

WALTER HIEBER und JOHANNES MUSCHI

Das Verhalten homogener und phosphinsubstituierter Eisen-carbonylhalogenide gegenüber Natriumamalgam: Tris(triphenyl-phosphin)-dicarbonyl-eisen¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

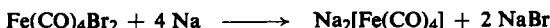
(Eingegangen am 28. Mai 1965)

Während die Reduktion von Tetracarbonyleisen(II)-bromid mit Natriumamalgam unter beträchtlicher Zersetzung Tetracarbonylferrat(—II), $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, liefert, bildet sich bei den Reduktionen der entsprechenden mono- und bis-triphenylphosphin-substituierten Eisencarbonylhalogenide, $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PR}_3\text{X}_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), kein phosphinsubstituiertes Carbonylferrat-Anion. Vielmehr entstehen hierbei, bei Anwesenheit eines Triphenylphosphin-Überschusses sogar quantitativ, Bis(triphenylphosphin)-tricarbonyl-eisen bzw. das bisher unbekannte Tris(triphenylphosphin)-dicarbonyl-eisen, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$. Anhand des IR-Spektrums dieser Verbindung und im Zusammenhang mit Dipol- und magnetischen Messungen wurde deren Struktur diskutiert.

Durch Reduktion phosphinsubstituierter Carbonylverbindungen des Mangans²⁾ und Kobalts³⁾ mit Natriumamalgam entstehen entsprechende phosphinsubstituierte Carbonylmetallate. Im Gegensatz dazu bildet sich bei der Reduktion von Triphenylphosphin-tetracarbonyl-eisen kein phosphinsubstituiertes Carbonylferrat⁴⁾. Wie gezeigt werden konnte⁵⁾, lassen sich auch bis-phosphin-substituierte Mangancarbonylhalogenide durch Umsetzung mit Natriumamalgam leicht zu den entsprechenden Bis(phosphin)-tricarbonylmanganaten(—I) reduzieren. Es war daher naheliegend, das Verhalten der Eisentetracarbonylhalogenide wie auch ihrer mono- und bis-phosphin-substituierten Derivate⁶⁾ gegenüber Na-Amalgam zu untersuchen.

1. DIE REDUKTION VON TETRACARBONYL-EISEN(II)-HALOGENIDEN

Eine Lösung von Tetracarbonyl-eisen(II)-bromid in Tetrahydrofuran (THF) lässt sich mit Na-Amalgam augenblicklich zu Tetracarbonylferrat reduzieren:



¹⁾ 149. Mitteil. über Metalcarbonyle. — 148. Mitteil.: *W. Hieber, J. Muschi und H. Dutsch*, Chem. Ber. **98**, 3924 (1965), vorstehend.

²⁾ *W. Hieber, G. Faulhaber und F. Theubert*, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 125 (1961).

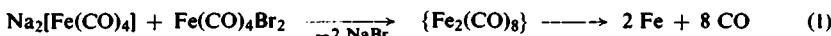
³⁾ *W. Hieber und E. Lindner*, Chem. Ber. **94**, 1417 (1961).

⁴⁾ *W. Hieber und A. Zeidler*, Z. anorg. allg. Chem. **329**, 92, 98 (1964).

⁵⁾ *W. Hieber, M. Höfler und J. Muschi*, Chem. Ber. **98**, 311 (1965).

⁶⁾ *W. Hieber und A. Thalhofer*, Angew. Chem. **68**, 679 (1956).

Dieses setzt sich jedoch überwiegend mit noch vorhandenem $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ unter CO-Entwicklung und Abscheidung von metallischem Eisen weiter um, gemäß:

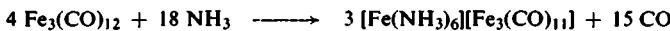


Nach Beendigung der Reaktion liegt daher nur ein geringer Teil des eingesetzten Carbonylhalogenids als Tetracarbonylferrat vor. Wie ein besonderer Versuch zeigt, verhält sich $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ gegenüber einer — aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Na-Amalgam in THF dargestellten — Tetracarbonylferrat-Lösung ebenso.

