

JOM 23220

Triphenylphosphanchalkogenide als selektive Reagentien zum Aufbau von μ_3 -Chalkogenverbrückten Eisencarbonylclustern

W. Imhof und G. Huttner

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 7. September 1992)

Abstract

Irradiation of the tetrahedral clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})$, **1**, in the presence of Ph_3PX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) leads to the formation of the square-pyramidal clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\mu_3\text{-X})$ (**2a**: $\text{X} = \text{S}$; **2b**: $\text{X} = \text{Se}$) and $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\mu_3\text{-X})$ (**3a**: $\text{X} = \text{S}$; **3b**: $\text{X} = \text{Se}$). In this reaction the Ph_3PX -ligands are split into a $\mu_3\text{-X}$ -fragment as well as a PPh_3 -ligand, which are both integrated into the product clusters. In addition $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})$, **5**, a substitution product of the starting cluster **1**, is isolated. During the reaction of **1** with Ph_3PSe the cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$, **4**, is formed as a further product.

Zusammenfassung

Bestrahlung der tetraedrischen Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})$, **1**, in Gegenwart von Ph_3PX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) führt zur Bildung der quadratisch-pyramidalen Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\mu_3\text{-X})$ (**2a**: $\text{X} = \text{S}$; **2b**: $\text{X} = \text{Se}$) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\mu_3\text{-X})$ (**3a**: $\text{X} = \text{S}$; **3b**: $\text{X} = \text{Se}$). In dieser Reaktion werden die Ph_3PX -Liganden in ein $\mu_3\text{-X}$ -Fragment sowie einen PPh_3 -Liganden gespalten, die beide in die Produktcluster integriert werden. Außerdem wird $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})$, **5**, ein Substitutionsprodukt des Ausgangsclusters **1** isoliert. Bei der Umsetzung von **1** mit Ph_3PSe entsteht als ein weiteres Produkt der Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$, **4**.

1. Einleitung

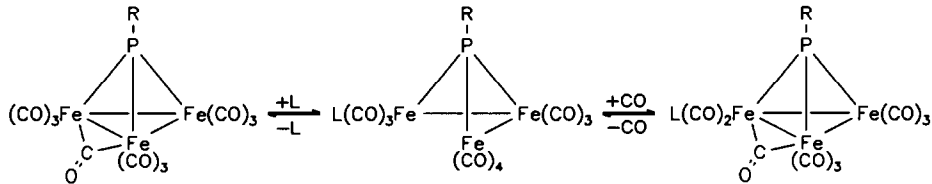
Das Reaktionsverhalten der tetraedrischen Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ gegenüber neutralen Zweielektronenliganden L ist eingehend untersucht worden [1]. Es finden Substitutionsreaktionen statt, die sich als Additions-Eliminierungs-Sequenzen deuten lassen [1]. Primär bilden sich hierbei kantengeöffnete Additionsprodukte der Zusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{L}(\mu_3\text{-PR})$, die unter CO -Abspaltung zu den wiederum geschlossen tetraedrisch gebauten Substitutionsprodukten $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{L}(\mu_3\text{-PR})$ abreagieren [1] (Schema 1).

Die Addition von Liganden unter Öffnung einer Metall-Metall-Bindung spielt auch bei der Einführung von μ_3 -Brückenliganden durch Chalkogenocyanate [2] oder Thioharnstoffderivate [3] eine Rolle: So können bei der Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ mit

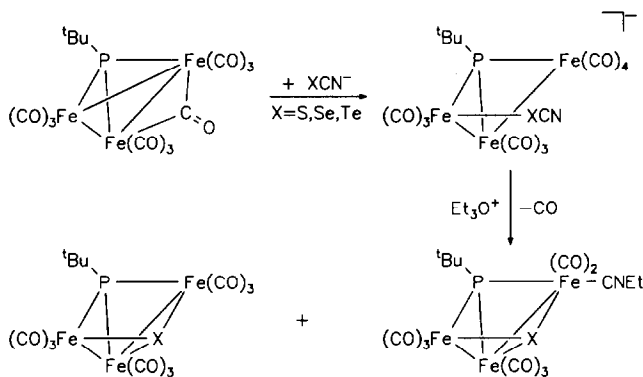
Chalkogenocyanaten XCN^- ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) zunächst die kantengeöffneten anionischen Adduktkomplexe $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\text{XCN})(\mu_3\text{-PR})]^-$ beobachtet werden [2] (Schema 2). N-Alkylierung mit Et_3OBF_4 sowie anschließende Spaltung der Chalkogen-Kohlenstoff-Bindung unter Eliminierung von Ethylisocyanid und CO führt zu den quadratisch-pyramidalen Produkten $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ [2] (Schema 2). Außerdem werden die Ethylisocyanid-Substitutionsprodukte $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{EtNC})(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ isoliert [2(b)] (Schema 2).

