

ZUM REAKTIVEN VERHALTEN DES BIS(TRIPHENYLBLEI)EISEN-TETRACARBONYLS

WERNER JEHN

*Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena (DDR)**

(Eingegangen den 2. Dezember 1968)

SUMMARY

In the presence of carbon tetrachloride bis(triphenyllead)iron tetracarbonyl, $[(C_6H_5)_3Pb]_2Fe(CO)_4$, and *o*-phenanthroline (Phen) react with homolytical fission of the Pb-Fe-Pb bonds and the formation of tris(*o*-phenanthroline)iron(II) chloride and triphenyllead chloride. These two compounds build up an adduct, which after recrystallisation from chloroform has the formula $[Fe(Phen)_3]Cl_2 \cdot 2(C_6H_5)_3PbCl \cdot CHCl_3$.

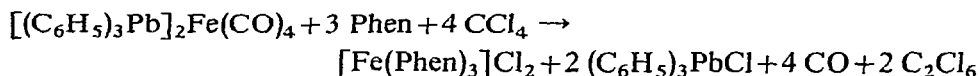
ZUSAMMENFASSUNG

Bis(triphenylblei)eisen-tetracarbonyl, $[(C_6H_5)_3Pb]_2Fe(CO)_4$, reagiert mit *o*-Phenanthrolin (Phen) in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff unter homolytischer Spaltung der Pb-Fe-Pb-Bindungen und Bildung von Tris(*o*-phenanthrolin)eisen(II)-chlorid und Triphenylbleichlorid, die in Form eines Adduktes anfallen, das nach dem Umkristallisieren aus Chloroform die Zusammensetzung $[Fe(Phen)_3]Cl_2 \cdot 2(C_6H_5)_3PbCl \cdot CHCl_3$ aufweist.

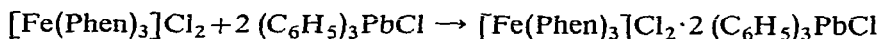
Bis(triphenylblei)eisentetracarbonyl, $[(C_6H_5)_3Pb]_2Fe(CO)_4$ ¹, stellt eine zwar beständige, jedoch recht reaktionsfähige Substanz² dar. Diese Reaktionsbereitschaft der Verbindung hängt offenbar mit dem Vorliegen von Pb-Fe-Pb-Bindungen im Molekül zusammen und die Frage, inwieweit chemische Reaktionen mit diesem Strukturbild in Einklang zu bringen sind, bildete den Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchungen. Näher studiert wurde dabei die Reaktion von Bis(triphenylblei)eisen-tetracarbonyl mit *o*-Phenanthrolin (Phen). Diese Umsetzung verläuft unter Luftausschluss bereits bei Zimmertemperatur in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff recht prompt. In einem Lösungsmittelgemisch von zwei Teilen CCl_4 und einem Teil C_6H_6 werden bei der Einwirkung von *o*-Phenanthrolin-hydrat auf $[(C_6H_5)_3Pb]_2Fe(CO)_4$ im Molverhältnis 3/1 bei 40° etwa 3.5 CO/Fe entbunden. Dabei scheidet sich eine leuchtend rote, feinkristalline Substanz ab. Diese enthält Chlor und besitzt nach dem Umkristallisieren aus Chloroform die Zusammensetzung $[Fe(Phen)_3]Cl_2 \cdot 2(C_6H_5)_3PbCl \cdot CHCl_3$. Nach allem kann das im Rohprodukt ent-

* Fachbereich Anorganische Chemie, 69 Jena, August-Bebel-Str. 2.

haltene Chlor nur aus dem CCl_4 stammen. Die experimentellen Befunde berechtigen daher zu folgender Formulierung des Bruttoablaufes der Reaktion:

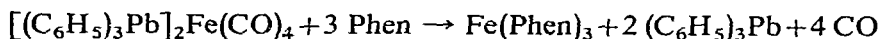


Tris(*o*-phenanthrolin)eisen(II)-chlorid und Triphenylbleichlorid kristallisieren dann zusammen als Doppelverbindung aus:

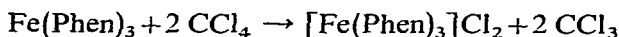


Das Hexachloräthan konnte im Filtrat eines Ansatzes, bei dem als Lösungsmittel reiner Tetrachlorkohlenstoff diente, infrarotspektroskopisch durch die für C_2Cl_6 charakteristische Absorptionsbande^{3,4} bei 680 cm^{-1} nachgewiesen werden.