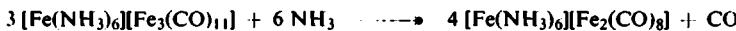
Setzt man jedoch $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ mit *Octacarbonyldiferrat* — in Form des leicht zugänglichen $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ ⁷⁾ — um, so bildet sich nunmehr tatsächlich *dunkelgrünes Tetracarbonyl*:



Nach kurzer Zeit verschwindet jedoch die grüne Farbe infolge Basenreaktion mit freigesetztem NH_3 , und es entsteht unter CO-Entbindung gemäß



dunkelrotes *Hendecacarbonyltriferrat*. Nach neueren Untersuchungen⁸⁾ wird dieses wegen seiner Instabilität entspr.



zum *Octacarbonyldiferrat* abgebaut. Die Reaktionslösung desselben reagiert mit $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ wiederum unter Bildung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (2). Erst nach Abspalten des NH_3 durch Säurezugabe bleibt Eisentetracarbonyl erhalten und kann dann leicht mit Petroläther extrahiert werden. Völlig verschiedenartig hiervon verlaufen nun die im folgenden beschriebenen Reaktionen der phosphinsubstituierten Eisencarbonylhalogenide.

2. REDUKTION MONO- UND BIS(TRIPHENYLPHOSPHIN)-SUBSTITUIERTER EISENCARBONYLHALOGENIDE

Bei der Umsetzung von *Triphenylphosphin-tricarbonyl-eisen(II)-jodid*, $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PR}_3\text{J}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$), mit Na-Amalgam in THF bilden sich nach ca. 1 stdg. Schütteln *Bis(triphenylphosphin)-eisentricarbonyl*, Tetracarbonylferrat und Fe^{2+} , und zwar ohne Gasentbindung oder Bildung eines phosphinsubstituierten Carbonylferrats, entspr.

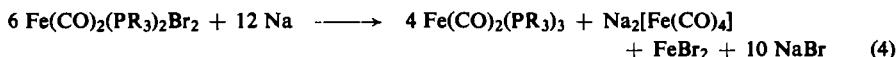


Behandelt man jedoch in gleicher Weise eine Lösung von *Bis(triphenylphosphin)-dicarbonyl-eisen(II)-bromid*, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\text{Br}_2$, in THF mit einem Überschuß an Na-Amalgam einige Stunden bei Raumtemperatur, so lassen sich aus der dunkelroten Reaktionslösung vornehmlich orangefarbene Kristalle des noch unbekannten *Tris(triphenylphosphin)-dicarbonyl-eisen*, $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_3$, isolieren; daneben entstehen Fe^{2+} und $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, das geringe Mengen *Hendecacarbonyltriferrat(–II)* (*Rotfärbung*)⁹⁾ enthält:

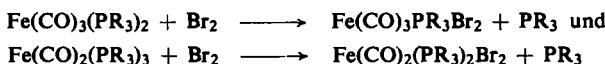
⁷⁾ W. Hieber und H. Beutner, Z. Naturforsch. 17b, 211 (1962).

⁸⁾ W. Hieber und E. Schubert, Z. anorg. allg. Chem. 338, 40 (1965).

⁹⁾ Die Bildung mehrkerniger Carbonylferrate bei der Darstellung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ wurde schon mehrmals beobachtet; vgl. hierzu I. c.⁷⁾ und W. Hieber und G. Brendel, Z. anorg. allg. Chem. 289, 324 (1957).



Die Bildung der Dicarbonylverbindung bei dieser Reaktion ist insofern bemerkenswert, als es bisher nicht gelang, bei Umsetzungen von Eisencarbonylen mit Phosphin — sei es im Einschmelzrohr bei 200° oder in Schmelzen — mehr als 2 Moll. CO/Fe durch Triphenylphosphin zu ersetzen¹⁰⁾. Versuche dieser Art^{4,11)} führten vielmehr infolge der Verfestigung der Fe—CO-Bindung durch Eintritt der Phosphinliganden lediglich zu bis(phosphin)-substituiertem $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_2$. Dementsprechend lassen sich auch die beiden Reaktionsvorgänge (3) und (4) durch Einwirkung von Halogenen auf die bis- und tris-phosphinsubstituierten Eisencarbonyle leicht unter Phosphinabspaltung (aber ohne Entbindung von CO) umkehren:



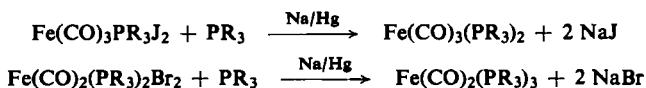
Der Verlauf der Reaktionen (3) und (4) führt zwangsläufig zur Annahme eines durch Halogenentzug intermediär auftretenden *Carbonylradikals* $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PR}_3\}$ bzw. $\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\}$, welches — im Gegensatz zum homogenen $\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}$ — nicht befähigt ist, sich durch Trimerisierung oder Elektronenaufnahme, d. h. Bildung eines entsprechenden phosphinsubstituierten Anions, zu stabilisieren. Unter Disproportionierung entsteht vielmehr gemäß