In analoger Weise ergibt die Spaltung der Schwefel-Kohlenstoff-Bindung in Thioharnstoffderivaten $\text{R}'\text{R}''\text{C} = \text{S}$ im Verlauf der Umsetzung mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ die Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-S})$ sowie deren Carben-Substitutionsprodukte $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{CR}'\text{R}'')(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-S})$ [3]. Röntgenstrukturanalysen von Clustern der Zusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{L}(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ ($\text{L} = \text{EtCN}$, $\text{R} = {}^i\text{Pr}$, ${}^t\text{Bu}$, $\text{X} = \text{S}$ und $\text{L} = \text{EtCN}$, $\text{R} = {}^t\text{Bu}$, $\text{X} = \text{Se}$ [2(b)]; $\text{L} = \text{C}(\text{NH}_2)_2$, $\text{R} = {}^i\text{Pr}$, $\text{X} = \text{S}$ und $\text{L} = \text{CMeNH}_2$, $\text{R} = {}^t\text{Bu}$, $\text{X} = \text{S}$ [3]) zeigen,

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.



Schema 1. Substitution an $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ als Additions-Eliminierungs-Sequenz [1].



Schema 2. Darstellung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{-(CNEt)}(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ durch Spaltung clusterständiger Chalkogeno-cyanat-Liganden [2(b)].

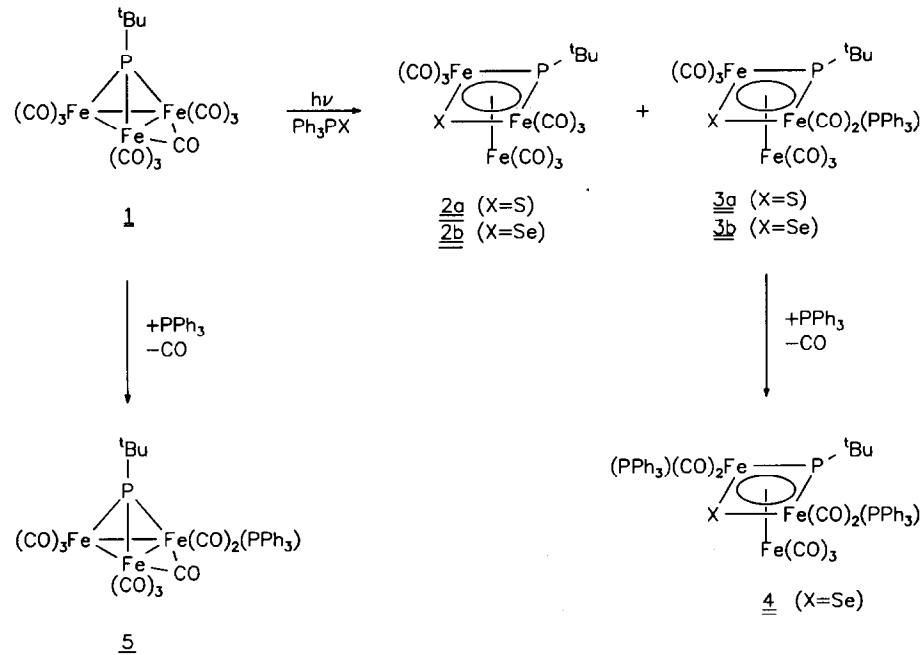
daß in diesen der Ligand (EtNC bzw. $\text{CR}'\text{R}''$) immer an eines der basalen Eisenzentren gebunden ist und dort eine äquatoriale Stellung in trans-Position zum ringständigen Phosphoratom einnimmt (Schema 2)

[2(b),3]. Dies legt nahe, daß die Reaktionen nach einem gemeinsamen Schema verlaufen: Nach Spaltung der Chalkogen-Kohlenstoff-Bindung des clusterständigen Liganden substituiert der so entstandene neue Zweielektronenligand (EtNC bzw. $\text{CR}'\text{R}''$) an einem benachbarten Eisenzentrum ein Molekül CO. Das Eisenatom, das nun den Liganden EtNC bzw. $\text{CR}'\text{R}''$ trägt, bildet im Produktcluster eines der beiden basalen Eisenatome des quadratisch-pyramidalen Clustergerüsts (Schema 2).

Es sollte daher untersucht werden, ob das Reaktionsprinzip der Spaltung von clusterständigen chalkogenhaltigen Liganden auf Substrate übertragbar ist, in denen das Chalkogenatom an andere potentielle Zweielektronenliganden L gebunden ist.

2. Darstellung von 2a, 2b, 3a, 3b, 4 und 5

Bestrahlung des Clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})$, **1**, mit Ph_3PX (X = S, Se) führt zu den Verbindungen



Schema 3. Darstellung von **2a**, **2b**, **3a**, **3b**, **4** und **5**.

$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-X})$ (**2a**: X = S, **2b**: X = Se), $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-X})$ (**3a**: X = S, **3b**: X = Se), $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPh}_3)(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})$, **5**, sowie nur im Falle der Umsetzung mit Ph_3PSe außerdem zu $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$, **4** (Schema 3).

