

ÜBER DIE REAKTIONEN VON EISEN-PENTACARBONYL MIT CHLOR, BROM UND JOD, VERFOLGT MIT TIEFTEMPERATUR-INFRA-ROTSPEKTROSKOPIE

K. NOACK

Cyanamid European Research Institute, 1223 Cologny/Genf (Schweiz)

(Eingegangen den 21. Februar 1968)

SUMMARY

The reactions of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ with Br_2 , Cl_2 and I_2 have been studied by low temperature infrared spectroscopy. Two unstable intermediate products are inferred from the bands in the carbonyl region.

For the first, which is only visible at temperatures below -80° the structure $[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Br}]^+\text{Br}^-$ is proposed from the position of its carbonyl bands and for the second the structure $\text{Br}-\text{CO}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}$. This second product loses one molecule of CO above -30° to give the known end-product *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$. With chlorine the situation is very similar; in the case of iodine the intermediates are much less stable. Possible reaction mechanisms are discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Br_2 , bzw. Cl_2 und I_2 wurden bei tiefer Temperatur infrarotspektroskopisch verfolgt. Aus den dabei intermediär auftretenden Absorptionsbanden im Carbonylbereich wurde auf das Vorhandensein von zwei instabilen Zwischenprodukten geschlossen. Für das erste, nur bei $\sim -80^\circ$ zu fassende, wird die Struktur $[\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Br}]^+\text{Br}^-$ auf Grund der Lage der Carbonylbanden vorgeschlagen, für das zweite, die Struktur $\text{Br}-\text{CO}-\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}$. Dieses geht ab -30° unter CO-Verlust in das bekannte Endprodukt *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ über. Bei Chlor liegen die Verhältnisse ganz ähnlich. Bei Jod sind die Zwischenprodukte sehr viel instabiler. Mögliche Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

EINLEITUNG

Zu Beginn der dreissiger Jahre wurden von Hieber und Mitarbeitern¹ die Reaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Cl_2 , Br_2 und I_2 untersucht und die Endprodukte $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ dargestellt und als mehr oder weniger stabile Produkte charakterisiert. Das $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ ist bei Zimmertemperatur instabil, die Brom-Verbindung schon stabiler, während die Jod-Verbindung ohne Zersetzung beliebig lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden kann. Schon Hieber hat beobachtet, dass, wenn man die Reaktionen bei -80° durchführt, im Falle von Brom und Chlor zunächst ohne Gasentwicklung gelbe Niederschläge entstehen, die sich beim Erwärmen unter CO-Entwicklung wieder lösen. Bei der Reaktion von

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Jod konnte kein Niederschlag beobachtet werden. In allen drei Fällen wurden die Zwischenprodukte als $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Hal}_2$ formuliert, die Jodverbindung sei jedoch besser löslich als die beiden übrigen.

Über die Struktur dieser hypothetischen Verbindungen konnten keine Aussagen gemacht werden.

Wohl wegen der experimentellen Schwierigkeiten, die thermisch instabilen Zwischenprodukte mit physikalischen Methoden zu untersuchen, sind auch bisher keine weiteren Arbeiten über dieses Problem bekannt geworden. Wohl aber sind die Endprodukte, besonders das stabile $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ eingehend untersucht worden. Aus Infrarotuntersuchungen^{2,3} und Dipolmomentmessungen⁴ wurde geschlossen, dass es sich um die *cis*-Verbindung handelt. Die CO-Bande des *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ war von uns an Lösungen der *cis*-Verbindung, die dem Licht ausgesetzt waren, beobachtet worden². Später gelang es Bigorgne⁵, das *trans*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ durch photochemische Umlagerung der *cis*-Verbindung darzustellen und zu untersuchen.

Auch im Fall der Brom- und Chlor-Verbindung kann durch Untersuchung des Infrarotspektrums² und für das $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ auch des Dipolmomentes⁶ für das normalerweise entstehende Produkt die *cis*-Form als gesichert gelten.

