

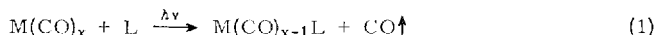
Walter Strohmeier und Franz-Josef Müller

Notiz zur photochemischen Herstellung von Eisenpentacarbonyl-Derivaten

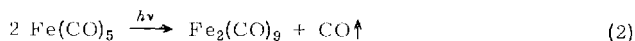
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

(Eingegangen am 16. Mai 1969)

In Metallcarbonylen können die CO-Gruppen durch n - oder π -Donatoren L substituiert werden. Es hat sich nun gezeigt, daß die photochemische Methode zur Herstellung solcher Substitutionsprodukte z. B. nach der Bruttogleichung (1) ein besonders einfaches und generell



anwendbares Verfahren ist, um ein breites Spektrum neuer Metallcarbonylderivate herzustellen¹⁾. Die Anwendung dieses Verfahrens auf Eisenpentacarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ müßte jedoch zu Komplikationen führen, da $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zunächst nach (2) photochemisch mit sich selbst zu Diisennacarbonyl reagiert²⁾ und sich z. B. mit Basen wie Pyridin unter Lichteinfluß nach



einer „Basenreaktion“ umgesetzt³⁾. Da andererseits jedoch die photochemische Herstellung von Eisentetracarbonyl-Amin-Verbindungen gelang⁴⁾, interessierte uns die Frage, ob aus $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit n -Donatoren generell die Substitutionsprodukte $\text{Fe}(\text{CO})_4L$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3L_2$ photochemisch hergestellt werden können. Wie die Tab. zeigt, gelingt es unter geeigneter Arbeitsweise, diese Derivate in guten Ausbeuten zu erhalten, so daß das allgemeine photochemische Verfahren zur Herstellung von Metallcarbonylderivaten auch die Herstellung von Eisenpentacarbonylderivaten mit n -Donatoren als Liganden einschließt. Wie schon früher festgestellt wurde⁵⁾, ist auch hier für die Isolierung reiner Substanzen die Wahl des Lösungsmittels ausschlaggebend (siehe Versuchsteil). Die in der Tab. aufgeführten Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4L$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3L_2$ sind unter Stickstoff beständig, zersetzen sich jedoch an der Luft. Die Lage der νCO -IR-Frequenz in $\text{Fe}(\text{CO})_4L$ wurde bereits an anderer Stelle mitgeteilt⁶⁾.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

1) Siehe z. B. Zusammenfassende Darstellung W. Strohmeier, Angew. Chem. 76, 873 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 730 (1964); dort weitere Literaturhinweise.

2) E. Speyer und H. Wolf, Ber. dtsh. chem. Ges. 60, 1424 (1927).

3) W. Hieber und R. Werner, Chem. Ber. 90, 286 (1957).

4) E. H. Schubert und R. K. Sheline, Inorg. Chem. 5, 1071 (1966).

5) l. c.¹⁾, Abschnitt 2.

6) W. Strohmeier und F.-J. Müller, Chem. Ber. 100, 2812 (1967).

Beschreibung der Versuche

Die nach den Verfahren A—G photochemisch hergestellten Verbindungen $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$ und $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$

