Carbonylferrate*. Damit zeigt sich deutlich der *spezifische Einfluß der Aminkomponente auf den Reaktionstyp*. Inwieweit die Struktur des betr.amins hierbei eine Rolle zu spielen vermag, läßt sich zwar nicht eindeutig erklären; immerhin scheint es bemerkenswert, daß die erwähnten, strukturell zum Teil verwandten Amine, wie auch Äthylendiamin⁵⁾, bei ihren Reaktionen mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Oktacarbonyldiferrate bilden.

Gegenüber *Benzidin* erweist sich Eisenpentacarbonyl ebenso wie Kobaltcarbonyl als nur wenig reaktionsfähig. Erst bei 110° läßt sich in Toluol eine braune, ungemein pyrophore Substanz gewinnen, deren typisches Verhalten für eine Verbindung mit einem *einkernigen Carbonylferrat-Anion* spricht. Interessanterweise enthält die Verbindung nur 1 Mol. Benzidin pro Mol. kationisches Eisen, entspr.



Sie zeigt indessen nur sehr *geringe Leitfähigkeit*, in Aceton ist sie zudem kaum löslich. Es kommt ihr somit wohl *keine ausgeprägt salzartige Struktur* im Sinne der obigen Schreibweise zu, vielmehr spielt das Benzidin die Rolle eines Stabilisators im nicht existenzfähigen Eisen(II)-tetracarbonylferrat $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CO})_4]$. Wahrscheinlich handelt es sich um einen *Mehrkernkomplex* mit CO- bzw. Benzidinbrücken zwischen den Eisenatomen:



IR-spektroskopische Messungen zeigen, daß das stark polar gebaute $[\text{Ni}(\text{phen})_3]$ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ im C—O-Valenzschwingungsbereich eine intensive Bande bei 1847cm^{-1} aufweist, während bei den weitgehend unpolaren Verbindungen $[\text{Fe}(\gamma\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N})_4]$ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$, $[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N})_2]$ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{N})_x]$ $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ eine Frequenzerhöhung auftritt, wie sie auch auf Grund des geringeren Fe—C-Doppelbindungsanteils zu erwarten ist. — Das Spektrum des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)] [\text{Fe}(\text{CO})_4]$ zeigt keine für das $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2\ominus}$ -Ion charakteristische C—O-Valenzfrequenz. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die Verbindung weitgehend unpolar gebaut ist. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsmessungen.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir verbindlichst für ihre wertvolle Unterstützung.

⁵⁾ W. HIEBER, J. SEDLMEIER und R. WERNER, Chem. Ber. 90, 278 [1957].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Tetra- γ -picolin-eisen(II)-oktacobonyldiferrat

Während der 10stdg. Umsetzung von 7.7 ccm (7.4 g; 80 mMol) γ -Picolin mit 3.8 ccm (5.5 g; 30 mMol) Eisenpentacarbonyl bei 80° scheiden sich unter lebhafter CO-Entbindung tief schwarze Nadeln ab. Nach dem Abkühlen wird filtriert, der Rückstand mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausb. 5.2 g. Gut ausgebildete, nadelförmige, äußerst luftempfindliche Kristalle, die wenig in Aceton und Methanol, besser in Dimethylformamid löslich sind. — Dasselbe Produkt läßt sich auch durch direkte Einwirkung von γ -Picolin auf Eisentetracarbonyl erhalten.

$[\text{Fe}(\gamma\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N})_4][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ (763.9) Ber. Fe 21.94 CO 29.34 Pic 48.72
Gef. Fe 22.05 CO 29.10 Pic 48.58

Leitfähigkeit: 6.70 mg Subst. in 20.0 ccm Aceton; $\kappa = 4.07 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 2278 \text{ l/Mol}$;
 $\mu = 9.3 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$. 4.00 mg Subst. in 20.0 ccm Dimethylformamid; $\kappa = 7.7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$;
 $\nu = 3820 \text{ l/Mol}$; $\mu = 29.4 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens (erst nach sehr langen Schüttelzeiten [60 Stdn.] ergeben sich reproduzierbare Werte)

durch KOH: 422.3 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} . 30.6 mg; entspr. 32.9 % des Ges.-Fe.

durch Na_2S : 534.3 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} . 38.1 mg; Fe_{An} . 79.6 mg; entspr. $\text{Fe}_{\text{Kat}} : \text{Fe}_{\text{An}} = 1 : 2.1$.

