Di-indenyl-eisen

Von E. O. Fischer und D. Seus

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule München

(Z. Naturforschg. 8b, 694 [1953]; eingeg. am 4. Nov. 1953)

Durch Grignardierung von FeCl_3 mit Indenmagnesiumbromid wurde schwarzviolett, im Hochvakuum sublimierbares, diamagnetisches Di-indenyl-eisen $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ dargestellt. Pulveraufnahmen beweisen die Struktur analogie mit $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$.

Vor kurzem konnten von uns ein schwarzes, ungeladenes Di-indenyl-kobalt $\text{Co}^{\text{II}}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$, dessen gelboranges Kation $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]^+$ sowie tiefrotes Di-indenyl-nickel $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ als erste Glieder einer neuen, in Analogie zu den Cyclopentadienverbindungen zu erwartenden Komplexreihe des Indens mit Übergangsmetallen erhalten werden¹. In Bestätigung dieser Auffassung gelang nun auch die Darstellung von schwarzviolett Di-indenyl-eisen.

$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ läßt sich in einfacher Weise erhalten, wenn man in einem größeren Ansatz Indenmagnesiumbromid in ätherisch-benzolischer Lösung mit FeCl_3 zur Reaktion bringt und nach der unter lebhafter Wärmeentwicklung verlaufenden Zersetzung mit verdünnter Säure die noch heiß filtrierte, tief violett-schwarze, organische Schicht abkühlen läßt. Die Verbindung scheidet sich hierbei als schwarze Kristallmasse ab. Man saugt rasch ab und sublimiert nach dem Abziehen des Lösungsmittels nochmals im Hochvakuum bei $120^\circ\text{--}130^\circ$.

$\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$. Ber. Fe 19,52, C 75,55, H 4,93.

Gef. Fe 19,68, C 75,38, H 5,16.

Kristallines Di-indenyl-eisen ist an der Luft verhältnismäßig gut beständig. Seine dichroitischen, grau-rotvioletten Lösungen in organischen Mitteln wie Benzol, Äther oder Alkohol zersetzen sich demgegenüber ohne Sauerstoffausschluß ziemlich rasch. In Wasser bleibt die Verbindung ungelöst und unangegriffen. Die Oxydation zu einem dem $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+$ entsprechenden, wasserlöslichen $[\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]^+$ -Kation gelingt nicht, es tritt statt dessen Zersetzung ein. $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ sintert unter N_2 bei etwa 160° und schmilzt bei $179^\circ\text{--}181^\circ$. Im Hochvakuum sublimiert es ab 90° . Einen Vergleich seiner Lichtabsorption mit $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ und $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]\text{ClO}_4$ zeigt Abb. 1. Für die Messungen wurden bei den ungeladenen Verbindungen Petroläther, beim Perchlorat Wasser verwendet.

Die magnetische Untersuchung von $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ ergab Diamagnetismus. Es wurde eine molare Suszeptibilität von $\chi_{\text{Mol}}^{292^\circ\text{K}} = -154 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{Mol}$ ermittelt. Damit ergibt sich ebenso wie bei den Kobaltkomplexen des Indens wiederum völlige Übereinstimmung mit dem magnetischen Befund an der entsprechenden Cyclopentadienverbindung $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Wir nehmen demgemäß in Übertragung des Strukturvorschlags für die Indenkomplexe des Kobalts¹ an, daß $\text{Fe}(\text{II})$ zentral zwischen den aromatisierten Fünfringen der parallel einander gegenüberstehenden Indenyl-anionen eingelagert ist, deren anellierte Sechsringe in trans-Stellung stehen. Es erreicht durch Ausbildung koordinativer Kovalenzen mit

¹ E. O. Fischer, D. Seus u. R. Jira, Z. Naturforschg. 8b, 692 [1953].

den π -Elektronenpaaren Kryptonkonfiguration. Debye-Scherrer-Aufnahmen beweisen im übrigen die übereinstimmende Molekülgestalt von $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$ und $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$. Hieraus ergibt sich, daß unabhängig von der Methode der Ringanlagerung durch Grignardierung oder Abbau eines komplexen Metallammoniakats mit salzartigem Indenyl-anion stets dieselbe Endlage des Metalls entsteht. Die Grignardierung spricht hierbei von vornherein für die

Abb. 1. Lichtabsorption von $\text{F}_2(\text{C}_9\text{H}_7)_2$, $\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2$, $[\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7)_2]\text{ClO}_4$.

Einlagerung zwischen den Fünfringen. Im Gang befindliche Versuche über das Reaktionsvermögen der Doppelbindungen in den anellierten Sechsringen sollen hierfür weitere Beweise erbringen.

Wir danken Herrn cand. phys. W. Lechner, Phys. Inst. der T.H. München, für die Durchführung der magnetischen Messung.

Zur Frage der Existenz sogenannter Sauerstoffradikale

Von Eugen Müller und Kurt Ley

Institut für chemische Technologie und makromolekulare Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 8b, 694—695 [1953]; eingeg. am 25. Nov. 1953)

Aroxyle sollen sich nach den Arbeiten von Pummerer¹ und Goldschmidt² bei monovalenter Oxydation ge-

¹ R. Pummerer, G. Schmidtz u. H. Seifert, XI. Mitt. über die Oxydation der Phenole, Chem. Ber. 85, 535 [1952]; dort auch weitere Literaturangaben. XII. Mitt. ebenda 86, 412 [1953].

² St. Goldschmidt u. Mitarbb., Liebigs Ann. 445, 123 [1925]; 478, 1 [1930].