Tetracarbonylferrat und Fe^{2+} , während das freigesetzte Phosphin mit noch vorhandenem $\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\}$ unter Bildung von *Tris(triphenylphosphin)-dicarbonyl-eisen* reagiert:



Die Reaktionsgeschwindigkeit dieses Vorgangs übertrifft erheblich die der Disproportionierung (5). Führt man dementsprechend die Reaktionen der mono- und bis-triphenylphosphin-substituierten Eisencarbonylhalogenide mit Na-Amalgam bei Anwesenheit von *Triphenylphosphin* durch, so entsteht tatsächlich *quantitativ bis- und tris-phosphin-substituiertes Eisencarbonyl*:



Triphenylphosphin stabilisiert also sofort die unbeständigen Carbonylradikale $\{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PR}_3\}$ bzw. $\{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2\}$ unter Bildung der jeweils um eine Stufe weiter substituierten Eisencarbonyle. Die tris(phosphin)-substituierte orangefarbene Verbindung erweist sich nach Molekulargewichtsbestimmungen in organischen Mitteln wie Benzol, in denen sie gut löslich ist, als monomer.

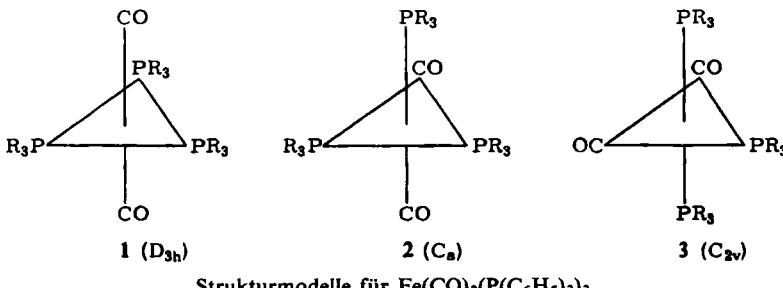
¹⁰⁾ Die von *T. A. Manuel* und *F. G. A. Stone*, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 366 (1960), über eine solche Eisencarbonyl-Verbindung gemachten Angaben sind nach unseren IR-spektroskopischen Befunden wie nach dem chemischen Verhalten nicht zutreffend.

¹¹⁾ *W. Reppe* und *W. J. Schreckendiek*, *Liebigs Ann. Chem.* **305**, 266 (1948); *F. A. Cotton* und *R. V. Parish*, *J. chem. Soc. [London]* **1960**, 1440.

3. IR-SPEKTRUM UND STRUKTUR VON TRIS(TRIPHENYLPHOSPHIN)-DICARBONYL-EISEN

Für die diamagnetische Verbindung¹²⁾ $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ ist eine *trigonal-bipyramidal* Struktur mit *cis*- oder *trans*-Stellung der beiden CO-Gruppen zu diskutieren. Ein Modell der Punktgruppe D_{3h} (*trans*-Stellung, 1) fordert eine IR-aktive $\nu_{-\text{C}\equiv\text{O}_1}$ -Schwingung (A''_2 = IR-aktiv, A'_1 = Raman-aktiv), während bei *cis*-Stellung (Punktgruppe C_s bzw. C_{2v} , 2 und 3) zwei IR-aktive $\nu_{-\text{C}\equiv\text{O}_1}$ -Schwingungen zu erwarten sind. Das Lösungsspektrum der Substanz (in THF kompensiert) zeigt zwei intensive $\nu_{-\text{C}\equiv\text{O}_1}$ -Schwingungen bei 1894 und 1841/cm und deutet somit auf *cis*-Stellung der beiden CO-Gruppen.

Eine Entscheidung über die beiden möglichen *cis*-Strukturen 2 und 3 kann nun anhand des Dipolmoments getroffen werden. Die Messung desselben muß wegen der Zersetzung der Substanz in Benzollösung bei 6° durchgeführt werden und ergab 4.97 D. Unter Annahme eines Partialmoments $\text{PR}_3-\text{Me}-\text{CO}$ von 5.11 D¹³⁾ ist somit der Verbindung die Struktur 3 zuzusprechen; denn für Struktur 2 wäre ein höheres Dipolmoment (7.1 D) zu erwarten.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeiten.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Umsetzungen werden unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt.