Nr.	Eisencarbonylderivat $\text{Fe}(\text{CO})_{5-x}[\text{MR}]_x$	Verf.	Ausb. (%)	T_s °C	Schmp. Farbe	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analysen			
							C	H	Fe	M
1	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	A	55*)	40	80° farblos	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{FeO}_4\text{P}$ (286.1)	Ber. 41.99 Gef. 42.22	5.29 5.23	19.52 19.30	10.83 10.75
2	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3$	A	60*)	60	123° farblos	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{FeO}_4\text{P}$ (328.1)	Ber. 47.59 Gef. 47.60	6.45 6.40	17.02 17.10	9.44 9.44
3	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{As}(\text{CH}_3)_3$	A	20*)	50	124° farblos	$\text{C}_7\text{H}_9\text{AsFeO}_4$ (287.9)	Ber. 29.20 Gef. 29.24	3.15 3.27	19.40 19.50	26.02 26.00
4	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	A	20*)	50	68° gelb	$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{AsFeO}_4$ (330.0)	Ber. 36.40 Gef. 36.67	4.58 4.55	16.92 17.00	22.70 22.80
5	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	B	31	—	71° farblos	$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{FeO}_7\text{P}$ (478.2)	Ber. 55.26 Gef. 55.80	3.16 2.84	11.68 11.77	6.48 6.49
6	$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3]_2$	B	38	—	118° farblos	$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{FeO}_9\text{P}_2$ (760.2)	Ber. 61.60 Gef. 61.52	3.98 3.62	7.34 7.30	8.15 8.02
7	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-P}[\text{O}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_3$	B	35	—	73° farblos	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{FeO}_7\text{P}$ (488.3)	Ber. 57.71 Gef. 58.49	4.06 2.25	10.73 10.58	5.95 5.61
8	$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-}\{\text{P}[\text{O}(\text{o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)]_2\}_2$	B	40	—	110° farblos	$\text{C}_{43}\text{H}_{42}\text{FeO}_9\text{P}_2$ (844.6)	Ber. 63.99 Gef. 63.86	5.01 4.64	6.61 6.57	7.33 7.24
9	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3$	C	46	—	172° farblos	$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{FeO}_4\text{P}$ (448.3)	Ber. 58.94 Gef. 58.89	7.42 7.61	12.46 11.60	6.91 6.82
10	$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	C	35	—	228° hellgelb	$\text{C}_{39}\text{H}_{66}\text{FeO}_3\text{P}_2$ (700.8)	Ber. 66.85 Gef. 67.22	9.49 9.10	7.96 8.00	8.84 8.55
11	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{As}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3$	C	46	—	176° hellgelb	$\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{AsFeO}_4$ (492.3)	Ber. 53.68 Gef. 53.48	6.76 6.66	11.34 11.50	15.22 15.10
12	$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{As}(\text{c-C}_6\text{H}_{11})_3]_2$	C	35	—	259° hellgelb	$\text{C}_{35}\text{H}_{66}\text{As}_2\text{FeO}_3$ (788.6)	Ber. 59.40 Gef. 59.36	8.44 7.99	7.08 7.20	18.99 19.10
13	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	D	64	—	Öl hellgelb	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{FeO}_4\text{P}$ (370.2)	Ber. 51.91 Gef. 52.19	7.35 7.18	15.09 14.94	8.37 8.66
14	$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)_3]_2$	D	13	—	55° hellgelb	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{FeO}_3\text{P}_2$ (544.5)	Ber. 59.56 Gef. 59.91	9.99 9.66	10.26 10.52	11.38 11.10
15	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_3)_3$	E	24	-10	—**) farblos	$\text{C}_7\text{H}_9\text{FeO}_4\text{P}$ (244.0)	Ber. 34.36 Gef. 35.03	3.72 3.55	22.89 23.00	12.70 12.96
16	$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_2$	E	16	+40	—**) farblos	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{FeO}_3\text{P}_2$ (292.0)	Ber. 37.02 Gef. 38.81	6.21 6.13	19.12 19.00	21.21 20.66
17	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3$	F	63	—	156° farblos	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{FeO}_4\text{P}$ (472.3)	Ber. 63.58 Gef. 63.98	4.48 4.25	11.83 11.92	6.56 6.65
18	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{CN-c-C}_6\text{H}_{11}$	G	67	—	Öl hellgelb 167° (Zers.)	$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{FeNO}_4$ (277.1)	Ber. 47.69 Gef. 48.26	4.00 4.48	20.16 19.95	5.06 5.24

*) Bezogen auf $\text{Fe}(\text{CO})_5$, sonst auf den eingesetzten Liganden L.

