

Journal of Organometallic Chemistry, 388 (1990) 321–325
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20601

Fe₄(CO)₁₂(μ₄-RP): Ein Tripeldeckerkomplex des 2π-Liganden RPF_e₂(CO)₆

D. Buchholz, G. Huttner ^{*}, W. Imhof, O. Orama

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg Im Neuenheimer Feld 270,
 D-6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 28. November 1989)

Abstract

Reaction of Fe₃(CO)₁₀(μ₃-iPrP) with KOCN and Et₃OBF₄ gives Fe₄(CO)₁₂(μ₄-RP) as a byproduct. Its structure with a basic trigonal-bipyramidal architecture and the RP-fragment in an equatorial position warrants its description as a tripledecker derivative of the organometallic 2π-ligand RPF_e₂(CO)₆.

Zusammenfassung

Die Reaktion von Fe₃(CO)₁₀(μ₃-iPrP) mit KOCN und Et₃OBF₄ ergibt als ein Nebenprodukt die Titelverbindung. Ihre Struktur mit einem trigonal-bipyramidalen Grundgerüst und dem RP-Liganden in äquatorialer Position lässt sie als Tripeldeckerderivat des metallorganischen 2π-Liganden RPF_e₂(CO)₆ begreifen.

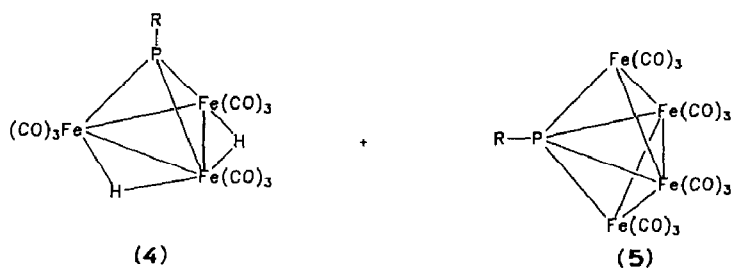
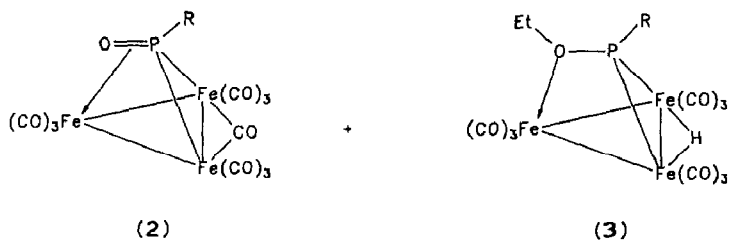
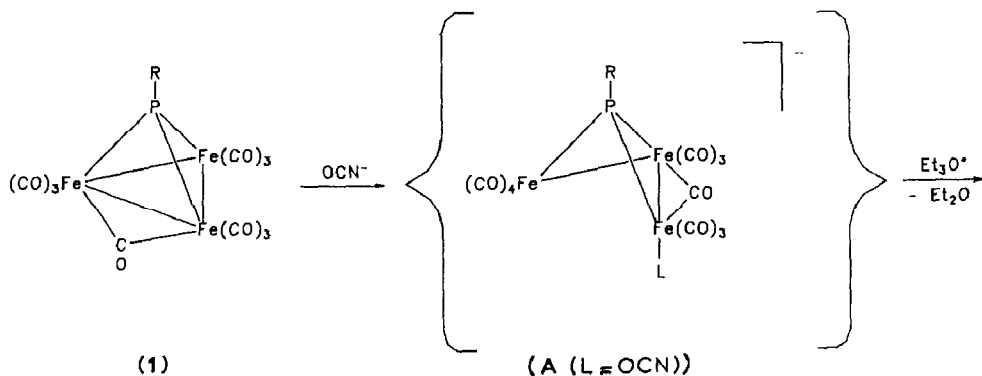
Einleitung

Bei der Umsetzung von Fe₃(CO)₁₀(μ₃-RP), **1**, mit 1.) KOCN, 2.) Et₃OBF₄ [1] hatten wir die Verbindungen **2** bis **5** erhalten. Während das Entstehen der Komplexe **2** und **3** zeigt, dass OCN⁻ gegenüber **1** als Sauerstofftransferreagens zu wirken vermag, belegt die Bildung von **4** seine Wirkung als Reduktionsmittel.

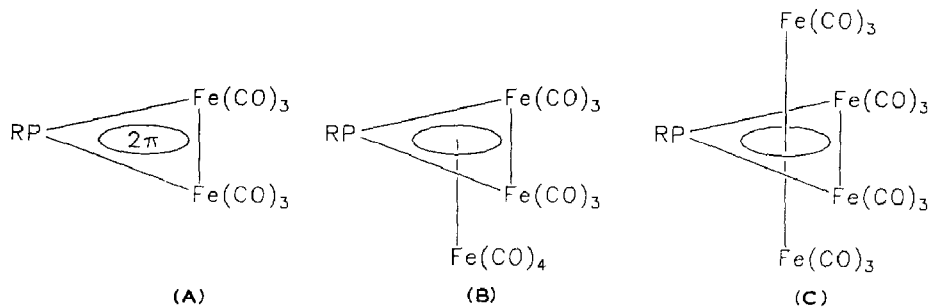
Struktur der Verbindung 5

Die Entstehung von **5** [1], von dem zunächst nur die Elementarzusammensetzung bekannt war, zeigt, dass unter den Reaktionsbedingungen auch Carbonylisenfragmente übertragen werden können. Es gelang uns nun, von **5** Einkristalle von solcher Qualität zu erhalten, dass seine Struktur mit Röntgenbeugungsmethoden analysiert werden konnte (Fig. 1, Tab. 1) [2*].

