

## Preliminary communication

### DREIKERNIGE $\mu_3$ -S-VERBRÜCKTE MANGAN—EISEN-CLUSTER

ANDREAS WINTER, LASZLO ZSOLNAI und GOTTFRIED HUTTNER\*

*Universität Konstanz, Fakultät für Chemie, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

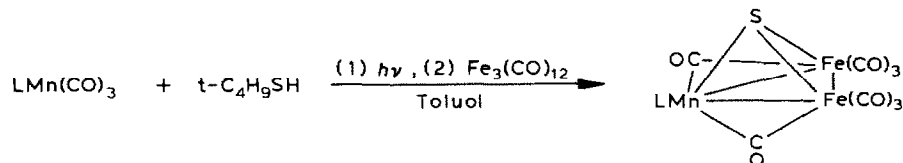
(Eingegangen den 24. April 1984)

#### Summary

The yellow solutions obtained from irradiation of toluene solutions of  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) or  $\text{MeCpMn}(\text{CO})_3$  ( $\text{MeCp} = \eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ) in the presence of *t*-BuSH yield with  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  the clusters  $\text{Fe}(\text{CO})_6\text{LMn}(\mu_2\text{-CO})_2$ - $(\mu_3\text{-S})$  ( $\text{L} = \text{Cp}, \text{MeCp}$ ). The trinuclear heterometallic species are isoelectronic and isostructural homologues of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{LMn}(\mu_2\text{-CO})_2$ - $(\mu_3\text{-PR})$ , as shown by the X-ray analysis of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{MeCpMn}(\mu_2\text{-CO})_2$ - $(\mu_3\text{-S})$ ; in contrast to these, however, they do not reversibly add ligands by Mn—Fe bond opening.

An den heterometallischen Clustern  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{CpMn}(\mu_2\text{-CO})_2$  ( $\mu_3\text{-PR}$ ) war erstmals gezeigt worden, dass Carbonylmetallkäfig-Verbindungen unter Öffnung von Metall—Metall-Bindungen reversibel Zwei-Elektronen-Liganden aufnehmen können [1,2].

Nachdem kinetische Untersuchungen [3] gezeigt hatten, dass die Ligandaddition weitgehend unabhängig vom Substrat und vom phosphorständigen Rest in einem Zweistufenschritt mit einem vorgelagerten Gleichgewicht erfolgt, wollten wir diese Untersuchungen auf die zum  $\mu_3\text{-PR}$ -Rest isoelektronische  $\mu_3\text{-S}$ -Gruppe ausdehnen und beschreiben hier eine einfache Synthese der heterometallischen Cluster 1.



(1a, L = Cp ;

1b, L = MeCp)

Die hier beschriebene Synthese lehnt sich an die Darstellung der isoelektronischen  $\mu_3$ -PR-verbrückten Cluster an. Dort hatte sich die Umsetzung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{PRH}_2$  als ergiebigster Zugang erwiesen [4]. Die entsprechende Umsetzung von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{SH}_2$  mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  schied allerdings wegen der Unbeständigkeit dieses Komplexes [5] aus. Bei Umsetzungen an anderen Eisen-Schwefel-Clustern [6] hatte sich jedoch herausgestellt, dass eine schwefelständige *t*- $\text{C}_4\text{H}_9$ -Gruppe eine ähnlich gute Abgangsgruppe sein sollte wie schwefelständiger Wasserstoff.

Setzt man dementsprechend  $\text{LMn}(\text{CO})_3$  ( $\text{L} = \text{Cp}, \text{MeCp}$ ) in Toluol unter Bestrahlung mit *t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$  um und versetzt die entstandene honiggelbe Lösung unmittelbar mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , so lassen sich aus den Reaktionslösungen nach chromatographischer Aufarbeitung die Cluster 1 isolieren. Vorläufige Versuche zeigen allerdings, dass die Verbindungen 1, anders als ihre  $\mu_3$ -PR-Homologen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{CpMn}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_3\text{-PR})$  [1,3], bei  $20^\circ\text{C}$  weder mit  $\text{PPh}_3$  noch mit CO Addukte bilden. Auch der Versuch, die Adduktbildung photochemisch einzuleiten, scheitert: Mischungen von 1 und  $\text{PPh}_3$  in Toluol ergeben bei Bestrahlung unlösliche farblose Zersetzungsprodukte. Die Bilanz zwischen kinetischen Aktivierungsbarrieren und thermodynamischer Stabilität, die für eine reversible Ligandaddition notwendig ist, wird durch den Ersatz von  $\mu_3$ -PR durch  $\mu_3$ -S offenbar doch empfindlich gestört.

Die Struktur der Schwefelcluster 1 ist dabei denjenigen der Verbindungen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{CpMn}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_3\text{-PR})$  völlig homolog. Dies zeigt schon ein Vergleich der IR-Spektren von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{CpMn}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_3\text{-PR})$  mit den Spektren von 1 ( $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{CpMn}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_3\text{-P-}t\text{-C}_4\text{H}_9)$ ): 2057s, 2010vs, 1987s, 1970m, 1950w, 1866m, 1829w [3]; 1a: 2073s, 2031vs, 2010s, 1992m, 1979w, 1889m, 1857w; 1b: 2072s, 2030vs, 2009s, 1990m, 1977w, 1887m, 1855w).