**) Sublimiert bereits bei Raumtemperatur.

Die apparative Methode zur photochemischen Herstellung von Metallcarbonylderivaten wurde bereits mitgeteilt⁷⁾. Sämtliche Operationen müssen unter strengstem Ausschluß von Luft durchgeführt werden.

Verfahren A: 4 mMol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 4 mMol des *Donators L*, gelöst in 25 ccm Heptan, werden 10 Stdn. bestrahlt, die Lösung bei 70°/15 Torr zur Trockene gebracht und aus dem Rückstand bei 40° die Substanz i. Hochvak. heraussublimiert (in der Tab.: T_s = Sublimationstemperatur).

Verfahren B: 40 mMol $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und 4 mMol des *Donators L*, gelöst in 25 ccm Benzol, werden 24 Stdn. bestrahlt, das Lösungsmittel bei 40°/15 Torr im Rotationsverdampfer abgezogen und der zähflüssige Rückstand in einer Mikrodestillationsapparatur bei 190°/1 Torr destilliert. Das übergelagerte Öl erstarrt nach einem Tag zu einer weißen festen Substanz ($\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$).

⁷⁾ W. Strohmeier und Kl. Gerlach, Chem. Ber. 93, 2087 (1960).

Der Destillationsrückstand wird mit Aceton extrahiert und das Aceton bei 60° im Rotationsverdampfer abgezogen. Das rotbraune Öl erstarrt bei 20° zu einem festen Produkt, aus dem nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Heptan $Fe(CO)_3L_2$ als weiße Substanz erhalten wird.

Verfahren C: 10 mMol $Fe(CO)_5$ und 4 mMol des *Donators L*, gelöst in 25 ccm Benzol, werden 12 Stdn. bestrahlt, die Reaktionslösung durch eine 5 cm hohe Schicht von Al_2O_3 (leicht sauer, Aktivitätsstufe III) filtriert, mit 50 ccm Benzol nachgewaschen, die vereinigten Filtrate bei 60°/15 Torr zur Trockene gebracht und $Fe(CO)_4L$ bei 90° i. Hochvak. herausublimiert. Aus dem Sublimationsrückstand erhält man durch Umkristallisation aus Heptan $Fe(CO)_3L_2$.

Verfahren D: Ansatz analog B, aber in Heptan als Lösungsmittel. Bei der Destillation geht $Fe(CO)_4L$ bei 100°/1 Torr und $Fe(CO)_3L_2$ bei 190°/1 Torr über. $Fe(CO)_3L_2$ wird in wenig Methanol gelöst, durch Eintropfen in sauerstoffreies Wasser ausgefällt und aus Heptan umkristallisiert.

Verfahren E: Analoger Ansatz zu A, aber in Benzol als Lösungsmittel. Aus dem Rückstand wird die monosubstituierte Verbindung i. Hochvak. bei -10° und anschließend die disubstituierte Verbindung bei +40° an einen gekühlten Finger sublimiert.

Verfahren F: 4 mMol $Fe(CO)_5$ und 3 mMol *L*, gelöst in 25 ccm Benzol, werden 12 Stdn. bestrahlt, das Benzol bei 60°/15 Torr entfernt, der Rückstand bei 120° sublimiert, das Sublimat in 70 ccm heißem Heptan gelöst, die Lösung durch 5 cm Al_2O_3 (leicht sauer, Aktivitätsstufe 0) filtriert, mit 50 ccm Benzol nachgewaschen, die vereinigten Filtrate bis zur Kristallisation bei 40°/15 Torr eingengt und die Substanz bei 0° völlig auskristallisieren gelassen.

Verfahren G: 4 mMol $Fe(CO)_5$ und 3 mMol *L*, gelöst in Benzol, werden 5 Stdn. bestrahlt, das Benzol bei 40°/15 Torr entfernt und das zurückbleibende Öl in einer Mikroapparatur i. Hochvak. bei 74° zweimal destilliert.