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Danach besitzt **5** trigonal-pyramidalen Bau: Der äquatoriale dreigliedrige Ring $\text{RPFe}_2(\text{CO})_6$ ist von beiden Seiten her durch $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen überbrückt. Fasst man $\text{RPFe}_2(\text{CO})_6$ als metallorganischen 2π -Liganden auf, so ist **5** das erste bifacial koordinierte Derivat dieses Liganden, das heisst das erste Tripeldeckerderivat. Monofacial koordinierte Derivate von $\text{RPFe}_2(\text{CO})_6$ sind dagegen gut bekannt und auch in der hier erwähnten Sichtweise diskutiert [3].



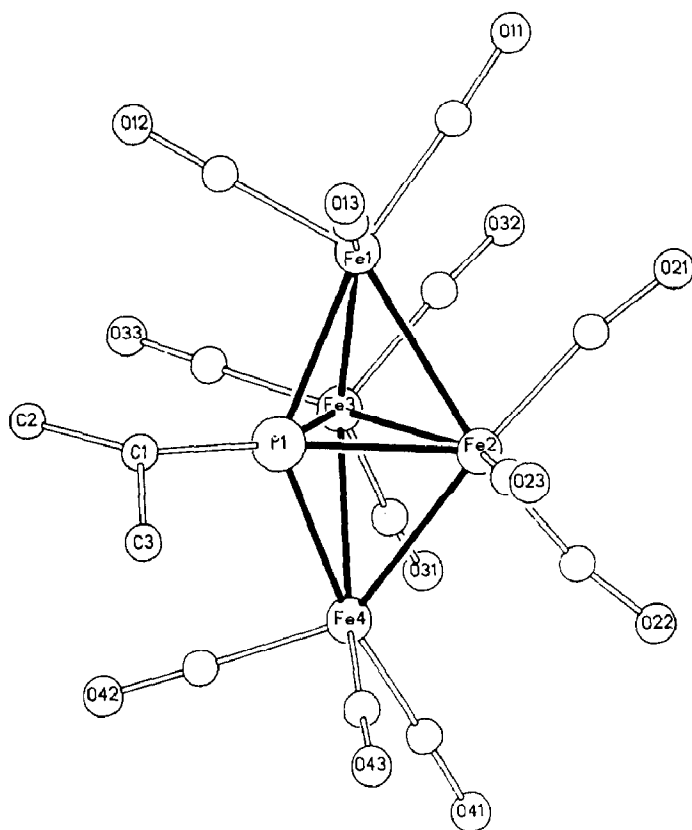


Fig. 1. Struktur der Verbindung 5.

Tabelle 1

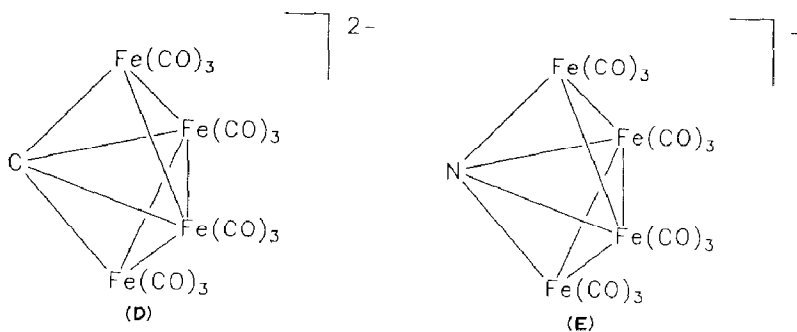
Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Verbindung 5. In Klammern: Standardabweichung der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle

Fe(1)–Fe(2)	257.3(2)
Fe(1)–Fe(3)	256.5(2)
Fe(2)–Fe(3)	270.9(2)
Fe(2)–Fe(4)	255.1(2)
Fe(3)–Fe(4)	256.6(2)
P(1)–Fe(1)	227.5(2)
P(1)–Fe(2)	220.6(2)
P(1)–Fe(3)	221.4(3)
P(1)–Fe(4)	227.6(2)
P(1)–C(1)	186.3(9)
FeC(CO) ^a	178.6
P(1)–Fe(2)–Fe(3)	52.3(1)
Fe(2)–Fe(3)–P(1)	52.1(1)
Fe(3)–P(1)–Fe(2)	75.6(1)
Fe(1)–P(1)–Fe(4)	127.9(1)
Fe(1)–Fe(2)–Fe(4)	105.9(1)
Fe(1)–Fe(3)–Fe(4)	105.7(1)

^a Gemittelter Bindungsabstand: Eisen–terminale CO-Gruppen.