Die Cluster **2a** und **2b** sind identisch mit den Produkten, die aus Umsetzungen von **1** mit Chalkogenocyanaten (X = S, Se) bzw. Thioharnstoff-Derivaten (X = S) erhalten werden können [2(a),3] und werden durch Spektrenvergleich mit authentischem Material identifiziert. Es handelt sich um Cluster mit quadratisch-pyramidalem Grundgerüst, in denen ein geöffnetes Eisendreieck auf der einen Seite von einer P^tBu -Gruppe und auf der anderen Seite von einem S- (**2a**)

bzw. Se-Atom (**2b**) jeweils μ_3 -verbrückt wird (Schema 3).

Die Cluster vom Typ **3** leiten sich von **2** durch den Ersatz einer terminalen CO-Gruppe durch PPh_3 an einem der basalen Eisenzentren von **2** ab (Schema 3). In Verbindung **4** ist an jedem der beiden basalen Eisenatome in **2** je ein CO-Ligand durch PPh_3 ersetzt (Schema 3). Der Cluster **5** ist tetraedrisch gebaut und unterscheidet sich von der Ausgangsverbindung **1** durch Ersatz eines terminalen CO-Liganden durch PPh_3 (Schema 3).

Während die Umsetzungen von **1** mit Chalkogenocyanaten bzw. Thioharnstoff-Derivaten, die ebenso zu Verbindungen vom Typ **2** und **3** führen, mit thermi-

TABELLE 1. Spektroskopische Daten von **3a**, **3b**, **4** und **5**

Verb.	IR ^a	¹ H-NMR ^b	³¹ P(¹ H)-NMR ^b	¹³ C(¹ H)-NMR ^b
3a	2060m, 2025m,	1.41 (D, 2H)	49.7(D)	30.8(S)
	2016vs, 1998vs,	³ J(PH) = 16 Hz	² J(PP) = 81 Hz	31.2(S)
	1988s, 1961w,	7.34–7.54(M, 15H)	408.1(D)	44.6(S)
			² J(PP) = 81 Hz	45.1(S)
				128.4(D, J(PC) = 8 Hz)
				129.6(S)
				130.3(S)
				132.4(D, J(PC) = 36 Hz)
				133.6(D, J(PC) = 9 Hz)
				208.1(br)
			213.0(S)	
			217.7(br)	
3b	2058s, 2031m,	1.47(D, 8.5H)	54.7(D)	31.1(S)
	2018vs, 1998vs,	³ J(PH) = 16 Hz	² J(PP) = 74 Hz	31.4(S)
	1989vs, 1982sh,	1.53(D, 0.5H)	61.4(D)	45.3(S)
	1970w, 1959w,	³ J(PH) = 16 Hz	² J(PP) = 27 Hz	46.1(S)
		7.44–7.59(M, 15H)	432.7(D)	128.5(D, J(PC) = 8 Hz)
			² J(PP) = 74 Hz	130.3(S)
			448.8(D)	132.8(S)
			² J(PP) = 27 Hz	133.6(D, J(PC) = 9 Hz)
				209.4(br)
				213.2(S)
4	2084m, 2074w,	1.48(D, 9H)	56.3(D)	31.6(S)
	2017sh, 2006s,	³ J(PH) = 16 Hz	² J(PP) = 76 Hz	46.2(D, J(PC) = 27 Hz)
	1986vs, 1977vs,	7.32–7.53(M, 30H)	425.8(T)	128.1(D, J(PC) = 8 Hz)
	1948w		² J(PP) = 76 Hz	128.7(S)
				133.7(D, J(PC) = 11 Hz)
				134.6(S)
				212.0(br)
				214.7(S)
				219.6(br)
5	2085m, 2075w,	1.91(D, 9H)	69.9(D)	32.3(S)
	2060m, 2016vs,	³ J(PH) = 19 Hz	² J(PP) = 14 Hz	42.9(S)
	1998vs, 1987vs,	7.45–7.53(M, 15H)	474.5(D)	128.7(D, J(PC) = 9 Hz)
	1961m, 1843vw		² J(PP) = 14 Hz	131.1(S)
				132.3(D, J(PC) = 49 Hz)
				133.7(D, J(PC) = 9 Hz)
				215.8(br)
				217.9(S)

^a In n-Pentan. ^b In CDCl₃, Raumtemperatur.

scher Aktivierung durchführbar sind [2,3], muß bei der hier beschriebenen Reaktion mit Ph_3PX photochemisch aktiviert werden (Schema 3). Die Reaktion erfolgt sehr langsam (nach 10 Stunden ist nur eine geringfügige Abnahme der Intensität der IR-Absorption des μ_2 -CO-Liganden in **1** zu beobachten), kann jedoch durch den Zusatz von PPh_3 zur Reaktionslösung erheblich beschleunigt werden (nach drei Stunden ($\text{X} = \text{S}$) bzw. nach vier Stunden ($\text{X} = \text{Se}$) vollständiger Umsatz von **1**; s. exp. Teil).

