

*Journal of Organometallic Chemistry*, 232 (1982) 47–57  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## OXIDATIVE ÖFFNUNG VON METALL–METALL-BINDUNGEN IN NEUTRALEN SCHWEFEL-CARBONYL-CLUSTERN. SYNTHESE (X = Cl, Br, I) UND STRUKTUR (X = Cl) VON $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-X})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$

BERNARD WINTER, LASZLO ZSOLNAI und GOTTFRIED HUTTNER \*

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

(Eingegangen den 28. Dezember 1981)

### Zusammenfassung

Das Cluster-Anion des Salzes  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-[(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{NH}_3]^+$  (I) ist  
 angegriffen durch Halogene ( $\text{X}_2$ ) oder elektrophile Halogenierungsmittel zu geben die  
 neutralen X-verbrückten Clustern  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-X})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$  (II, X = Cl, Br, I). Die  
 Struktur von IIa (X = Cl) hat bestimmt durch Röntgenmethoden.  
 Der Brückenhalogen-Ligand kann entfernt werden von II durch Nucleophile  
 $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$  für X = Cl;  $\text{I}^-$  oder  $\text{H}^-$  für X = I) zurück zu dem geschlossenen Cluster-Anion  
 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$ . Oxidative Addition von Halogen zu diesem Anion mit  
 Bildung von II und reduktive Eliminierung von Halogenid aus II mit Rückbildung  
 des ursprünglichen Anions umschließt eine geschlossene Reaktionsfolge mit  
 alternierender Öffnung und Schließung von Metall–Metall-Bindungen.

### Zusammenfassung

Das Cluster-Anion des Salzes  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-[(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{NH}_3]^+$  (I) wird  
 durch Halogene ( $\text{X}_2$ ) oder elektrophile Halogenierungsmittel unter Bildung  
 neutraler X-verbrückter Cluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-X})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$  (II, X = Cl,  
 Br, I) angegriffen. Die Struktur von IIa (X = Cl) wurde röntgenographisch  
 bestimmt.

Der Brückenhalogen-Ligand in II kann durch Nucleophile ( $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{O}^-$  für X =  
 Cl;  $\text{I}^-$  oder  $\text{H}^-$  für X = I) unter Rückbildung des geschlossenen Cluster-Anions  
 $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$  abgespalten werden. Die oxidative Addition von  
 Halogen zu diesem Anion unter Bildung von II und die reduktive Eliminierung  
 von Halogenid aus II unter Rückbildung des Anions stellen damit eine geschlossene  
 Reaktionsfolge mit alternierender Öffnung und Bildung von Metall–Metall-  
 Bindungen dar.

Korrespondenz-Autor.

Dreikernige Metallcluster stellen die einfachsten Modellsysteme für Metallkomplexe mit geschlossener Metallfläche dar. Als besonders geeignet für die Untersuchung der Reaktivität solcher einfachster Modellsysteme erweisen sich  $\mu_3$ -verbrückte Cluster mit Brückenliganden wie  $\mu_3$ -RP oder  $\mu_3$ -RS. Bei solchen Komplexen wird der häufig bei unverbrückten Carbonylmetallclustern auftretende vollständige Zerfall [1] wegen der Verknüpfung der Metallatome durch die  $\mu_3$ -Brückenliganden verhindert [2]. Unter den Reaktionen von Clustern mit Elektrophilen sollten Umsetzungen mit Halogenen oder elektrophilen Halogenierungsreagenzien besonders einfache Modellreaktionen darstellen. Trotzdem wurde dieser einfache Reaktionstyp bisher kaum untersucht [3].

Clusteranionen bieten sich als nucleophile Systeme in besonderer Weise für solche Umsetzungen an. Wir berichten hier über das Reaktionsverhalten des Clustersalzes  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^{--}[(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{NH}_3]^+$  (I) [4] gegenüber Halogenen und elektrophilen Halogenierungsreagenzien.

### Präparative und strukturanalytische Ergebnisse

Das für die Umsetzung benötigte Salz I ist über die Reaktion von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{-}(\text{H})(\text{S-t-C}_4\text{H}_9)$  und  $(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2$  leicht zugänglich [4]. Grössere Mengen von I lassen sich jedoch durch Umsetzung von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{SH}$  und anschließende Ausfällung des Salzes I durch Zugabe von  $(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2$  zum Rohprodukt erhalten, da das dabei entstehende Salz I als schwerlösliche Komponente aus der Reaktionslösung ausfällt.

Das Salz I löst sich in Ether/Toluol 1/5 mit weinroter Farbe. Bei der Umsetzung dieser Lösung mit einem Äquivalent Chlor beobachtet man unter Bildung eines farblosen Niederschlages von *t*-Butylammoniumchlorid einen Farbumschlag nach orangerot. Aus der Reaktionslösung lässt sich durch Chromatographie die Verbindung IIa in geringer Ausbeute erhalten. In wesentlich besseren Ausbeuten erhält man IIa durch Umsetzung von I mit *N*-Halogenverbindungen. Auch  $\text{POCl}_3$  führt in guter Ausbeute zur Verbindung IIa. Von den Organylchlorosulfanen  $\text{RSCl}$  reagiert  $\text{PhSCl}$  ausschliesslich unter Bildung des  $\text{PhS}$ -verbrückten Clusters  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-S-C}_6\text{H}_5)(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$  [5], während Trichlormethylchlorosulfan mit seiner auf Grund der  $\text{CCl}_3$ -Substitution positivierten schwefelständigen Cl-Funktion fast erwartungsgemäss ausschliesslich IIa in sehr guten Ausbeuten ergibt. Thionylchlorid nimmt hier eine Mittelstellung ein, da es sowohl zu IIa als auch zu dem auch auf anderem Wege darstellbaren [6] Cluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SO})$  [5] führt.