Verbindungen vom Typ **B** sind dann 18-Elektronen Halbsandwichkomplexe, während der Komplex **C** einen 30-Elektronen Tripeldecker darstellt [4]. In der Wade'schen Sichtweise ist **B** eine nido-Clusterverbindung, der als closo-Derivat **C** entspricht.

In einer anderen Betrachtungsweise lässt sich **5** in die Palette von Komplexen des Typs $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{X}$ einreihen, in denen ein Vierelektronenligand **X** eine Butterfly-Anordnung von vier $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen als μ_4 -Baustein zusammenhält. Zu dieser Verbindungsserie gehören als Prototyp die von Shriver et al. eingehend untersuchten Carbidocluster **D** [5] und die von Muetterties [6] und Gladfelter [7] beschriebenen isoelektronischen Nitridocluster **E**.



Spektroskopie der Verbindung **5**

Die Spektren von **5** belegen das Vorliegen von zwei Isomeren von **5** in Lösung. Tabelle 2 zeigt die Signalgruppen, welche in den NMR-Spektren des Isomerengemisches für die beiden Komponenten von **5** beobachtet werden.

Die Zuordnung der Signalgruppen zu den beiden Isomeren kann deswegen konsistent erfolgen, weil die Isomeren im Mengenverhältnis 3/1 anfallen. Die Zuordnung der Signale zu der einen oder anderen Form von **5** gelang jedoch bisher nicht. Der Versuch, die Isomeren durch Kristallisation zu trennen, führte jeweils nur zu Kristallen des Isomeren **5**, für das oben die Struktur beschrieben wurde. Für Lösungen von **5** beobachtet man, dass sich das Mengenverhältnis der beiden Isomeren zwischen 293 und 203 K nicht nennenswert ändert. Die befriedigende Aufklärung des beobachteten Isomeriephänomens bedarf daher weiterer präparativer Untersuchungen.

Tabelle 2

Spektroskopische Daten der Verbindung **5**

Verb.	IR ^a	¹ H-NMR ^b	³¹ P{ ¹ H}-NMR ^b	¹³ C{ ¹ H}-NMR ^b
5	2081w, 2047s,	1.17(DD, 6H)	³ J(PH) 23.0 Hz	25.2(S)
	2020vs, br		³ J(HH) 6.9 Hz	33.0(D) J(PC) 4 Hz
	1980w,	3.17(Q, 1H)	³ J(HH) 6.9 Hz	212.5(S, br)
	1950vw, br			213.9(D) (J(PC) 5 Hz)
5'		2.10(DD, 6H)	³ J(PH) 21.3 Hz	22.4(S)
			³ J(HH) 7.0 Hz	42.5(S)
		4.18 (Q, 1H)	³ J(HH) 7.0 Hz	206.9(S)

^a In n-Pentan; die Angaben zum IR-Spektrum beziehen sich auf das Isomerengemisch. ^b In CDCl_3 .

Plausibel erscheint eine Isomerie, bei der die RP-Gruppe statt der äquatorialen Position die axiale Position einer trigonalen Bipyramide besetzt. Für den Carbidocluster $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-C})^{2-}$ ist eine entsprechende Gerüstumlagerung durch Derivatisierung gesichert [8].

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors im Hause danken wir für ihre Mühe bei den Elementaranalysen. Herrn Dr. H. Grützmacher, Frau S. Fiedler und Herrn St. Pitter sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar. Frau M. Scholz danken wir für die geduldige und kompetente Hilfe bei der Anfertigung von Zeichnungen.

Literatur

- 1 D. Buchholz, G. Huttner, W. Imhof, J. Organomet. Chem., 388 (1990) 307.
- 2 **5**: $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{P}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, a 955.5(5), b 2231(1), c 1392.5(8) pm, α 90.00(1), β 133.78(3), γ 90.00(1)°, V 2928(2) $\times 10^6$ pm³, T 298 K, 2685 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.0^\circ < 2\theta < 50^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.1 < \dot{\omega} < 29.3$, $R_1 = 4.1\%$.
Messung auf Siemens (Nicolet/Syntex) P3-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL PLUS: G. Sheldrick, Göttingen, 1988. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54284, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 3 G. Huttner, K. Knoll, Angew. Chem., 99 (1987) 765, Angew. Chem., Int. Ed Engl., 26 (1987) 743.
- 4 J.W. Lauher, M. Elian, R.H. Summerville, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 98 (1976) 3219.
- 5 E.M. Holt, K.H. Whitmire, D.F. Shriver, J. Organomet. Chem., 213 (1981) 125.
- 6 M. Tachikawa, J. Stein, E.L. Muetterties, R.G. Teller, M.A. Beno, E. Gebert, J.M. Williams, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980) 6648.
- 7 M.L. Blohm, W.L. Gladfelter, Organometallics, 4 (1985) 45.
- 8 P.L. Bogdan, C. Woodcock, D.F. Shriver, Organometallics, 6 (1987) 1377; D.F. Shriver, M.J. Sailor, Acc. Chem. Res., 21 (1988) 374.