Für die Verbindungen vom Typ **3** wird jeweils dasjenige der möglichen Isomere gefunden, das den PPh_3 -Liganden an einem basalen Eisenzentrum trägt (Schema 3). Der Ligand nimmt dabei eine äquatoriale Position ein (s.u.). Diese Stellung des Liganden ist auch für die isostrukturellen Cluster aus Umsetzungen von **1** ausgehend von Chalkogenocyanaten bzw. Thioharnstoff-Derivaten belegt [2(b),3] (Schema 2). Substitutionsreaktionen von Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$ mit Zweielektronenliganden führen häufig zu Monosubstitutionsprodukten $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{L}(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$, in denen der Ligand L eine Position am apikalen Eisenatom besetzt [4]. In den Monosubstitutionsprodukten von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})_2$ ($\text{X} = \text{NPh}$, PPh ; $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$) findet man L an einem basalen Eisen in axialer Position [5]. Die Bindung von L an ein basales Eisen in äquatorialer Position findet man dagegen offenbar stets dann, wenn Ligand und μ_3 -X-Gruppe durch integrierende Spaltung einer Ligandenvorstufe LX entstanden sind [2(b),3]. Für die Bildung von **3a**, **3b** aus **1** und den Liganden Ph_3PX ist deren integrierende Spaltung in μ_3 -X-Bausteine und PPh_3 -Liganden plausibel. Die beobachtete Stellung der Liganden (s.u.) stützt diese Hypothese. Die Beschleunigung der Reaktion durch PPh_3 -Zusatz (s.o.) ist dann so zu deuten, daß die Substitution an **1** zunächst durch PPh_3 erfolgt und daß der PPh_3 -Ligand anschließend durch Ph_3PX ausgetauscht wird.

3. Spektroskopie der Verbindungen **3a**, **3b**, **4** und **5**

Die Cluster **3a**, **3b** und **4** zeigen als Substitutionsprodukte von Clustern des Typs **2** (Schema 3) aufgrund des Ersatzes eines (**3a**, **3b**) bzw. zweier (**4**) CO-Liganden gegen PPh_3 eine langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden im Vergleich zu den entsprechenden Stammverbindungen **2a** bzw. **2b** (Tabelle 1; IR **2a**, **2b**: [2(a)]). Die niedrigere Symmetrie von **3a**, **3b** und **4** im Vergleich zu Clustern vom Typ **2** führt außerdem zu einer Erhöhung der Anzahl von $\nu(\text{CO})$ -Banden: Für **3a** bzw. **3b** erhält man sechs bzw. acht Banden, im IR-Spektrum von **4** beobachtet man sieben Banden (Tabelle 1); für **2a**, **2b** werden jeweils nur 5 $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet [2]. Eine ähnliche Erhöhung der Bandenzahl trotz Erniedrigung der Anzahl von CO-Gruppen beobachtet man allgemein bei den Substitutionsprodukten $\text{Fe}_3(\text{CO})_{9-n}\text{L}_n(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$ [2(b),3] bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{9-n}\text{L}_n(\mu_3\text{-X})_2$ [4–6] im Vergleich zu deren Stammverbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$ [2(a)] bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})_2$ [4(a),7].

Lösungen von **3a** in CDCl_3 , die von Material angefertigt werden, das man direkt nach der chromatographischen Aufarbeitung der Reaktionslösung (s. exp. Teil) und dem Abziehen des Lösungsmittels am Hochvakuum erhält, zeigen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die erwarteten Signalgruppen. Neben einem Dublett bei 1.41 ppm (Tabelle 1) für die phosphorständige ^1Bu -Gruppe (Schema 3) beobachtet man zwischen 7.34 und 7.54 ppm eine Multiplettstruktur für die Phenylprotonen des PPh_3 -Liganden. Das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt jeweils ein Dublett für das μ_3 -verbrückende Phosphoratom (408.1 ppm, Tabelle 1) und für den Phosphor des PPh_3 -Liganden (49.7 ppm, Tabelle 1). Frisch hergestellte Lösungen von **3a** enthalten also nur ein einziges Isomer, dem durch Spektrenvergleich (s.u.) äquatoriale Substitution an einem basalen Eisen zugeschrieben werden kann.

TABELLE 2. Charakterisierung der Verbindungen **3a**, **3b**, **4** und **5**

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analyse% ^a		Schmp. ^b
			C	H	
3a	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Fe}_3\text{O}_8\text{P}_2\text{S}$	774	49.75 (46.55) ^c	3.44 (3.13) ^c	146
3b	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Fe}_3\text{O}_8\text{P}_2\text{Se}$	822	43.98 (43.89)	3.04 (2.95)	149
4	$\text{C}_{47}\text{H}_{34}\text{Fe}_3\text{O}_7\text{P}_3\text{Se}$	1056	53.71 (53.50)	3.79 (3.73)	209
5	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$	770	48.31 (48.36)	3.35 (3.14)	170

^a In Klammern berechneter Wert. ^b In °C; unkorrigierter Wert. ^c Werte des mehrfach aus Petrolether umkristallisierten Produktes; enthält nach $^{31}\text{P-NMR}$ (s.o.) erhebliche Mengen an $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\mu_3\text{-S})$.

