

Protokoll

Bromodicarbonyl(pentaphenylcyclopentadienyl)eisen - $[\text{Ph}_5\text{C}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Br}]$

Name: Ondrej Burkacky
Benjamin von der Eltz

Literatur: S. McVey, P.L. Pauson, J. Chem. Soc. 1965, 4316

Theorie

Die Metallcarbonyle $\text{M}(\text{CO})_n$ werden genauso wie alle Moleküle mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen zu den metallorganischen Verbindungen gerechnet. Eisen bildet mit CO das einkernige Metallcarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Smp./Sdp. $-20,5/103^\circ\text{C}$). Dieses gehorcht der sogenannten 18 e^- Regel: Eisen liefert 8 Außenelektronen, 5 CO liefern 10 in Summe also 18 Elektronen. Die relativ hohe Stabilität der M-C Bindung lässt sich vor allem durch die Möglichkeit der Carbonylgruppe zur Aufnahme von Metallelektronen durch π -Rückbindungen erklären. Dieses lässt sich insbesondere durch die Erniedrigung der Frequenz der Valenzschwingung (freies CO: 2143 cm^{-1} , terminales CO $2120\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$) belegen.

Die klassische Darstellung der Metallcarbonyle beruht auf der direkten Einwirkung von Kohlenoxid auf Metall. Das Metall muss allerdings in aktiver Form als z.B. feinverteilt vorliegen. So wird $\text{Fe}(\text{CO})_5$ technisch durch Erhitzen von feinverteiltem Eisen mit CO unter 100 bar Druck auf $150\text{-}200^\circ\text{C}$ hergestellt. Die Umwandlung in höherkernige Typen erfolgt bei Energiezufuhr unter CO-Abspaltung. So wandelt sich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ am Sonnenlicht allmählich in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ um.

Durch Substitutionsreaktionen lassen sich die Kohlenoxid-Liganden teilweise durch andere Donoren ersetzen.

So lässt sich zum Beispiel aus $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ und Zinkstaub analog zu unserem Präparat, ein Bindungsisomer von Decaphenylferrocen herstellen. Hierbei handelt es sich um eine $(\text{Ph}_5\text{Cp})\text{Fe}((\text{Ph}_5\text{Cp})\text{-})\text{C}_6\text{H}_5$ Sandwich-Verbindung.

Reaktion



Ansatz

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ [$M=195,95\text{ g mol}^{-1}$] ... 8 mmol 1,2 mL
 $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{Br}$ [$M=524,90\text{ g mol}^{-1}$] ... 7,37 mmol ... 3,87 g

In einem 250 mL Schlenkkolben werden 150 mL Toluol (vorher im N_2 Strom absolutiert) vorgelegt. Danach erfolgt die Zugabe von 3,87 g $\text{Ph}_5\text{C}_5\text{Br}$ und 1,2 mL $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Die anschließende Destillation erfolgt bei einer Ölbadtemperatur von circa 80°C in einem Zeitraum von 2,5 h. Während der Destillation kann man sehr deutlich eine Gasentwicklung beobachten (CO).

Nach der Destillation erhält man eine dunkelrote Flüssigkeit. Man filtriert unter N_2 -Schutzgas den Niederschlag ab. Aus der Lösung wird das Lösungsmittel unter Vakuum in eine Kühlfalle abgezogen. Anschließend wird mit CH_2Cl_2 (ca. 50 mL) umkristallisiert. Da sich die Umkristallisation als schwierig erweist, werden drei Fraktionen isoliert ((1) Filtrat, (2) Lösung und (3) später ausgefallener Niederschlag). Die Lösung (2) wird mit Hexan versetzt und über Nacht in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wird die überstehende Lösung abdekantiert und das erhaltene rot-braune Pulver im Vakuum getrocknet. Das Filtrat (1) wird vollständig in ca. 20 mL CH_2Cl_2 aufgelöst, man erhält eine dunkelrote Lösung. Die Fraktionen (1) und (2) werden vereinigt und in 100 mL CH_2Cl_2 unter Zugabe von 50 mL Hexan gelöst. Es fällt nur sehr wenig Niederschlag aus und deswegen wird die Lösung

über nacht in den Kühlschrank gestellt. Es scheiden sich tiefrote Kristalle ab. Die überstehende Lösung wird abdekantiert und der Niederschlag im Vakuum getrocknet. Die abdekantierte Lösung wird zusätzlich noch im Vakuum eingengt und erneut zum Kristallisieren in den Kühlschrank gestellt.

Ausbeute

Man erhält insgesamt 714 mg (14%) an Produkt (bräunliche Farbe)

Auswertung

IR (in KBr): CO Banden bei $1988,5\text{ cm}^{-1}$ und $2030,1\text{ cm}^{-1}$ (Literatur: 2000 und 2040 cm^{-1})

Masse (Ion Mode DEI+, Scan 20): $890,4$ (C_5PH_5)₂, ($580,0$; $582,0$) ($\text{Ph}_5\text{C}_5\text{FeBr}$), ($524,2$; $526,2$) ($\text{C}_5\text{Ph}_5\text{Br}$), 501 ($\text{C}_5\text{Ph}_5\text{Fe}$), $462,2$ ($\text{C}_5\text{Ph}_5\text{OH}$)

^{13}C NMR (CDCl_3 , $100,536\text{ MHz}$): $\delta = 100,998$ (Ph_5Cp); $127,613$; $128,309$; $129,656$; $132,173$ (jeweils Ph-); $213,462$ (CO)

Die gemessenen Daten lassen vermuten, dass es sich tatsächlich um das gewünschte Produkt handelt. Die Abweichung von der in der Literatur angegebenen Farbe (rotviolett) wird bei zusätzlicher Reinigung durch Chromatographie noch deutlicher, da man hier sowohl braune als auch rote und weiße Kristalle isolieren kann. Die Spektren dieser Stoffe sind jedoch alle gleich und identisch mit dem Produkt.