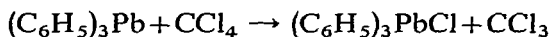
Danach ist anzunehmen, dass die Reaktion über intermediär gebildete Radikale abläuft. Offenbar kommt es mit zunehmender Substitution des CO und Bindung von *o*-Phenanthrolin an das Eisen zu einer homolytischen Spaltung der Pb-Fe-Pb-Bindungen unter Bildung der radikalischen Substanzen $\text{Fe}(\text{Phen})_3$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}$:



Der Angriff auf den Tetrachlorkohlenstoff kann dann gemäss:



erfolgen, wobei die Bildung des stabilen Ions $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ als treibendes Moment der Reaktion anzusehen ist. Siehe auch Ref. 5 und 6. Obwohl Hexaphenyldiblei selbst nicht mit CCl_4 reagiert⁷, muss doch die Umsetzung des nascierenden Triphenylbleis mit Tetrachlorkohlenstoff ins Auge gefasst werden:



Schliesslich dimerisieren die CCl_3 -Radikale zu Hexachloräthan oder werden teilweise in Nebenreaktionen anderweitig verbraucht.

Dem $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2 (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbCl} \cdot \text{CHCl}_3$ analoge Addukte konnten weiterhin aus $[\text{Ni}(\text{Dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Dipy = 2,2-Dipyridyl) und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnBr}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbBr}$ in Aceton dargestellt werden. $[\text{Ni}(\text{Dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ löst sich auf Zugabe der erwähnten Organometallbromide in Aceton unter Bildung erdbeerfarbener Lösungen auf, aus denen sich die Verbindungen $[\text{Ni}(\text{Dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnBr} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ und $[\text{Ni}(\text{Dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbBr} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ in Form hell-rotbrauner Kristalle abscheiden. Vgl. dazu Ref. 8 und 9.

Kompliziert verläuft auch die Einwirkung von *o*-Phenanthrolin auf Bis(triphenylblei)eisen-tetracarbonyl in Aceton als Reaktionsmedium. Die vorliegenden Untersuchungen machen es wahrscheinlich, dass dabei, ähnlich der analogen Reaktion des Eisenpentacarbonyls¹⁰, eine Disproportionierung stattfindet, wobei Tris(*o*-phenanthrolin)eisen(II)-triphenylblei-eisen-carbonylate etwa der Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_7\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}\}_2]$ gebildet werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) Einwirkung von *o*-Phenanthrolin auf $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}]_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in Gegenwart von CCl_4

In ein Schlenk-Gefäß wurden 1.045 g (1 mMol) $[(C_6H_5)_3Pb]_2Fe(CO)_4$ und 0.595 g (3 mMol) feingepulvertes *o*-Phenanthrolin-hydrat eingewogen, sekuriert¹¹ und 30 ml N_2 -gesättigtes Benzol eingesaugt. Dabei färbte sich die zunächst gelbe und von noch nicht völlig gelöstem *o*-Phenanthrolin-hydrat getrübte Mischung rasch über orangefarben hellrot. Nach Zugabe von 60 ml Tetrachlorkohlenstoff schied sich bald eine leuchtend rote, flockige Substanz ab. Das Gefäß wurde im Stickstoffgegenstrom sicher verschlossen und unter Ausschluss des direkten Tageslichtes 48 h bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wurde die ausgeschiedene rote Substanz (im Gefäß war deutlich Druckanstieg zu bemerken) an der Luft abfiltriert und mit Benzol gewaschen. Auf diese Weise wurden bis zu 1.5 g einer roten, pulverigen Substanz erhalten. Es resultierte ein goldgelbes Filtrat, aus dem sich nach einigem Stehen ein dunkelbrauner Niederschlag absetzte. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel verblieb ein dunkelbraunes Öl; ausserdem konnten aus der Reaktionslösung geringe Mengen an Tetraphenylblei und Triphenylbleichlorid isoliert werden.

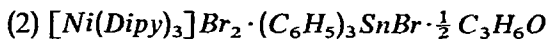
Die rote Substanz wurde von einer G 3-Fritte zwei- bis dreimal mit jeweils 150 ml Chloroform intensiv extrahiert. Je nach den Kristallisationsbedingungen fiel die Verbindung aus dem Chloroformextrakt in Gestalt eines roten Kristallpulvers (rasche Kristallisation, Reiben mit dem Glasstab) oder in Form körniger, granatroter Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen (langsame Kristallisation) bzw. in Gestalt schöner, bis zu 8 mm langer Nadeln (langsame Kristallisation aus verdünnter Lösung) an.