1. Reduktion von Eisen(II)-tetracarbonylhalogeniden

In einem Schlenk-Rohr versetzt man ca. 200 g 1-proz. *Na-Amalgam* mit einer Lösung von 3.0 g (8.9 mMol) $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ in 70 ccm THF. Sofort setzt stürmische CO-Entwicklung ein, während sich aus der Lösung metallisches *Fe* ausscheidet (Dunkelfärbung). Nach Filtrieren konnte in der eingengten Lösung $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ durch Fällung mit $[\text{Ni}(\text{o-phen})_3]\text{Cl}_2$ als $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]_2[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]$ festgestellt oder durch Ansäuern das Hydrid $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (Geruch freigesetzt werden).

Auch beim Versetzen einer aus 0.5 ccm $\text{Fe}(\text{CO})_5$, entspr. 0.73 g (3.7 mMol), mit *Na-Amalgam* hergestellten THF-Lösung mit einer solchen von 1.3 g $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ (3.8 mMol) beobachtet man sofortige starke Gasentwicklung unter Zersetzung der Ausgangssubstanzen.

¹²⁾ Die magnetochem. Messung wurde von Dipl.-Chem. V. Frey durchgeführt.

¹³⁾ W. Hieber und H. Tengler, Z. anorg. allg. Chem. 318, 144 (1962).

Umsetzung von $Fe(CO)_4Br_2$ mit $[Fe(NH_3)_6]/[Fe_2(CO)_8]$: 2.75 g (5.55 mMol) frisch hergestelltes und durch Waschen mit Petroläther von Spuren $Fe_3(CO)_{12}$ befreites $[Fe(NH_3)_6]/[Fe_2(CO)_8]$ ¹⁷ wird in 60 ccm THF gelöst bzw. suspendiert und mit einer Lösung von 1.9 g (5.6 mMol) $Fe(CO)_4Br_2$ in THF versetzt. Die zuvor dunkelrote Lösung erscheint nunmehr tiefgrün; infolge teilweiser Zersetzung beobachtet man geringfügige CO-Entwicklung. Nach ca. 2 Min. verschwindet die grüne Farbe wieder und die Lösung erscheint dunkelrot. Beim erneuten Zusatz von ca. 2 g $Fe(CO)_4Br_2$ und von einigen ccm verd. Salzsäure bleibt die Grünfärbung bestehen. Man zieht das THF i. Wasserstrahlvak. ab und extrahiert das gebildete $Fe_3(CO)_{12}$ aus dem anfallenden Rückstand mit Petroläther.

2. Reduktion der phosphinsubstituierten Eisencarbonylhalogenide

a) *Reduktion der Monophosphin-Verbindung:* 3.9 g (5.9 mMol) $Fe(CO)_3P(C_6H_5)_3J_2$ werden in 50 ccm THF gelöst und mit einem Überschuß an 1-proz. *Na-Amalgam* (~ 20 ccm) ca. 1 Stde. geschüttelt. Nach Dekantieren und Abziehen des Lösungsmittels i. Wasserstrahlvak. wird mit Benzol extrahiert und die eingeengte Lösung mit Petroläther versetzt. Man erhält gelborangefarbene Kristalle von $Fe(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2$, die IR-spektroskopisch identifiziert werden. Der in Benzol unlösliche Rückstand enthält $[Fe(CO)_4]^{2-}$ ($H_2Fe(CO)_4$ beim Ansäuern) und Fe^{2+} . Derselbe Ansatz führt bei Anwesenheit von 4.0 g (15.2 mMol) *Triphenylphosphin* (1 Mol $Fe(CO)_3P(C_6H_5)_3J_2$: 2.6 Mol $P(C_6H_5)_3$) annähernd quantitativ zum $Fe(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2$, ohne Entstehung von $[Fe(CO)_4]^{2-}$.

b) *Reduktion der Diposphphin-Verbindung:* Eine Lösung von 4.0 g (4.9 mMol) $Fe(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2Br_2$ in 80 ccm THF wird mit *Na-Amalgam* 10 Stdn. geschüttelt. Man läßt absitzen, dekantiert die überstehende Lösung und entfernt das THF i. Wasserstrahlvak. Das Filtrat der benzol. Extraktion wird eingeengt und mit Petroläther versetzt; dabei scheiden sich orangefarbene Prismen ab (s. u.). Im benzolunlöslichen Rückstand werden $[Fe(CO)_4]^{2-}$ und Fe^{2+} nachgewiesen.

