Notizen 789

## Alkin-induzierter Abbau von Fe<sub>4</sub>P<sub>2</sub>-Clustern

Alkyne Induced Fragmentation of Fe<sub>4</sub>P<sub>2</sub> Clusters

Tilman Jaeger und Heinrich Vahrenkamp\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,

Alberstraße 21, D-7800 Freiburg

Z. Naturforsch. **41b**, 789–790 (1986); eingegangen am 29. Januar 1986

Alkyne Insertion, Fragmentation

The unsaturated clusters  $Fe_4(CO)_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$  (R = Ph, Tol) insert terminal alkynes  $HC_2R'$  (R' = Me, Ph) between iron and phosphorus to form clusters  $Fe_4(CO)_{11}(\mu_4\text{-PR})(\mu_4\text{-RP}-CR'-CH)$  in which according to a structure determination the RP-CR'-CH ligand has the phosphorus  $\mu_2\text{-bridging}$  to two irons, the CR'-CH unit  $\eta^2\text{-bonding}$  to the third and the CH unit  $\sigma$ -bonding to the fourth iron. Under CO these clusters lose one iron unit to form  $Fe_3(CO)_9(PR)(RP-CR'-CH)$ .

Ein wesentliches Motiv zur Untersuchung der Chemie hauptgruppenelement-verbrückter Cluster ist das Vertrauen darauf, daß die Inertheit der Hauptgruppenelement-Metall-Bindungen den Cluster während seiner Reaktionen zusammenhält. Dies konnte auch für zahlreiche Öffnungen von Metall-Metall-Bindungen durch Donorliganden bestätigt werden [1]. In jüngerer Zeit sind aber wiederholt Reaktionen aufgefunden worden, bei denen das Reagens statt an der Metall-Metall- an der Metall-Brückenligand-Bindung angegriffen hat. Dies betrifft insbesondere phosphorverbrückte Mehrkernkomplexe in Reaktionen mit Nucleophilen oder Reduktionsmitteln [2], mit zur Insertion befähigten Fragmenten [3] und mit Alkinen [4]. Wir berichten nun über eine solche Reaktion, bei der als Ergebnis einer Einschiebung in die Phosphor-Metall-Bindungen das Clustergerüst so labilisiert ist, daß es sehr leicht einen Organometall-Baustein verliert.

Die Cluster 1 sind nach der 18-Elektronen-Regel ungesättigt und addieren deshalb leicht einen Donorliganden [5]. Es zeigte sich nun, daß interne Alkine wie EtC≡CEt und PhC≡CPh unter vergleichbar milden Bedingungen nicht an 1 (R = Ph, Tol) zu addieren sind. Mit terminalen Alkinen tritt dagegen Reaktion ein. Diese ist für HC≡CH und HC≡CtBu unübersichtlich, während mit HC≡CMe und HC≡CPh in hoher Ausbeute ein einziges Produkt 2 entsteht, dessen Zusammensetzung einer Addition des Alkins entspricht. Die Spektren der vier Cluster 2 sind jedoch nicht verwandt mit denen der bekannten Additionsprodukte [5], so daß eine Kristallstrukturanalyse [6] nötig wurde. Diese hat am Beispiel der Verbindung mit R = Tol und R' = Me die Komplexe 2als Produkte einer Einschiebung des Alkins zwischen Metall und Phosphor identifiziert.