Wir haben uns zum Ziel gesetzt, mit Hilfe der schon in zahlreichen anderen Fällen erfolgreichen Tieftemperatur-Infrarotspektroskopie die Zwischenprodukte zu untersuchen und wenn möglich ihre Struktur und Konfiguration zu bestimmen und Anhaltspunkte über den Reaktionsablauf zu erhalten.

EXPERIMENTELLES

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Modell 521 Infrarotspektrophotometer aufgenommen. Die Kühlkuvette ist schon früher beschrieben worden⁷. Als Lösungsmittel, die bei möglichst tiefen Temperaturen schmelzen, wurden Eutektika von $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{Cl}_4$ (3/2) Schmp. $\sim -65^\circ$ und $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2/3) Schmp. $\sim -105^\circ$ verwendet. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Halogen wurden jeweils unter Luftausschluss getrennt gelöst und bis kurz über den Schmelzpunkt der Lösungen vorgekühlt. Dann wurden die kalten Lösungen vereinigt und sofort in die ebenfalls auf die entsprechende Temperatur vorgekühlte Kuvette eingefüllt und sofort das Spektrum im Carbonylbandenbereich ($2300\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$) aufgenommen.

Die Gasentwicklung wurde in einer Apparatur ähnlich der von Calderazzo und Cotton beschriebenen⁸ bei verschiedenen Temperaturen verfolgt.

ERGEBNISSE

1. Gasentwicklung bei tiefer Temperatur

$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Br}_2$. Werden vorgekühlte Lösungen der getrennten Komponenten in einem Gemisch von CHCl_3 und CH_2Cl_2 (2/3) bei Temperaturen unterhalb -30° zusammengegeben, so erfolgt keine Gasentwicklung, es fällt jedoch ein gelber Niederschlag aus. Bei starker Verdünnung bleibt die Niederschlagbildung aus. Ab etwa -20° setzt zuerst langsame, bei etwa 0° rasche Entwicklung der theoretischen Menge CO ein.

$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{I}_2$. Im $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch entwickelt sich schon bei -80° rasch die theoretische Menge CO. In Toluol bei -100° ist diese Gasentwicklung

ziemlich langsam und scheint auch von der Reinheit des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ abzuhängen. Verunreinigungen scheinen die Gasentwicklung zu beschleunigen. Alle Versuche zur Gasentwicklung wurden bei normaler Beleuchtung durchgeführt. Cohen und Basolo⁶ hatten festgestellt, dass die Reaktion $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Br}_2$ stark von Licht beschleunigt wird (siehe unten).

Im System $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Chlor wurden keine Messungen der Gasentwicklung durchgeführt.

2. Infrarotspektren

$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Br}_2$. Werden getrennte auf -70 bis -100° vorgekühlte Lösungen von äquimolekularen Mengen von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Br_2 in einem Gemisch von $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2/3) in der Kälte zusammengebracht und sofort ohne Erwärmung in die vorgekühlte Kühlkuvette eingefüllt, so erhält man zunächst das unterste der auf Fig. 1 gezeigten Spektren. Erwärmt man die Lösung in der Kuvette auf ungefähr

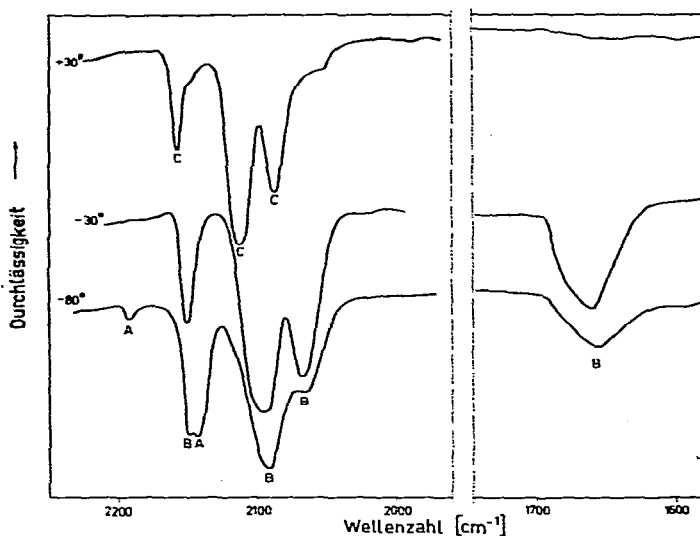


Fig. 1. $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Br}_2$. Reaktion im $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2/3)-Gemisch.