2. Di- α -picolin-eisen(II)-oktacobonyldiferrat

7.5 g (80 mMol) α -Picolin werden mit 3.8 ccm (5.5 g; 30 mMol) Eisenpentacarbonyl auf 80° erhitzt. Nach einer Reaktionsdauer von etwa 10 Stdn. tritt allmählich Kristallabscheidung ein, sofern mit einer Quecksilberlampe bestrahlt wird. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, das Produkt wie üblich gewaschen und getrocknet. Gut ausgebildete, metallisch glänzende Kristalle, die mäßig löslich in Aceton und Methanol, unlöslich in Petroläther sind. Ausb. 400 mg.

Bei der Reaktion von Eisentetracarbonyl mit α -Picolin erhält man das analoge Produkt; dabei werden 3 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (6 mMol) mit 2.8 g (30 mMol) α -Picolin versetzt. Die Reaktion verläuft wesentlich langsamer als die Umsetzung von Tetracarbonyl mit γ -Picolin.

$[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N})_2][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ (577.8) Ber. Fe 29.01 CO 38.79 Pic 32.20
Gef. Fe 29.20 CO 38.56 Pic 32.42

Leitfähigkeit: 4.30 mg Subst. in 20.0 ccm Dimethylformamid; $\kappa = 1.2 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$;
 $\nu = 2680 \text{ l/Mol}$; $\mu = 32.5 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens

durch KOH: 210.2 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} . 23.54 mg, entspr. 32.8 % des Ges.-Fe.

durch Na_2S : 482.4 mg Subst.: Gef. Fe_{Kat} . 48.10 mg, entspr. 34.3 % des Ges.-Fe.

3. Bis-[α -picolyl-amin]-eisen(II)-oktacobonyldiferrat

Ein Gemisch von 6 ccm (8.7 g; 43 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 2 g (18.5 mMol) α -Picolyl-amin und 6 ccm Benzol wird auf 85° erhitzt und dabei mit einer Quarzlampe bestrahlt. Es scheidet sich alsbald ein zähes rotes Öl ab, das sich zunehmend verfestigt. Es wird abfiltriert und reichlich mit Petroläther gewaschen. Rotbraune, feinkrist. luftempfindliche Substanz, die leicht löslich in Aceton und Dimethylformamid, unlöslich in Äther und Petroläther ist.

$[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{N})_2][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ (607.8) Ber. Fe 27.55 C 39.48 H 2.38 N 9.13
Gef. Fe 27.35 C 39.37 H 2.53 N 8.81

Leitfähigkeit: 7.80 mg Subst. in 19.5 ccm Aceton; $\kappa = 1.25 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; $\nu = 1515 \text{ l/Mol}$;
 $\mu = 18.9 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$. 2.60 mg Subst. in 20.0 ccm Dimethylformamid; $\kappa = 1.1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$;
 $\nu = 4620 \text{ l/Mol}$; $\mu = 51.7 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

4. Bis(bzw. Tris)-[α -amino-pyridin]-eisen(II)-oktacobonyldiferrat

Beim Erhitzen von 1 g (11 mMol) α -Amino-pyridin und 10 ccm (1.45 g; 75 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 3 ccm Benzol auf 85° scheidet sich nach etwa 30 Stdn. unter CO-Entbindung eine braunschwarze krist. Substanz ab, die wie üblich gewaschen und getrocknet wird. Löslich in Dimethylformamid und Aceton.