Während der Zeit, die für die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums gebraucht wird, tritt jedoch bereits Isomerisierung ein. Nach zehn Stunden Meßzeit ergibt sich folgendes Bild: Für die Kohlenstoffatome der ^tBu -Gruppe (CH_3 bzw. CMe_3) findet man vier Signale (Tabelle 1). Dies weist auf das Vorhandensein von mindestens zwei Isomeren von **3a** in der untersuchten Lösung hin. Neben den Resonanzen für die ^tBu -Gruppen beobachtet man im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3a** zwischen 128.4 ppm und 133.6 ppm (Tabelle 1) Signale, die den Kohlenstoffatomen der PPh_3 -Liganden entsprechen. Eine Zuordnung der Signale wurde nicht vorgenommen. Zwischen 208.1 ppm und 217.7 ppm findet man drei Resonanzen für die terminalen CO-Liganden von **3a** (Tabelle 1).

Fertigt man von dieser Lösung erneut ein ^1H -NMR-Spektrum an, so findet man neben den in Tabelle 1 angegebenen Signalen ein weiteres Dublett für die Methylprotonen bei 1.57 ppm ($^3J(\text{PH}) = 14$ Hz). Die Intensitäten der ursprünglich vorhandenen und des neu hinzugekommenen Signals verhalten sich ungefähr wie 9:1.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum dieser gealterten Lösung findet man als prominente Signale immer noch die beiden Dubletts von **3a**. Daneben beobachtet man zwei neue Signale bei 59.8 bzw. 429.1 ppm, die jeweils als Dublett ($^3J(\text{PP}) = 31$ Hz) auftreten und damit einem zu **3a** isomeren Monosubstitutionsprodukt zugehören. Ein weiteres Dublett bei 52.7 ppm ($^3J(\text{PP}) = 85$ Hz) entspricht zwei PPh_3 -Liganden eines Disubstitutionsproduktes; dies wird aus der Tripletstruktur des zugehörigen Signals bei 402.9 ppm ($^3J(\text{PP}) = 85$ Hz) für den Brückenphosphor und aus dem Vergleich mit den Spektren von **4** deutlich (s.u.). Die Identität der bei längerem Stehen der Lösungen von **3a** entstehenden Verbindungen läßt sich aus den Spektren im Vergleich zu den Daten für $\text{P}(\text{OMe})_3$ -substituierte Cluster vom Typ **3** [2(b)] und für $\text{P}(\text{OR})_3$ -Substitutionsprodukte von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})_2$ [5,8] ermitteln. Demnach zeigen Isomere von Verbindungen des Typs **3**, welche den Liganden am apikalen Eisenatom tragen, das Signal des μ_3 -Phosphoratoms am weitesten tieffeldverschoben; die $^3J(\text{PP})$ -Kopplung liegt im Bereich von 30–40 Hz [2(b),5(a),5(b)]. Signale, die Isomeren von **3** entsprechen, die den Liganden an einem basalen Eisenatom tragen, weisen für das μ_3 -Phosphoratom um ca. 20 ppm hochfeldverschobene Resonanzen auf, die bei äquatorialer Stellung des Liganden eine $^3J(\text{PP})$ -Kopplung von ca. 80 Hz mit dem Phosphoratom des Liganden zeigen [2(b),5(a),5(b)]. Ist der Ligand am basalen Eisen in axialer Stellung gebunden, so findet man kleinere Kopplungskonstanten ($^3J(\text{PP})$ ca. 40 Hz) [2(b),5(a),5(b)].

Mit diesen Vorgaben kann der Satz von Dubletts

bei 59.8 bzw. 429.1 ppm ($^3J(\text{PP}) = 31$ Hz) einem Isomer von **3a** zugeordnet werden, in dem der Triphenylphosphanligand eine CO-Gruppe am apikalen Eisenatom des Clusters substituiert hat, während die Resonanzen bei 49.7 bzw. 408.1 ppm ($^3J(\text{PP}) = 81$ Hz) einem Isomer entsprechen, das den Triphenylphosphanliganden an einem basalen Eisenatom trägt.

Die Signale, die man in den frisch bereiteten Lösungen von **3a** beobachtet, entsprechen also einer Verbindung $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{L}(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ ($\text{L} = \text{PPh}_3$, $\text{R} = ^t\text{Bu}$, $\text{X} = \text{S}$), die L an einem basalen Eisenatom in äquatorialer Position trägt. Dieselbe Stellung des Liganden wird für die Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_8\text{L}(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ ($\text{L} = \text{EtNC}$, $\text{CR}'\text{R}''$, $\text{R} = ^i\text{Pr}$, ^tBu , $\text{X} = \text{S}$; Se) aus der Spaltung clusterständiger Chalkogenocyanate [2] bzw. Thioketoverbindungen [3] beobachtet. Es erscheint daher plausibel, die Bildung von **3a** im Sinne einer integrierenden Spaltung eines clusterständigen Ph_3PS -Liganden in ein μ_3 -S-Fragment sowie einen PPh_3 -Liganden zu deuten.