-30° , so verändert sich das Spektrum ohne gleichzeitige Gasentwicklung. Die mit A bezeichneten Banden bei 2195 und 2146 cm^{-1} verschwinden während die Intensität der mit B bezeichneten bei 2152 , 2090 , 2066 und 1665 cm^{-1} zunimmt. Nach Erwärmen auf $\sim 0^\circ$ nehmen unter Gasentwicklung die Banden des Endproduktes zu (mit C bezeichnet), während diejenigen der Zwischenprodukte ganz verschwinden. Auch in einem $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{Cl}_4$ Gemisch treten ganz ähnliche Veränderungen auf (siehe Fig. 2). Hier waren jedoch auch schon bei tiefer Temperatur die Banden des Endproduktes schwach sichtbar. Bei genügender Verdünnung fällt in beiden Lösungen kein Niederschlag aus. In Petroläther bzw. Pentan fällt jedoch sofort beim Zusammengeben der Lösungen ein voluminöser orange-gelber Niederschlag aus; die darüber stehende Lösung ist in der Kälte farblos und zeigt kleine Banden im Carbonyl-Bereich. Bringt man die kalte Suspension in die Kühlkuvette, so erhält man ein Spektrum mit einer schwachen Bande bei 2198 und einer starken bei 2148 cm^{-1} . Beim Erwärmen er-

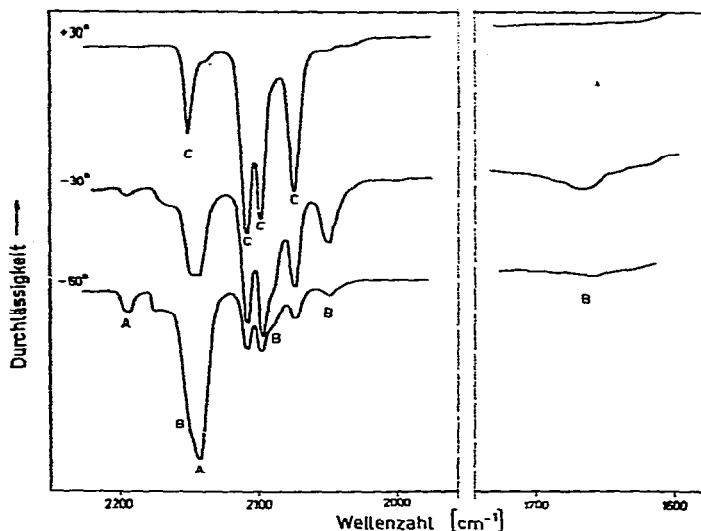


Fig. 2. $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Br}_2$. Reaktion im $\text{CCl}_4/\text{C}_2\text{Cl}_4$ (3/2)-Gemisch.

scheint das Spektrum des Endproduktes, ohne dass die Bande zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} intermediär auftrat.

Zusammenfassend kann man aus diesen drei Versuchsreihen folgendes festhalten:

- (1) Bei sehr tiefer Temperatur erhält man eine Substanz mit Absorptionsbanden bei 2195 und 2145 cm^{-1} . Diese Banden sind auf Fig. 1 und 2 mit "A" bezeichnet.
- (2) Beim Erwärmen auf *ca.* -30° geht die erste Substanz in eine zweite über mit Absorptionen bei 2152 , 2095 , 2066 und 1665 cm^{-1} (Banden mit "B" bezeichnet). In der Kohlenwasserstofflösung wurde dieses Zwischenprodukt nicht beobachtet.
- (3) Bei weiterem Erwärmen bis nahe Raumtemperatur erhält man das bekannte Spektrum des Endproduktes (Banden "C" auf Fig. 1 und 2).