c) *Tris(triphenylphosphin)-dicarbonyl-eisen:* In einem 200-ccm-Schlenk-Rohr, welches mit dunklem Papier abgedeckt ist, werden 3.1 g (3.8 mMol) $Fe(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2Br_2$ und 3.2 g (12.2 mMol) $P(C_6H_5)_3$ in 75 ccm THF gelöst und mit ca. 300 g 1-proz. *Na-Amalgam* 10 Stdn. intensiv geschüttelt. Nach Dekantieren und Abziehen des Lösungsmittels wird mit Benzol extrahiert, das Filtrat eingeengt und mit demselben Volumen Petroläther versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich orangefarbene Prismen ab, die mit Äther und mehrmals mit Petroläther gewaschen und anschließend noch zweimal aus Benzol/Petroläther umkristallisiert werden. Ausb. 80–90 %. Die Substanz ist im festen Zustand längere Zeit an der Luft unzersetzt haltbar, in Lösung jedoch sehr licht- und wärmeempfindlich. Sie ist gut löslich in THF und Aceton, weniger in Benzol und Äther, dagegen unlöslich in Äthanol und Petroläther; halogenhaltige Mittel wie CCl_4 zersetzen augenblicklich. Thermisch zersetzt sich die Substanz oberhalb von 115° unter Braunfärbung.

$Fe(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_3$ (898.4) Ber. Fe 6.22 C 74.87 H 5.01

Gef. Fe 6.21 C 75.24 H 5.30

Mol.-Gew. 870 (kryoskop. in C_6H_6)

d) *Die Einwirkung von Brom auf die bis- und tris-substituierten Eisencarbonyle:* Eine Lösung von 1.0 g (1.5 mMol) $Fe(CO)_3(P(C_6H_5)_3)_2$ in 30 ccm Benzol wird mit einem Überschuß an *Brom* (2 ccm, entspr. 3.75 mMol) versetzt. Nach kurzem Schütteln ist die ohne Gasentbindung verlaufende Reaktion beendet. Die Lösung wird eingeengt und mit Petroläther versetzt; dabei scheiden sich orangefarbene Kristalle von $Fe(CO)_3P(C_6H_5)_3Br_2$ aus, die IR-spektroskopisch identifiziert wurden.

400 mg (0.45 mMol) $Fe(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_3$ werden in 15 ccm Benzol mit 0.6 ccm (1.12 mMol) *Brom* versetzt. Unter geringfügiger Gasentwicklung ändert sich die Farbe über Schmutzigrün nach Dunkelorange. Beim Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein rotes Öl, das durch Zugabe von Äthanol zur Kristallisation gebracht wird. Man filtriert (G 4) und wäscht mit Petroläther. Die gelborangefarbene Verbindung erweist sich nach dem IR-Spektrum als $Fe(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_2Br_2$.

3. Messung der Suszeptibilität und des Dipolmoments von *Tris(triphenylphosphin)-dicarbonyl-eisen*

a) *Messung der Suszeptibilität*¹²⁾: In Tab. 1 sind χ_g in $cm^3 \cdot g^{-1}$, χ_{Mol} in $cm^3 \cdot Mol^{-1}$ angegeben; die angeführten Fehlergrenzen beziehen sich lediglich auf die eigentlichen Meßfehler.

Tab. 1. Magnetisches Verhalten von $Fe(CO)_2(P(C_6H_5)_3)_3$

$T [^{\circ}K]$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_{Mol} \cdot 10^6$
291	$-0.409 \pm 5\%$	-368.5
195	$-0.369 \pm 3\%$	-331.9
77	$+0.112 \pm 8\%$	$+ 99.3$

b) *Bestimmung des Dipolmoments*: Das elektrische Moment wird aus Messungen von Dielektrizitätskonstante ϵ und Brechungsindex n in benzol. Lösung bei 6° bestimmt. Die Meßanordnung wurde bereits früher beschrieben¹⁴⁾. Die Werte wurden nach dem Guggenheim'schen Auswertungsverfahren¹⁵⁾ erhalten. In der Tab. 2 bedeuten $\Delta\epsilon$ und Δn die Änderungen von DK und Brechungsindex der Lösung gegenüber den entspr. Werten des reinen Lösungsmittels; w = Gewichtsbruch; a_ϵ und a_n sind die Steigungen der Geraden $\Delta\epsilon = f(w)$ bzw. $\Delta n^2 = f'(w)$.

Tab. 2. Meßwerte für die Bestimmung des Dipolmoments

$w \cdot 10^3$	$\Delta\epsilon \cdot 10^3$	$3\Delta n \cdot 10^3$	a_ϵ	a_n	a
2.491	8.056	2.25	4.062	0.903	3.159
$\mu = 4.97 \pm 0.08 \text{ D}$					

14) *W. Beck, W. Hieber und H. Tengler, Chem. Ber.* **94**, 862 (1961).

15) *A. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc.* **45**, 714 (1951).