Das Triplet bei 402.9 ppm und das zugehörige Dublett bei 52.7 ppm müssen einer Verbindung vom Typ **4** (hier: $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)_2(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-S})$) zugeordnet werden (Schema 3, Tabelle 1). Aufnahmen des ^{31}P -NMR-Spektrums von **3a** bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 210 K bis 330 K in Toluol- d_8 -ergaben keinerlei Hinweise auf eine auf der NMR-Zeitskala auflösbare Dynamik von **3a** in Lösung.

Das **3a** entsprechende Selenhomologe **3b** zeigt auch in frisch bereiteten Lösungen Resonanzen für zwei Isomere des Monosubstitutionsproduktes (Tabelle 1). Da es plausibel erscheint, daß **3b** nach demselben Mechanismus gebildet wird wie **3a**, erfolgt die Isomerisierung des demnach vermutlich primär gebildeten Isomeren von **3b** (PPh_3 an einem der basalen Eisenzentren, s. Schema 3) schneller als für **3a**. Auch für die $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Substitutionsprodukte von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-X})$ ($\text{X} = \text{Se}$, Te) wird für das Tellurderivat eine schnellere Einstellung des Gleichgewichtes zwischen den verschiedenen Substitutionspositionen beobachtet als für das Selenhomologe [2(b)].

Im ^1H - bzw. ^{13}C -NMR-Spektrum von **3b** sind entsprechend dem Vorliegen von zwei Isomeren jeweils zwei Signalgruppen für die phosphorständige ^tBu -Gruppe zu erkennen (Tabelle 1). Eine Aufnahme des ^{31}P -NMR-Spektrums bei verschiedenen Temperaturen von 210 K bis 350 K erbringt auch im Fall von **3b** keinen Hinweis auf eine in diesem Temperaturbereich zu beobachtende Dynamik der Verbindung.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **4** beobachtet man neben einer nicht auflösbaren Multiplettstruktur für die aromatischen Protonen des PPh_3 -Liganden (Tabelle 1) ein Dublett für die Methylprotonen der phosphorständigen ^tBu -Gruppe bei 1.48 ppm (Tabelle 1). Auch im ^{13}C -

NMR-Spektrum von **4** erhält man nur die erwarteten zwei Signale für die ¹Bu-Gruppe (-CH₃: 31.6 ppm, -CMe₃: 46.2 ppm; Tabelle 1). Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der PPh₃-Liganden (128.1 bis 134.6 ppm, Tabelle 1) sowie der CO-Gruppen (212.0 bis 219.6 ppm, Tabelle 1) entsprechen den Erwartungen. Somit enthalten Lösungen von **4** nur eines der prinzipiell möglichen Isomeren.

Der Substitutionstyp von **4** kann aus den ³¹P-NMR-Daten eindeutig abgeleitet werden: Man beobachtet für das μ_3 -verbrückende Phosphoratom (Schema 3) ein Triplett bei 425.8 ppm (Tabelle 1) und für die Phosphoratom der beiden PPh₃-Gruppen ein gemeinsames Signal bei 56.3 ppm, das zu einem Dublett aufgespalten ist (Tabelle 1). Das Spektrum entspricht damit dem ³¹P-NMR-Spektrum des strukturanlogenen Clusters Fe₃(CO)₇(PhC≡CPPh₂)₂(μ_3 -P^tBu)(μ_3 -Se) [9]. Untersuchungen zum dynamischen Verhalten der Cluster Fe₃(CO)₇L₂(μ_3 -P^tBu)(μ_3 -X) (L = P(OMe)₃, X = Se, Te) haben ergeben, daß der Austausch von Liganden zwischen Positionen an apikalen und basalen Eisenzentren ein auf der NMR-Zeitskala langsamer Prozeß ist [2(b)]. Weiterhin ist bekannt, daß apikale Fe(CO)₂L-Gruppen bis zu sehr tiefen Temperaturen frei drehbar sind [2(b),4(a),8], während an basalen Eisenzentren ein Austausch zwischen den verschiedenen Substitutionspositionen (axial bzw. äquatorial) leichter erfolgt und in einzelnen Fällen sogar erst unter -40°C eingefroren werden kann [2(b)]. Mit diesen Fakten kann aus dem ³¹P-NMR-Spektrum von Fe₃(CO)₇L₂(μ_3 -P^tBu)(μ_3 -X) (L = PPh₃, X = Se), **4**, abgeleitet werden, daß die beiden PPh₃-Liganden jeweils einzeln an basale Eisenzentren gebunden sind (Schema 3). Auszuschließen ist, wegen des langsamen Austauschs zwischen diesen Positionen, eine Struktur, in der einer der PPh₃-Liganden an das apikale, der andere an eines der basalen Eisenatome koordiniert ist. Ob beide PPh₃-Liganden ihre Position an den basalen Eisenzentren in **4** so rasch austauschen, daß sie äquivalent erscheinen, oder ob sie in einer statischen Struktur äquivalente Plätze einnehmen, kann anhand der vorliegenden Daten nicht entschieden werden: Zwischen 210 K und 350 K bleibt das ³¹P-NMR-Spektrum von **4** qualitativ unverändert erhalten.