$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Cl}_2$. Auch hier sind die Verhältnisse ganz ähnlich wie im Falle der Reaktion mit Brom. Wiederum tritt beim Zusammengeben der gekühlten Lösung zunächst keine Gasentwicklung auf. Die Spektren in einem $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch haben mit denen der entsprechenden $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Br}_2$ -Lösungen grosse Ähnlichkeit. Jedoch sind hier schon bei -80° die Banden des zweiten Zwischenproduktes neben denen des ersten sichtbar. Folgende Banden, die bei -80° das Hauptspektrum ausmachen, nehmen beim Erwärmen auf -60° ab: 2210 , 2185 und 2160 cm^{-1} . Diese sind demnach dem ersten Zwischenprodukt zuzuschreiben. Bei -60° bleiben Banden bei 2155 , 2099 und 2068 und 1670 cm^{-1} bestehen, die in Analogie zu den Beobachtungen bei der Reaktion mit Brom dem zweiten Zwischenprodukt angehören.

Nach ganz kurzem Erwärmen auf Zimmertemperatur sind nur noch die Banden des Endproduktes bei 2171 , 2129 , 2119 und 2096 cm^{-1} zu erkennen. Es kann daher auch hier ein der Reaktion mit Brom analoger Mechanismus angenommen werden.

$\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{I}_2$. In diesem Fall ist die Reaktion zum Endprodukt schon unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes des Gemisches $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\sim -105^\circ$) sehr viel schneller. Schon das erste Spektrum zeigt sehr stark die Banden des End-

produktes und nur schwach eine Bande bei $\sim 1655 \text{ cm}^{-1}$. Durch sorgfältiges Kompensieren der kalten Lösung, die neben dem Endprodukt noch eine geringe Menge des Zwischenproduktes enthält, mit einer Lösung des Endproduktes allein, kann man noch eine weitere Bande des Zwischenproduktes bei 2057 cm^{-1} sichtbar machen. Eventuell vorhandene weitere Banden sind von den starken Banden des Endproduktes maskiert.

Versuche zur Messung der CO-Entwicklung haben ebenfalls ergeben, dass bei $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{I}_2$ schon bei Temp. $\sim -100^\circ$ beim Zusammengeben der Lösungen rasch die theoretische Menge CO frei wird.

In Toluol war die Gasentwicklung bei -100° langsamer. Im Spektrum einer solcher Lösung waren neben den Banden des *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ und unumgesetztem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ keine anderen Banden zu erkennen.

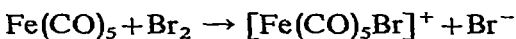
DISKUSSION

Aus den experimentellen Ergebnissen geht klar hervor, dass im Fall der Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit Br_2 bei tiefer Temperatur zunächst mindestens zwei Zwischenprodukte *ohne* CO-Entbindung entstehen, bevor sich beim Erwärmen das stabile Endprodukt *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ unter CO-Entwicklung bildet.

Über die Natur dieser Zwischenprodukte lassen sich an Hand der Infrarotspektren einige Aussagen machen, die zu einer Hypothese des Reaktionsablaufes führen können.

(1). Das bei tiefer Temperatur zuerst gebildete Produkt hat Absorptionsbanden bei 2195 und bei 2146 cm^{-1} , also bei sehr hohen Frequenzen verglichen mit dem neutralen Endprodukt. Diese hohen Frequenzen deuten auf einen kationischen Bau des Zwischenproduktes hin. So absorbiert z.B. in der Reihe der isoelektronischen Hexacarbonyle $\text{Mn}(\text{CO})_6^+$ bei *ca.* 100 cm^{-1} höheren Frequenzen (2090 cm^{-1}) als $\text{Cr}(\text{CO})_6^0$. Ein ionischer Bau ist auch in Übereinstimmung mit der geringen Löslichkeit: Das Zwischenprodukt fällt teilweise als gelblich-weißer Niederschlag aus.