Durch die Einschiebung des Alkins liegt in den Clustern 2 der vierfach verbrückende RP-CR'-CH-Ligand vor, dessen Phosphoratom in µ2-Verbrükkung an zwei Eisenatome gebunden ist, während die CR'-CH-Einheit im  $\eta^2$ -Modus mit dem dritten und die CH-Einheit über eine  $\sigma$ -Bindung mit dem vierten Eisenatom verknüpft ist. Dieser bisher noch nicht beschriebene Verknüpfungsmodus [7] macht die gesamte Einheit zum Sechselektronen-Liganden, womit der Cluster als ganzes zum gesättigten System wird. Bemerkenswert ist, daß die Einschiebung nur die P-CR'-CH-Verknüpfung und nicht die alternative P-CH-CR'-Verknüpfung ergibt. Die mit der Erhöhung der Elektronenzahl einhergehende Aufweitung des Fe<sub>4</sub>-Gerüsts ist für 2 (Fe-Fe 264, 274, 282, 287 pm) größer als bei der Addition von PR<sub>3</sub>-Liganden an 1 [5], was mit der Sperrigkeit des RP-CR'-CH-Liganden zusammenhängen dürfte. Die Dehnung der ursprünglichen C-C-Dreifachbindung im Komplex auf 142 pm entspricht den Beobachtungen bei ähnlichen Komplexen [4].

Im Gegensatz zu den CO- und PR<sub>3</sub>-Additionsprodukten von 1, die stabil bezüglich weiterer Additionsreaktionen sind, sind die Cluster 2 durch die

$$(CO)_{3}Fe \xrightarrow{P} Fe(CO)_{2} \xrightarrow{HC \equiv CR} (CO)_{3}Fe \xrightarrow{C} Fe(CO)_{3} \xrightarrow{Fe(CO)_{3}} (CO)_{3}Fe \xrightarrow{P} Fe(CO)_{3} \xrightarrow{R} Fe(CO)_{3} Fe(CO)_{3} Fe(CO)_{4} \xrightarrow{R} Fe(CO)_{5} Fe(C$$

Schema 1

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0340-5087/86/0600-0789/\$ 01.00/0

Einschiebung des Alkins sehr gerüstlabil. Isonitrilund Phosphanliganden bauen sie in unkontrollierter Weise ab. In CO-Atmosphäre tritt quantitativ die Herauslösung einer Eisencarbonyl-Einheit ein. Die



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

 $<sup>^*\</sup> Sonderdruck an forderungen an Prof.\ Dr.\ H.\ Vahrenkamp.$ 

790 Notizen

Zusammensetzung der entstehenden Cluster 3 ist für alle Fälle durch FD-Massenspektren gesichert. Mangels geeigneter Kristalle gelang eine Strukturanalyse bisher nicht. Die gegebene Formulierung für 3, die in Analogie zu ähnlichen Verbindungen gewählt wurde, ist daher zunächst nur ein Strukturvorschlag, der auch andere Alternativen zuläßt, vgl. Lit. [4, 8]. Auf Grund der hohen Liganden- und damit Elektronenzahl müssen die Cluster 3 auf jeden Fall ein sehr offenes Molekülgerüst besitzen.

Obwohl nicht vorhergesehen, ist die Labilität der Cluster 2 ein erklärbarer Ausdruck ihrer ungewöhnlichen elektronischen Situation. Denn ebenso wie bei den Additionsderivaten von 1, die sehr leicht unter CO-Abspaltung wieder ungesättigt werden, scheint auch bei 2 die geschlossene Elektronenkonfiguration eher einem Zuviel an Elektronen zu entsprechen. Die Gerüstfragmentierung resultiert dann aus dem Bestreben nach Verringerung der Skelettelektronenzahl.

## **Experimentelles**

Es werden exemplarisch die Synthesen je eines Clusters 2 und 3 beschrieben:

a) **2** (R = Tol, R' = Ph): 0,12 g (0,15 mmol)  $Fe_4(CO)_{11}(PTol)_2$  in 50 ml Benzol werden mit 1,5 ml (0,15 mmol) einer 0,1-M-Lösung von Phenylacetylen in Benzol versetzt und 2,5 h bei 50 °C gerührt. Nach Filtration und Einengen i. Vak. zur Trockne wird mit Hexan/Benzol (4:1) über eine  $60 \times 2$ -cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Nach einer ersten, schwarzen, Fraktion, die ca. 20 mg unumgesetztes Edukt enthält, werden aus der zweiten,