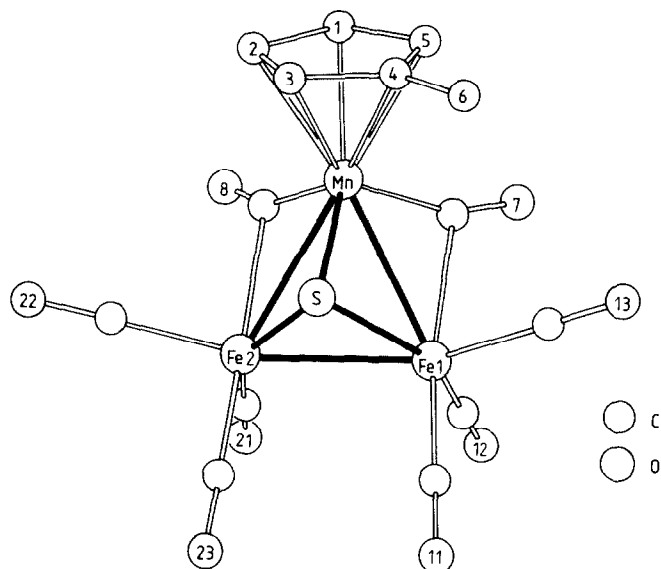


Fig. 1. Kristallstruktur von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{MeCpMn}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_3\text{-S})$  (1b). (Die Daten sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter der Nummer C5D 50863 hinterlegt.)

TABELLE 1

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) DER VERBINDUNG  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{MeCpMn}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_3\text{-S})$  (**1b**)<sup>a</sup>

Fe(1)—Fe(2)	260.9(2)	Fe(2)—C(8)	233.6(7)
Fe(1)—Mn	266.0(2)	Mn—C(7)	182.7(9)
Fe(2)—Mn	268.9(2)	Mn—C(8)	182.9(8)
Fe(1)—S	217.5(3)	Fe—C <sub>CO</sub> (terminal)	178.0(7)—181.4(6)
Fe(2)—S	217.8(2)	Mn—C <sub>Cp</sub>	212.2(8)—219.0(6)
Mn—S	220.6(2)	C(7)—O(7)	116.4(9)
Fe(1)—C(7)	230.6(6)	C(8)—O(8)	116.1(9)
		(C—O) <sub>terminal</sub>	113.3(7)—114.5(7)
		(C—C) <sub>Cp</sub>	142(1)—144(1)
		C(4)—C(6)	152(1)
		Fe(1)—C(7)—O(7)	123.4(8)
		Fe(2)—C(8)—O(8)	123.8(5)
		Mn—C(7)—O(7)	157.3(7)
		Mn—C(8)—O(8)	156.7(5)

<sup>a</sup> In Klammern: Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimalstelle.

Die endgültige Bestätigung liefert die Strukturanalyse von **1b** (Fig. 1, Tab. 1).

Wie in den Verbindungen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{CpMn}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_3\text{-PR})$  [3,7] liegt auch hier ein tetraedrisches Grundgerüst vor, das aus zwei Eisenatomen und einem Manganatom an der Basisfläche und dem  $\mu_3$ -verbrückenden Schwefel an der vierten Tetraederecke aufgebaut wird. Die Carbonylgruppen bilden ebenfalls wie dort unsymmetrische Brücken zu den Eisenzentren aus. Der im Vergleich zum Radius des Phosphors kleinere kovalente Radius des  $\mu_3$ -Schwefels führt insgesamt zu einer Verkürzung der Abstände im Tetraederskelett (vgl. Tab. 1). So findet man in  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{CpMn}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_3\text{-PR})$  folgende Metall—Metall-Abstände: R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>: Fe—Fe 267.5(1) pm, Fe—Mn 270.6(1), 274.8(1) pm [3]; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>: Fe—Fe 268.6(4) pm, Fe—Mn 274.2(4), 275.2(4) pm [7]. Die insgesamt im Vergleich zu den  $\mu_3$ -PR-verbrückten Homologen gedrängtere Struktur von **1b** ist möglicherweise ein Grund dafür, dass die Mn—Fe-Bindungen in **1** einer reversiblen Öffnung nicht zugänglich sind.

### Experimentelles

Alle Arbeiten erfolgten unter N<sub>2</sub> als Schutzgas in getrockneten und frisch destillierten Lösungsmitteln. Kieselgel: 70–230 mesh; IR-Spektren: Zeiss IMR 40, CaF<sub>2</sub>-Küvetten, Lösungsmittel n-Pentan; <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Multikernspektrometer Bruker WP 80 FT, Standard intern durch Lösungsmittel (Benzol-*d*<sub>6</sub> 7.27 ppm rel. TMS); Massenspektren: Finnigan MAT 312.