Eine mögliche Formulierung der Primärreaktion wäre demnach etwa



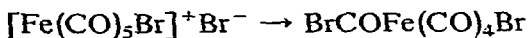
Dies wäre ein elektrophiler Angriff des Br^+ und ist gleichzustellen mit der Protonierung des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in starken Säuren^{10,11}.

Ein analoges, in diesem Fall auch recht stabiles Zwischenprodukt entsteht auch bei der Reaktion von $\text{Os}(\text{CO})_3[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ mit Brom¹⁶.

Für ein monosubstituiertes oktaedrisches Pentacarbonyl der Symmetrie C_{4v} sollten 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden im Infrarotspektrum auftreten ($2A_1, E$); Es ist jedoch in zahlreichen anderen Fällen beobachtet worden, dass die eine der A_1 -Schwingungen nahezu die gleiche Frequenz wie die E -Schwingung besitzt¹². Allerdings ist der Abstand von der höherfrequenten A_1 -Bande bei neutralen $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{L}$ -Verbindungen viel grösser ($\sim 120 \text{ cm}^{-1}$) als im vorliegenden Fall (*ca.* 50 cm^{-1}).

(2). Bei langsamer Temperatursteigerung entsteht nun aus dem Primärprodukt eine neue Verbindung mit einer charakteristischen breiten Bande bei 1665 cm^{-1} und weiteren Banden zwischen 2150 und 2050 cm^{-1} . Zwischen 1600 und 1700 cm^{-1} absorbieren in der Regel nur acylartig gebundene CO-Gruppen [z.B. $\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_5$: 1664 cm^{-1}]¹³. Selbst für Brücken-Carbonyle zwischen zwei Metallatomen

ist dieser Bereich zu tief. Daneben deutet aber die relativ hochfrequente Absorption zwischen 2150–2050 darauf hin, dass noch immer die Elektronenrückgabe vom Eisen zu den CO-Gruppen schwächer ist als z.B. im $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Dies alles wäre mit folgendem Reaktionsschritt vereinbar:



Dieses zweite Zwischenprodukt gibt mit der Gruppierung Fe–CO–Br Anlass zu der niedrigfrequenten Absorption bei 1665 cm^{-1} . Es könnte durch einen direkten Angriff des Br^- auf eine Carbonylgruppe entstanden sein, oder durch die Wanderung des gebundenen Broms an eine CO-Gruppe, wobei dann das Br^- in die entstehende Koordinationslücke am Eisen eintritt. Eine Analogie für den zweiten Weg wäre die Reaktion von $\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$ mit I^- , wobei sich unter Wanderung einer Methylgruppe und Anlagerung des I^- an das Mangan $[\text{CH}_3\text{COMn}(\text{CO})_4\text{I}]^-$ bildet¹⁴.

In einem letzten Schritt verliert dann das Zwischenprodukt $\text{BrCOFe}(\text{CO})_4\text{Br}$ ein CO und geht in das Endprodukt $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ über. Auch dieser Schritt könnte wieder durch eine Br-Wanderung und Verdrängung einer terminalen Carbonylgruppe erfolgen analog der Decarbonylierung von Acetylmangan-pentacarbonyl¹⁵. Es könnte aber natürlich auch die CO-Gruppe zwischen dem Metall- und Bromatom austreten.

Mit den vorgeschlagenen Reaktionsschritten lassen sich zwar die Beobachtungen erklären, als Beweis für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Mechanismus genügen sie indessen nicht.