Die Substanz löste sich rückstandslos in Methanol und war in Äthanol, Aceton und Pyridin gut löslich. Unlöslich war sie in Diäthyläther, Petroläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, mit Wasser bildete sie nach kurzer Zeit eine trübe, rote Lösung.

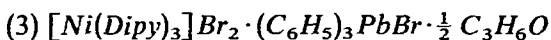
Für die Analyse wurde das Produkt bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; der Gewichtsverlust betrug dabei 4.1%, was etwa dem Übergang $[Fe(Phen)_3]Cl_2 \cdot 2 (C_6H_5)_3PbCl \cdot CHCl_3 \rightarrow [Fe(Phen)_3]Cl_2 \cdot 2 (C_6H_5)_3PbCl \cdot \frac{1}{3} CHCl_3$ (ber. 4.59%) entspricht. Zur Metallbestimmung wurde die Substanz mit konz. H_2SO_4 und Perhydrol aufgeschlossen, Blei als $PbSO_4$ bestimmt und Eisen oxidimetrisch titriert. Die Chloridbestimmung erfolgte nach Aufschluss mit Na_2O_2 in der Metallbombe nach Wurzschnitt durch potentiometrische Titration. Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden nach der Methode von Dumas ermittelt. Das bei der Reaktion (zur Beschleunigung der Umsetzung wurde dabei auf 40° erwärmt) in Freiheit gesetzte CO wurde in einer geschlossenen, mit luftfreiem CO_2 gefüllten Apparatur volumetrisch als Restgas über KOH gemessen. Die Menge des entbundenen Kohlenmonoxides betrug 3.5 CO/Fe.

Die Totalanalyse ergab eindeutig, dass es sich bei der roten Verbindung um das Addukt $[Fe(Phen)_3]Cl_2 \cdot 2 (C_6H_5)_3PbCl \cdot \frac{1}{3} CHCl_3$ handelte. (Gef.: C, 52.47; H, 3.18; Cl, 11.0; Fe, 3.3; N, 4.98; Pb, 25.0. Ber.: C, 52.49; H, 3.31; Cl, 10.71; Fe, 3.37; N, 5.08; Pb, 25.04%.)

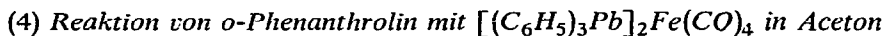
Zum Nachweis des Hexachloräthans wurde wie vorstehend beschrieben verfahren, lediglich der Benzolzusatz zum Reaktionssystem unterblieb. Nach beendeter Umsetzung wurde im Filtrat infrarotspektroskopisch (IR 20 der Fa. VEB CARL ZEISS, Jena) neben den Banden des Tetrachlorkohlenstoffes die für C_2Cl_6 charakteristische Absorptionsbande bei 680 cm^{-1} in mittlerer Intensität aufgefunden.



Feingepulvertes $[\text{Ni}(\text{Dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (4.0 g, 5 mMol) und 6.5 g (15 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnBr}$ wurden mit 100 ml Aceton geschüttelt, bis sich fast alles gelöst hatte. Aus der filtrierten Lösung kristallisierten im Verlaufe weniger Tage 4.3 g hell-rotbraune Substanz der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{Dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnBr} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ aus. (Gef.: C, 51.68; H, 3.64; N, 7.14; Ni, 5.0; Sn, 10.4. Ber.: C, 51.88; H, 3.69; N, 7.33; Ni, 5.12; Sn, 10.36%) Die Substanz zeigte im IR-Spektrum eine schwache Bande bei 1720 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})$].



$[\text{Ni}(\text{Dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (4.0 g, 5 mMol) und 7.8 g (15 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbBr}$ wurden in 100 ml Aceton gelöst; aus der filtrierten Lösung schieden sich innerhalb mehrerer Tage 3.8 g rotbraune, derbe Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Ni}(\text{Dipy})_3]\text{Br}_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbBr} \cdot \frac{1}{2} \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ aus. (Gef.: C, 48.02; H, 3.57; N, 6.95; Ni, 4.3; Pb, 16.3. Ber.: C, 48.16; H, 3.43; N, 6.81; Ni, 4.75; Pb, 16.78%) Das IR-Spektrum der Verbindung ergab eine Bande geringer Intensität bei 1720 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{O})$].