Der Cluster **5** ist ein Substitutionsprodukt der Ausgangsverbindung **1**. Auch hier führt der Ersatz von CO gegen PPh₃ zu einer langwelligen Verschiebung der ν (CO)-Absorptionsbanden (Tabelle 1, IR **1** [10], IR Substitutionsderivate von **1** [1(a)]). Charakteristisch ist weiterhin die Bande für die μ_2 -verbrückende CO-Gruppe in **5** (1843 cm⁻¹, Tabelle 1).

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **5** zeigen die typischen Signalmuster für die phosphorständige ¹Bu-Gruppe und den PPh₃-Liganden (Tabelle 1). Im ³¹P-

NMR-Spektrum von **5** beobachtet man ebenso erwartungsgemäß je ein Signal für den μ_3 -verbrückenden Phosphor und das Phosphoratom der PPh₃-Gruppe, die jeweils zu einem Dublett aufgespalten sind (Tabelle 1).

4. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Der Terminus Petrolether bezeichnet in dieser Arbeit die Fraktion Petrolether 40/60.

Chromatographie: Verwendet wurden kühlbare Säulen mit einem Innendurchmesser von 3 cm. Das eingesezte Kieselgel (70–230 mesh) wurde fünf Tage bei 10⁻² mbar bei Raumtemperatur entgast und anschliessend mit Stickstoff beladen.

Die photochemischen Umsetzungen wurden in kühlbaren Duran-50-Glasapparaturen mit Quecksilberhochdrucklampen (Typ Hanau TQ 150) durchgeführt.

IR-Spektren: Bruker IFS 66; CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ¹H: TMS intern; ³¹P: P(OMe)₃, δ = 139 ppm; ¹³C: CDCl₃, δ = 77 ppm); CHN-Analysen: Analysator CHN-O-Rapid der Fa. Heraeus; Schmelzpunkte: Melting Point Apparatus MFB 595 010 der Fa. Gallenkamp.

Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter; NMR: S = Singulett, D = Dublett, DD = Dublett von Dublett, T = Triplett, M = Multiplett, br = breit; MS: EI = Elektronenstoß-Ionisation, FD = Felddesorption.

4.1. Darstellung von **3a** und **5**

536 mg Fe₃(CO)₁₀(μ_3 -P^tBu) [10] (1 mmol) werden mit 882 mg Ph₃PS (3 mmol) und 560 mg PPh₃ (2 mmol) in 250 ml CH₂Cl₂ drei Stunden bestrahlt. Im Verlauf der Reaktion schlägt die Farbe der Lösung von braun nach tiefrot um. Der Verlauf der Umsetzung kann IR-spektroskopisch an der Abschwächung der für das Edukt charakteristischen Bande der Brückencarbonylgruppe verfolgt werden. Nach Beendigung der Reaktion füllt man die Lösung unter Inertgasstrom in ein Schlenkrohr um, gibt ca. 5 g silanisiertes Kieselgel zu und kondensiert am Hochvakuum die flüchtigen Bestandteile ab. Das so beladene Kieselgel wird auf eine Chromatographiesäule verbracht (25 cm, -20°C). Chromatographie über Kieselgel ergibt mit Petrolether zunächst eine rote Zone, die IR-spektroskopisch als **2a** identifiziert wird [2(a)]. Die Ausbeute an dieser Verbindung beträgt 120 mg (22%). Erhöht man die Polarität des Laufmittels auf Petrolether/CH₂Cl₂ 10 : 1

eluiert man eine weitere rote Zone mit **3a**; weitere Erhöhung der Polarität auf Petrolether/ CH_2Cl_2 4:1 ergibt eine braunrote Zone mit **5**. Umkristallisation aus Petrolether bei -30°C ergibt **3a** in Form eines roten Pulvers und **5** als schwarze Kristalle (Ausbeuten: **3a**: 280 mg (36%), **5**: 205 mg (28%)).

