

Preliminary communication

Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen XIII*. Zur Reaktivität von Metall–Metall Bindungen. Umsetzungen von π -C₅H₅Fe[P(OPh)₃]₂Sn₄Me₉ mit Jod und Brom

W. KLÄUI und H. WERNER

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich (Schweiz)

(Eingegangen den 20. Juli 1973)

SUMMARY

π -C₅H₅Fe[P(OPh)₃]₂Sn₄Me₉ (I) reacts with iodine and bromine in a molar ratio of 1/3 to give, respectively, the complexes π -C₅H₅Fe[P(OPh)₃]₂SnI₃ (IV) and π -C₅H₅Fe[P(OPh)₃]₂SnBr₃ (VI) by cleavage of the Sn–Sn bonds. Reactions of IV and VI with excess halogen yield by further splitting of the Fe–Sn bonds the compounds π -C₅H₅Fe[P(OPh)₃]₂I and π -C₅H₅Fe[P(OPh)₃]₂Br.

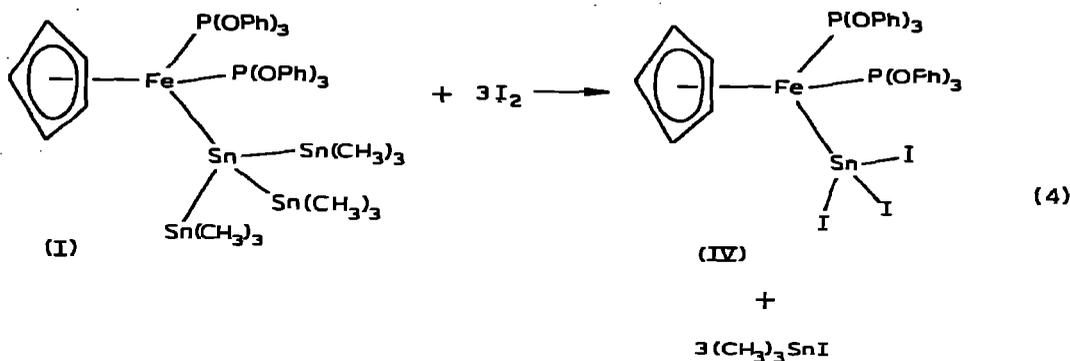
Wir haben kürzlich berichtet, dass die Reaktion von [π -C₅H₅Fe{P(OPh)₃}]₃BF₄² mit dem von uns auf verschiedenen Wegen erhaltenen Tetrastannan-Derivat LiSn₄Me₉ in guter Ausbeute zu π -C₅H₅Fe[P(OPh)₃]₂Sn₄Me₉ (I) führt^{3,4}. Mit (I) ist unseres Wissens erstmals ein Komplex synthetisiert worden, der einen Sn₄-“Cluster” als Ligand und damit im gleichen Molekül sowohl Fe–Sn- als auch Sn–Sn-Bindungen enthält.

In Anbetracht dieser Tatsache erschien es uns von Interesse, die Reaktivität von (I) z.B. gegenüber elementarem Halogen zu untersuchen und so eine Aussage über die relative kinetische Stabilität der verschiedenen Metall–Metall-Bindungen zu gewinnen.

Reaktionen von metallorganischen Komplexen mit Halogenen X₂ oder Halogenverbindungen (z.B. HCl oder RHgCl), die zur Spaltung von Fe–Fe- oder Fe–Sn-Bindungen führen, sind in der Literatur mehrfach beschrieben (siehe z.B. Gl. 1 und 2); ebenso ist die Fähigkeit von elementarem Halogen, Sn–Sn-Bindungen zu spalten, wohlbekannt (Gl. 3).

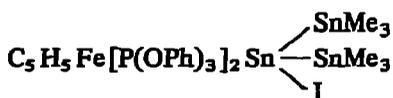
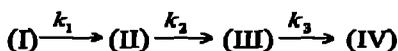


* Für XII. Mitteilung siehe Ref. 1.

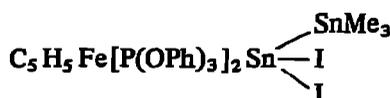


Die in Gl. 1–3 genannten Umsetzungen verlaufen ausnahmslos sehr rasch. Der Komplex (I) ist in Benzol gut löslich und reagiert in diesem Solvens bereits bei Raumtemperatur mit Jod. Wie durch Verfolgung der Umsetzung im NMR-Spektrometer gezeigt werden konnte, findet bei Vorgabe eines Molverhältnisses von (I)/I₂ = 1/3 ausschliesslich eine Spaltung der Sn–Sn-Bindungen statt (Gl. 4). Me₃SnI ist das einzig nachweisbare methylhaltige Produkt bei dieser Reaktion.