schwarzen, Fraktion nach Umkristallisation aus Hexan/Methylenchlorid (5:1) 92 mg (69%) schwarzes Fe<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub>(PTol)(TolP-CPh-CH) (**2**) vom Schmp. 142 °C erhalten. IR ( $C_6H_{12}$ ): 2078 s, 2030 Sch, 2025 sst, 2005 st, 1998 st, 1987 Sch, 1972 s, 1965 s, 1810 cm<sup>-1</sup> s. NMR (CDCl<sub>3</sub>, i. TMS): arom. Multipletts bei 8,34 und 7,12 (zus. 13 H), Tolyl-CH<sub>3</sub> bei 2,48 und 2,20 (je 3H), CH bei 2,48 (1 H).

 $C_{33}H_{20}Fe_4O_{11}P_2$  (877,9) Ber. C 45,15 H 2,29 Fe 25,44, Gef. C 44,87 H 2,66 Fe 25,58.

b) **3** (R = Tol, R' = Ph): 148 mg (0,16 mmol) des oben erhaltenen Clusters **2** in 100 ml Benzol werden 15 h unter einer CO-Atmosphäre gerührt, wobei die Farbe der Lösung von schwarz nach rot wechselt. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile i. Vak. ergibt Umkristallisation aus Hexan/Toluol (5:1) 91 mg rotes Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(PTol)(TolP-CPh-CH) (**3**) vom Schmp. 198 °C (Zers.). IR ( $C_6H_{12}$ ): 2070 s, 2040 sst, 2020 st, 2010 st, 1994 sst, 1975 st, 1968 s, 1954 s, 1930 cm<sup>-1</sup> s. NMR (CDCl<sub>3</sub>, i. TMS): arom. Multipletts bei 7,74, 7,36 und 7,12 (zus. 13 H), Tolyl-CH<sub>3</sub> bei 2,41 (S, 6H), CH bei 3,55 (1 H, DD, J = 35,6 und 11,0 Hz).

 $C_{31}H_{20}Fe_3O_9P_2$  (766,0) Ber. C 48,60 H 2,63 Fe 21,87, Gef. C 48,39 H 2,71 Fe 22,03. Molmasse 766 (FD-MS).

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die Massenspektren.

- H. Vahrenkamp, Adv. Organomet. Chem. 22, 169 (1983).
- [2] Vgl. Y. F. Yu, J. Gallucci und A. J. Wojcicki, J. Am. Chem. Soc. 105, 4826 (1983); G. D. Williams, G. L. Geoffroy, R. R. Whittle und A. L. Rheingold, J. Am. Chem. Soc. 107, 729 (1985).
- [3] Vgl. H. Werner und R. Zolk, Organometallics 4, 601 (1985); D. Mani und H. Vahrenkamp, Angew. Chem.
  97, 428 (1985); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 24, 422 (1985).
- [4] Vgl. K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, Angew. Chem. 96, 989 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 23, 976 (1984); J. Luniss, S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty und E. Sappa, Organometallics 4, 2066 (1985).
- [5] H. Vahrenkamp und D. Wolters, Organometallics 1, 874 (1982); T. Jaeger, S. Aime und H. Vahrenkamp, Organometallics 5 (1986), im Druck.
- [6] Triklin, P1, a=1214,1(9), b=1499,7(6), c=927,2(8) pm,  $\alpha=107,16(5)^\circ$ ,  $\beta=95,36(7)^\circ$ ,  $\gamma=75,88(4)^\circ$ , Z=2,2445 Reflexe, R=0,066 für 313 Parameter bei anisotroper Verfeinerung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51736, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] Eines der Produkte der Reaktion von Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub>(PPh)<sub>2</sub> mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> hat eine zu 2 analoge Struktur: D. Smit, J. S. Field und R. J. Haines, Privatmitteilung.
- [8] R. Regragui, P. H. Dixneuf, N. J. Taylor und A. J. Carty, Organometallics 3, 814 (1984); H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, Chem. Ber. 118, 4426 (1985).