In einem geeigneten Schlenk-Gefäss wurden 1.045 g (1 mMol) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}]_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und 0.541 g (3 mMol) *o*-Phenanthrolin (Schmp. 117°) unter Luftausschluss in 30 ml N_2 -gesättigtem, trockenem Aceton gelöst und unter Durchleiten von N_2 auf 50° erwärmt. Nach 7-stündigem Erwärmen war eine tief-blutrote Lösung entstanden, aus der sich eine rötlich-ockergelbe Substanz ausgeschieden hatte. Diese veränderte sich während des Filtrierens unter Schwarzfärbung und schliesslich resultierte ein mit rötlich-cremefarbenen Kristallnadeln durchsetzter, braunschwarzer Körper. Dieses Gemenge wurde mit warmem Benzol extrahiert, die vereinigten Extrakte eingeeengt und mit etwas Methanol versetzt. Nach einigen Tagen hatte sich eine geringe Menge kleiner, farblosor Prismen mit dem für Tetraphenylblei charakteristischen Schmp. 226° abgeschieden. Der grauschwarze Rückstand der Benzol-extraktion war elementares Blei. Dieses Auftreten von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$ und Pb spricht für eine primäre Abscheidung von Triphenylblei, das sich dann dismutativ verändert.

Das klare, tiefrote Filtrat wurde unter Stickstoff mit absolutem Äther bis zur schwachen Trübung versetzt und abgekühlt. Dabei schieden sich im Verlaufe einiger Tage, bisweilen auch Wochen, zunächst an der Gefässwand, rote Kriställchen aus. Hin und wieder wurde ein Öl erhalten, das manchmal spontan kristallisierte. Nachdem zunächst ein Teil der Verbindung kristallin vorlag, wurde durch vorsichtigen Zusatz weiteren Äthers das Produkt möglichst vollständig abgeschieden. Anschliessend wurde die Substanz durch Fällung aus acetonischer Lösung mit Petroläther gereinigt; dabei fiel sie in Form roter, glitzernder Blättchen an. Diese veränderten sich an der Luft äusserlich nicht, waren jedoch in Aceton nicht rückstandslos löslich. Die Ausbeute schwankte sehr und betrug im Durchschnitt 0.2–0.3 g. Die Verbindung löste sich in Methanol, etwas in Wasser und war in Petroläther und Benzol unlöslich. Die Lösung in Aceton/Methanol gab auf Zusatz einer methanolischen $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]$ -Lösung eine alsbald kristallin werdende Fällung.

Trotz der teilweise ungenügenden Analysenwerte (möglicherweise durch Zersetzungserscheinungen bedingt) berechtigt m.E. das Gesamtverhalten zur Formulierung der Substanz gemäss $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{Fe}_2(\text{CO})_7\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb}\}_2]$ (Gef.: C,

51.59; H, 3.56; Fe, 9.3; N, 4.72; Pb, 22.1; CO, (6.2). Ber.: C, 53.27; H, 3.06; Fe, 9.41; N, 4.72; Pb, 23.26; CO, 11.01%.)

DANK

Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. FRANZ HEIN danke ich für sein förderndes Interesse an der Durchführung dieser Arbeit und Herrn Prof. Dr. EGON UHLIG für die Unterstützung mit den Mitteln des Fachbereiches.

LITERATUR

- 1 F. HEIN UND E. HEUSER, *Z. Anorg. Chem.*, 254 (1947) 138.
- 2 F. HEIN UND H. SCHEITER, *Z. Anorg. Chem.*, 259 (1949) 183.
- 3 S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, T. SIMANOUTI UND K. KURATANI, *J. Chem. Phys.*, 17 (1949) 838.
- 4 R. B. BERNSTEIN, G. P. SEMELUK UND C. B. ARENDS, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 139.
- 5 S. HERZOG UND H. PRÄKEL, *Z. Chem.*, 5 (1965) 469.
- 6 P. P. SINGH UND R. RIVEST, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 1773.
- 7 F. HEIN, E. NEBE UND W. REIMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 251 (1943) 125.
- 8 P. PFEIFFER, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 376 (1910) 310.
- 9 K. HILLS UND M. C. HENRY, *J. Organometal. Chem.*, 3 (1965) 159.
- 10 W. HIEBER UND J. G. FLOSS, *Chem. Ber.*, 90 (1957) 1617.
- 11 S. HERZOG UND J. DEHNERT, *Z. Chem.*, 4 (1964) 1.

J. Organometal. Chem., 16 (1969) 419–423