Der Fe–SnI₃-Komplex (IV) lässt sich aus dem nach Abdestillieren des Lösungsmittels und von Me₃SnI befreiten Rückstand durch Umkristallisieren aus Benzol/Hexan analysenrein isolieren. Da auch bei der Umsetzung von (I) mit Jod im Molverhältnis 1/1 keine Zwischenverbindungen wie (II) oder (III) NMR-spektroskopisch beobachtet werden können, gilt offenbar die Beziehung: $k_2, k_3 \gg k_1$.

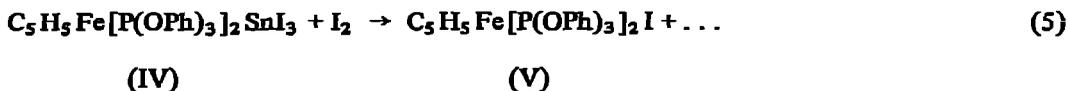


(II)



(III)

Wird bei der Reaktion von (I) und I₂ ein Überschuss von Jod verwendet, so findet neben der Spaltung der Sn–Sn-Bindungen auch eine Spaltung der Fe–Sn-Bindung statt. Primär entsteht dabei der Komplex (V). Eine quantitative Verfolgung der Umsetzung gemäss Gl. 5 wird durch den Umstand erschwert, dass (V) selbst sehr bereitwillig mit Jod unter Bildung vorwiegend paramagnetischer Zersetzungsprodukte weiterreagiert.



Aus dem Auftreten der NMR-Signale von (V) neben denen von (IV) unmittelbar vor dem Äquivalenzpunkt der Reaktion nach Gl. 4 kann man abschätzen, dass die Differenz

der freien Aktivierungsenthalpien $\Delta(\Delta G^\ddagger)$ für die Reaktionen 4 und 5, d.h. der Unterschied in ΔG^\ddagger für die Spaltung der Sn-Sn- und der Fe-Sn-Bindung, nur wenige kcal/Mol beträgt.

(I) reagiert mit Brom ganz analog wie mit Jod.



(I)

(VI)

Wegen der wesentlich höheren Reaktionsgeschwindigkeit von (6) verglichen mit (4) empfiehlt es sich, bei tieferen Temperaturen zu arbeiten, da sonst neben (VI) auch $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}[\text{P}(\text{OPh})_3]_2\text{Br}$ entsteht.

Unsere Ergebnisse weisen auf eine völlig neue Synthesemethode für Metallkomplexe mit SnX_3 -Liganden hin. Im Gang befindliche Untersuchungen sollen den potentiellen Wert der beschriebenen Reaktionen noch weiter abklären.

Vorschrift für IV: 28.7 mg (0.113 mMol) Jod in 10 ml Benzol werden unter starkem Rühren langsam zu einer Lösung von 51 mg (0.0377 mMol) von (I) in 10 ml Benzol getropft. Die Lösung wird unmittelbar danach über Kieselgur filtriert, das Filtrat am Vakuum zur Trockne gebracht und der Rückstand aus Benzol/Hexan umkristallisiert. Ausbeute an (IV): 18.9 mg (40.4% d.Th.) (Gef.: C, 39.43; H, 3.05; Fe, 4.38; I, 30.94; P, 4.87; Sn, 9.43. $\text{C}_{41}\text{H}_{35}\text{FeI}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{Sn}$ ber.: C, 39.68; H, 2.84; Fe, 4.50; I, 30.68; P, 4.99; Sn, 9.56%). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, C_6D_6): $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$, δ 4.28 ppm (SH, t, $J(\text{PH})$ 1.6 Hz); C_6H_5 , δ 6.8 ppm (30 H, m).

DANK

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds für die grosszügige finanzielle Förderung der vorliegenden Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 G. Parker, A. Salzer und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 2 M.L.H. Green und R.N. Whiteley, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1943.
- 3 W. Kläui und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 54 (1973) 331.
- 4 W. Kläui und H. Werner, *Chimica*, 27 (1973) 386.
- 5 A.N. Nesmeyanov, Yu.A. Chapovsky und Yu.A. Ustynyuk, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 345.
- 6 R.M.G. Roberts, *J. Organometal. Chem.*, 47 (1973) 359.
- 7 W.P. Neumann und K. König, *Liebigs Ann. Chem.*, 677 (1964) 1.