Die Analysenwerte streuen mitunter stark; sie liegen zwischen den für die Komplexe mit 2 bzw. 3 Moll. Liganden berechneten Werten.

$[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{N})_2][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ (579.8) Ber. Fe 28.90 C 37.28 H 2.07 N 9.64

$[\text{Fe}(\alpha\text{-C}_5\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{N})_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ (673.8) Ber. Fe 24.88 C 40.96 H 2.67 N 12.04
 Gef. Fe 25.7, 28.4 C 40.50 H 2.60 N 11.75

Fällung des kationischen Eisens: Da die Substanz nicht quantitativ in Dimethylformamid löslich ist, wird die Lösung erst filtriert und dann mit einer Natriumsulfid-Lösung versetzt. Gef. $\text{Fe}_{\text{Kat.}}$ 32.9 mg, $\text{Fe}_{\text{An.}}$ 60.5 mg; entspr. $\text{Fe}_{\text{Kat.}} : \text{Fe}_{\text{An.}} = 1:1.84$.

5. Bis-[diäthylentriamin]-eisen(II)-oktacobonyldiferrat

6 ccm (8.7 g; 44 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden mit 1 g (10 mMol) Diäthylentriamin versetzt und 14 Stdn. auf 90° erhitzt. Es scheidet sich allmählich unter langsamer CO-Entwicklung eine rotbraune Substanz ab, die wie üblich isoliert und gereinigt wird. Ausb. 2.1 g. Feinkrist. Substanz, die nur in Dimethylformamid löslich ist. Die Analysenergebnisse deuten darauf hin, daß auch formyliertes Amin als Ligand eingebaut ist.

$[\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)_2][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ (597.8) Ber. Fe 28.04 C 32.15 H 4.30 N 14.05 CO 37.48
 Gef. Fe 27.65 C 32.21 H 4.25 N 13.88 CO 34.6

Leitfähigkeit: 3.10 mg Subst. in 20.0 ccm Dimethylformamid; $\kappa = 4.9 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$;
 $\nu = 3850 \text{ l/Mol}$; $\mu = 18.8 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens durch KOH: 350.8 mg Subst.: Gef. $\text{Fe}_{\text{Kat.}}$ 31.6 mg, $\text{Fe}_{\text{An.}}$ 67.0 mg; entspr. $\text{Fe}_{\text{Kat.}} : \text{Fe}_{\text{An.}} = 1:2.1$.

6. Bis-[benzidin-eisen(II)-tetracobonylferrat]

Ein Reaktionsgemisch von 2 g reinstem Benzidin (11 mMol) und 30 ccm (43 g; 220 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 30 ccm Toluol wird auf 120° erhitzt. Allmählich tritt Dunkelfärbung des Gemisches ein, und es scheidet sich unter steter CO-Entbindung eine braune Substanz ab. Nach 14 Stdn. filtriert man die noch heiße grüne Lösung und wäscht das nicht umgesetzte Benzidin mit heißem Benzol aus. Äußerst pyrophores braunes Pulver, das sich nur in Dimethylformamid löst.

$[\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2)_2][\text{Fe}(\text{CO})_4]$ (407.8) Ber. Fe 27.39 C 47.07 H 2.94 N 6.68 CO 27.46
 Gef. Fe 27.30 C 46.22 H 2.89 N 6.64 CO 26.87

Leitfähigkeit: 2.50 mg Subst. in 20.0 ccm Dimethylformamid; $\kappa = 2.8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$;
 $\nu = 3248 \text{ l/Mol}$; $\mu = 9.0 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$.

Fällung des kationischen Eisens durch Na_2S : 197.2 mg Subst.: Gef. $\text{Fe}_{\text{Kat.}}$ 28.5 mg, $\text{Fe}_{\text{An.}}$ 28.4 mg; entspr. $\text{Fe}_{\text{Kat.}} : \text{Fe}_{\text{An.}} = 1:0.98$.