4.2. Darstellung von **3b**, **4** und **5**

In einer Bestrahlungsapparatur werden 536 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ [11] (1 mmol) zusammen mit 1,03 g Triphenylphosphanselenid (3 mmol) und 520 mg Triphenylphosphan (2 mmol) in 250 ml CH_2Cl_2 vier Stunden bestrahlt. Nach dieser Bestrahlungsdauer ist im IR-Spektrum der Reaktionslösung keine Veränderung mehr erkenntlich. Die Lösung wird daher in ein Schlenkrohr überführt und nach Zugabe von ca. 5 g silanisierendem Kieselgel werden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit des Kieselgels abkondensiert. Chromatographie des Produktgemisches über Kieselgel (30 cm, -25°C) ergibt mit Petrolether als Laufmittel zunächst eine rote Zone, die IR-spektroskopisch als **2b** identifiziert wird [2(a)] (Ausbeute: 60 mg, 10%). Mit einem Lösungsmittelgemisch von Petrolether/ CH_2Cl_2 10:1 eluiert man eine weitere rote Zone mit **3b**. Erhöht man die Polarität des Laufmittels weiter auf Petrolether/ CH_2Cl_2 8:1, so erhält man auch in dieser Reaktion eine braune Zone mit **5**. Ein Gemisch von Petrolether/ CH_2Cl_2 5:1 führt zu einer vierten Zone, die **4** enthält. Verbindung **3b** kann aus Petrolether, **4** aus Petrolether/ CH_2Cl_2 20:1 jeweils bei -30°C umkristallisiert werden. Man erhält allerdings in beiden Fällen mikrokristallines Material (Ausbeuten: **3b**: 150 mg (18%), **4**: 127 mg (12%), **5**: 185 mg (24%)).

4.3. Massenspektren [m/z (rel. Int. in %)]

3a: (FD): M^+ : 774; (EI): $\text{M}^+ - n\text{CO}$ ($n = 1, 2, 4-8$): 746(2), 718(3), 662(4), 606(6), 578(8), 550(4); $\text{M}^+ - \text{PPh}_3 - n\text{CO}$ ($n = 1-8$): 512(11), 484(6), 456(6), 428(6), 400(13), 372(15), 344(8), 316(6), 288(17); $\text{Fe}_3(\text{PPh}_3)(\text{PH})\text{S}^+$: 494(21); $\text{Fe}_3(\text{PPh}_2)\text{PS}^+$: 416(7); $\text{Fe}_3(\text{PPh})\text{PS}^+$: 339(5); $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{S}^+/\text{PPh}_3^+$: 262(100); Fe_3PHS^+ : 232(47); $\text{PC}_{12}\text{H}_8^+$: 183(77); PPh^+ : 108(25); Ph^+ : 77(7); FeH^+ : 57(12).

3b: (EI): M^+ : 822(1); $\text{M}^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-8$): 794(10), 766(25), 738(1), 710(13), 682(9), 654(25), 626(28), 598(16); $\text{M}^+ - \text{PPh}_3$: 560(17); $\text{M}^+ - \text{PPh}_3 - n\text{CO}$ ($n = 1-8$):

532(10), 504(8), 476(7), 448(15), 420(17), 392(7), 364(6), 336(13); $\text{Fe}_3(\text{PPh}_3)(\text{PH})\text{Se}^+$: 542(61); $\text{Fe}_3(\text{PPh}_2)\text{PSe}^+$: 464(8); $\text{Fe}_3(\text{PPh})\text{PSe}^+$: 387(10); $\text{Fe}_3\text{P}_2\text{Se}^+$: 310(57); Fe_3PHSe^+ : 280(3); PPh_3^+ : 262(100); Fe_2PSe^+ : 223(3); $\text{PC}_{12}\text{H}_8^+$: 183(49); PPh^+ : 108(12); FeH^+ : 57(15).

4: (FD): M^+ : 1056.

5: (FD): M^+ : 770.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler, Frau B. Termin und Herrn Dipl. Chem. St. Pitter danken wir für die Aufnahme von Massenspektren. Der Belegschaft des Mikroanalytischen Labors danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- (a) K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, J. Jibril und M. Wasiczonek, *J. Organomet. Chem.*, **294** (1985) 91; (b) G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 743.
- (a) D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **377** (1989) 25; (b) W. Imhof, G. Huttner, B. Eber und D. Günauer, *J. Organomet. Chem.*, **428** (1992) 379.
- B. Eber, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, **402** (1991) 221.
- (a) J. Hickey, J. Huffmann und L. Todd, *Inorg. Chim. Acta*, **28** (1978) 77; (b) J. Kneber, C. Morley, G. Wilke, C. Krüger und J. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, **334** (1987) C39; (c) Th. Fässler und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **381** (1990) 391.
- (a) J. K. Kouba, E. L. Muettterties, M. R. Thompson und V. W. Day, *Organometallics*, **2** (1983) 1065; (b) H. H. Ohst und J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986) 2897; (c) T. M. Bockman und J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987) 7725; (d) T. M. Bockman, Y. Wang und J. K. Kochi, *New J. Chem.*, **12** (1988) 387.
- G. Cetini, P. L. Stanghellini, R. Rosetti und O. Gambino, *J. Organomet. Chem.*, **15** (1968) 373.
- (a) L. Todd, J. Hickey, J. R. Wilkinson, J. C. Huffmann und K. Foltling, *J. Organomet. Chem.*, **112** (1976) 167; (b) S. Aime, L. Milone und E. Sappa, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1976) 838.
- (a) S. Aime, L. Milone, R. Rosetti und P. L. Stanghellini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 46; (b) R. Rosetti, P. L. Stanghellini, O. Gambino und G. Cetini, *Inorg. Chim. Acta*, **22** (1972) 205.
- W. Imhof, B. Eber, G. Huttner und Ch. Emmerich, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, **282** (1985) 23.