Auch die Beobachtungen an den Systemen $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Cl}_2$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{I}_2$ lassen auf einen ähnlichen Reaktionsablauf schliessen, wenn auch besonders im Falle der Reaktion mit Jod die Zwischenprodukte sehr viel instabiler scheinen und die erste, kationische Zwischenstufe nicht beobachtet werden konnte. Cohen und Basolo⁶ hatten kürzlich auf den starken Einfluss des Lichtes auf die Reaktion $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Br}_2$ hingewiesen und daraus auf einen radikalischen Charakter der Reaktion geschlossen. Bei unseren Versuchen konnte experimenteller Schwierigkeiten wegen Licht jedoch nicht ausgeschlossen werden. Die genannten Autoren hatten ferner beobachtet, dass die CO-Entwicklung im System $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Br}_2$ in Toluol stark durch die Zugabe einer Spur Chloranil gehemmt wird. Wir haben versucht, ob sich durch diese Hemmung mit Chloranil eines der Zwischenprodukte stabilisieren lässt, konnten jedoch in der $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung unter unseren Reaktionsbedingungen keinen hemmenden Einfluss des Chloranils feststellen. Unmittelbar nach Zusammengeben der Lösungen der Komponenten, die beide etwas Chloranil enthielten, waren schon keine Banden von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mehr zu beobachten und auch die weiteren Veränderungen der Spektren waren genau wie bei den Versuchen ohne Chloranil. Allerdings sei nochmals betont, dass wir nie unter Lichtausschluss gearbeitet haben und ein anderes Lösungsmittel wie Cohen und Basolo benutzten.

Zusammenfassend sei also festgehalten, dass das von Hieber und Mitarb. dargestellte, bzw. postulierte Zwischenprodukt $\text{Fe}(\text{CO})_5\text{Hal}_2$ nur im Fall von Br und Cl in der Kälte beobachtet werden kann, dass aber in diesen Fällen mindestens zwei Produkte verschiedener Struktur im Laufe der Reaktion auftreten, bevor sich das Endprodukt unter CO-Entwicklung bildet. Im Falle der Reaktion mit Jod sind die Zwischenprodukte so instabil, dass die Reaktion schon bei -100° fast völlig zum

Endprodukt führt und nur eine sehr geringe Menge des Zwischenproduktes mit der charakteristischen Bande bei 1665 cm^{-1} nachgewiesen werden konnte.

DANK

Der Verfasser ist Herrn Dr. CALDERAZZO für zahlreiche Diskussionen und Hinweise, Frl. HÖFLINGER und Herrn RUCH für experimentelle Hilfe zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 W. HIEBER UND G. BADER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 190 (1930) 193.
- 2 K. NOACK, *Helv. Chim. Acta*, 45 (1962) 1847.
- 3 C. C. BARRACLOUGH, J. LEWIS UND R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.*, (1961) 2582.
- 4 W. HIEBER UND E. WEISS, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 287 (1956) 223.
- 5 M. PANKOWSKI UND M. BIGORGNE, *C. R. Acad. Sci., Paris*, 243 (1966) 239.
- 6 J. A. COHEN UND F. BASOLO, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1965) 511.
- 7 K. NOACK, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 1925.
- 8 F. CALDERAZZO UND F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 30.
- 9 W. BECK UND R. E. NITZSCHMANN, *Z. Naturforsch.*, 17b (1962) 577.
- 10 A. DAVISON, W. MCFARLANE, L. PRATT UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc.*, (1962) 3653.
- 11 F. BASOLO, A. T. BRAULT UND A. J. POË, *J. Chem. Soc.*, (1964) 676.
- 12 F. A. COTTON UND C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 4432.
- 13 K. NOACK, U. SCHAEERER UND F. CALDERAZZO, *J. Organometal. Chem.*, 8 (1967) 517.
- 14 F. CALDERAZZO UND K. NOACK, *J. Organometal. Chem.*, 4 (1965) 250.
- 15 K. NOACK UND F. CALDERAZZO, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 101.
- 16 J. P. COLLMAN UND W. R. ROPER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 3504.

J. Organometal. Chem., 13 (1968) 411–417