2.0 g (10 mmol) CpMn(CO)<sub>3</sub> zur Darstellung von **1a** bzw. 2.2 g (10 mmol) MeCpMn(CO)<sub>3</sub> zur Synthese von **1b** werden in 300 ml Toluol mit 1.5 ml (12.5 mmol) t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH 2.5 h bei 7°C bestrahlt (Duranglasapparatur, UV-Lampe Hanau TQ 150). Die entstehende honiggelbe Lösung wird nach Zugabe von 7.5 g (15 mmol) Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> weitere 7 h bei 60°C gerührt und in noch warmem Zustand am Hochvakuum auf die Hälfte eingengt (Farbwechsel von grün nach braun). Nach Filtration über 5 cm Kieselgel (Fritte 3 cm Ø) wird das Filtrat mit 10 g Kieselgel versetzt und bis zur Rieselfähigkeit am Hochvakuum getrocknet. Bei –20°C wird über eine mit Kieselgel gefüllte

Säule (60 × 3 cm) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol 5/1 wird zunächst eine breite rote Zone eluiert, die bereits von Hieber [8] bzw. Haines [9] dargestellte Eisen-Schwefelcarbonylkomplexe enthält und verworfen wird. Mit Toluol schliesslich erhält man nach Elution von unumgesetztem  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  die rotbraune Produktzone, aus der die Verbindung 1 nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus n-Pentan/Toluol bei  $-30^\circ\text{C}$  in Form rotschwarzer Kristalle erhalten werden kann.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{CpMn}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_3\text{-S})$  (1a):  $\text{C}_{13}\text{H}_5\text{Fe}_2\text{MnO}_8\text{S}$  (487.87), Gef. (ber.) C, 31.94 (32.01); H, 1.13 (1.03); Fe, 22.5 (22.9); Mn, 10.9 (11.3); O, 26.7 (26.2); S, 6.56 (6.57). Ausbeute: 350 mg (7%). Schmp.  $149^\circ\text{C}$  (Zers.). IR  $\nu(\text{CO})$  (n-Pentan  $\text{cm}^{-1}$ ): 2073s, 2031vs, 2010s, 1992m, 1979w, 1889m, 1857w.  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ): 4.0 ppm (S, 5H). MS,  $m/e$  (rel.Int. in %):  $M^+$  488(10);  $M^+ - \text{CO}$  460(15);  $M^+ - 2\text{CO}$  432(7);  $M^+ - 3\text{CO}$  404(7);  $M^+ - 4\text{CO}$  376(12);  $M^+ - 5\text{CO}$  348(15);  $M^+ - 6\text{CO}$  320(95);  $M^+ - 7\text{CO}$  292(18);  $M^+ - 8\text{CO}$  264(100);  $\text{CpMnFeS}^+$  208(63);  $\text{MnFe}_2\text{S}^+$  199(6);  $\text{Fe}_2\text{S}^+$  144(25).

$\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{MeCpMn}(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_3\text{-S})$  (1b):  $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Fe}_2\text{MnO}_8\text{S}$  (501.90), Gef. (ber.) C, 33.54 (33.50); H, 1.46 (1.41). Ausbeute: 400 mg (8%). Schmp.  $134^\circ\text{C}$ . IR  $\nu(\text{CO})$  (n-Pentan  $\text{cm}^{-1}$ ): 2072s, 2030vs, 2009s, 1990m, 1977w, 1887m, 1855w.  $^1\text{H-NMR}$  (Benzol- $d_6$ ): 1.35 ppm (S, 3H), 3.95 ppm (M, 4H). MS,  $m/e$  (rel.Int. in %):  $M^+$  502(11);  $M^+ - \text{CO}$  474(14);  $M^+ - 2\text{CO}$  446(5);  $M^+ - 3\text{CO}$  418(1);  $M^+ - 4\text{CO}$  390(8);  $M^+ - 5\text{CO}$  362(13);  $M^+ - 6\text{CO}$  334(100);  $M^+ - 7\text{CO}$  306(9);  $M^+ - 8\text{CO}$  278(65);  $\text{MeCpMnFeS}^+$  222(30);  $\text{Fe}_2\text{S}^+$  144(15).

**Dank.** Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

## Literatur

- 1 G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. v. Seyerl und L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 76.
- 2 J. Schneider und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917.
- 3 J. Schneider, Dissertation Universität Konstanz, 1982.
- 4 J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 989.
- 5 W. Strohmeier und J.F. Guttenger, *Chem. Ber.*, 97 (1964) 1871; M. Herberhold, D. Reiner, B. Zimmer-Gasser und U. Schubert, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 1281.
- 6 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 337; A. Winter, *Darstellung und Reaktionen schwefelverbundener Metallcluster*, Verlag Hartung-Gorre, Konstanz 1984, Kap. 2.4.
- 7 G. Huttner, A. Frank und G. Mohr, *Z. Naturforsch. B*, 31 (1976) 1161; G. Mohr, Dissertation Techn. Universität München, 1978.
- 8 W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296 (1958) 91.
- 9 J.A. de Beer und R.J. Haines, *J. Organomet. Chem.*, 24 (1970) 757.