Der Bau von IIa wurde durch eine *Röntgenstrukturanalyse* ermittelt. Geeignete Kristalle wurden aus Toluollösungen von IIa durch Abkühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Von einem Kristall mit der maximalen Abmessung von 0.4 mm wurden bei 240 K auf einem Syntex-P3-Diffraktometer die Beugungsdaten bestimmt:  $a$  779(1),  $b$  1522(3),  $c$  868(2) pm,  $\beta$   $107.8(1)^\circ$ , Raumgruppe  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ ;  $\omega$ -Scan  $\Delta\omega$   $1^\circ$ ,  $1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \leq 2\theta \leq 44^\circ$ , Graphitmonochromator,  $\lambda\text{-Mo-K}_\alpha$  71.069 pm. Die Lösung (direkte Methoden) und Verfeinerung der Struktur auf der Basis von 1137 unabhängigen Reflexen ( $I \leq 4\sigma(I)$ ) wurde mit dem Programmsystem SHELXTL durchgeführt ( $R_1 = 0.034$ ).

Eine Ansicht der Struktur von IIa gibt Fig. 1, die Strukturparameter sind in Tab. 1 wiedergegeben. Die mit  $ij'$  bezifferten Atome ergeben sich durch Spiege-

ABELLE 1

TOM-PARAMETER, ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN, ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL  
VON IIa<sup>a</sup>n Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle; K  
ezeichnet die Lagebesetzungszahl)

tom	x/a	y/b	z/c	U	K
e(1)	0.5209(1)	0.75	0.4414(1)		0.5
e(2)	0.7059(1)	0.64034(5)	0.30936(9)		1.0
	0.5213(2)	0.75	0.1965(2)		0.5
1	0.9264(2)	0.75	0.3544(3)		0.5
(1)	0.324(1)	0.75	0.007(1)	0.041(2)	0.5
(2)	0.400(3)	0.75	-0.132(3)	0.057(5)	0.25
(3)	0.213(2)	0.833(1)	0.010(2)	0.051(4)	0.5
(2X)	0.390(4)	0.808(2)	-0.120(3)	0.060(7)	0.25
(3X)	0.267(4)	0.839(2)	-0.038(3)	0.047(8)	0.25
(3Y)	0.174(3)	0.812(1)	0.052(3)	0.022(6)	0.25
(11)	0.3758(7)	0.8337(4)	0.4739(7)	0.036(1)	1.0
(11)	0.2802(6)	0.8861(3)	0.4962(6)		1.0
(12)	0.690(1)	0.75	0.637(1)	0.043(2)	0.5
(12)	0.7932(8)	0.75	0.7616(8)		0.5
(21)	0.8004(8)	0.5894(4)	0.1620(7)	0.046(2)	1.0
(21)	0.8585(7)	0.5584(4)	0.0707(6)		1.0
(22)	0.5413(8)	0.5577(4)	0.2799(7)	0.042(2)	1.0
(22)	0.4380(6)	0.5010(3)	0.2617(6)		1.0
(23)	0.8360(8)	0.5923(4)	0.5008(7)	0.041(2)	1.0
(23)	0.9190(6)	0.5648(3)	0.6217(5)		1.0

Atom	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Fe(1)	0.0192(6)	0.0317(7)	0.0278(6)	0.0	0.0025(5)	0.0
Fe(2)	0.0215(4)	0.0271(4)	0.0427(5)	0.0010(4)	0.0060(3)	-0.0017(4)
S	0.021(1)	0.029(1)	0.030(1)	0.0	0.0049(8)	0.0
Cl	0.019(1)	0.035(1)	0.066(1)	0.0	0.0097(9)	0.0
O(11)	0.050(3)	0.048(3)	0.085(3)	0.016(3)	0.028(3)	-0.005(2)
O(12)	0.040(4)	0.128(7)	0.041(4)	0.0	-0.013(3)	0.0
O(21)	0.073(3)	0.081(4)	0.079(3)	0.024(3)	0.037(3)	-0.006(3)
O(22)	0.045(3)	0.042(3)	0.094(4)	-0.002(3)	0.004(3)	0.015(2)
O(23)	0.053(3)	0.059(3)	0.057(3)	-0.015(2)	-0.000(2)	-0.007(2)

## Abstände

## Winkel

Fe(1)—Fe(2)	268.1(4)	Fe(2)—Fe(1)—Fe(2)'	77.0(1)
Fe(2)—Fe(2)'	333.8(6)	Fe(1)—Fe(2)—Fe(2)'	51.5(1)
Fe(2)—Cl	234.1(4)	Fe(1)—Fe(2)—Cl	87.0(1)
S—Fe(1)	212.7(4)	Fe(2)—Cl—Fe(2)'	90.9(1)
S—Fe(2)	222.6(4)	Fe(1)—S—C(1)	128.7(3)
S—C(1)	187.5(8)	Fe(2)—S—C(1)	129.2(1)
C(1)—Ct—C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	154.9	Fe—C—O	178.3(6)—177.9(6)
(Mittelwert)		C <sub>6</sub> O—Fe—C <sub>6</sub> O	91.3(4)—103.8(3)
Fe—C <sub>6</sub> O	179.8		
(Mittelwert)			
C—O	114.1		
(Mittelwert)			

<sup>a</sup> Die anisotropen Temperaturfaktoren U<sub>ij</sub> beziehen sich auf:  $T = \exp(-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots 2hka^*b^*U_{12} + \dots])$ ; U<sub>(ij)</sub> in 10<sup>4</sup> pm<sup>2</sup>.

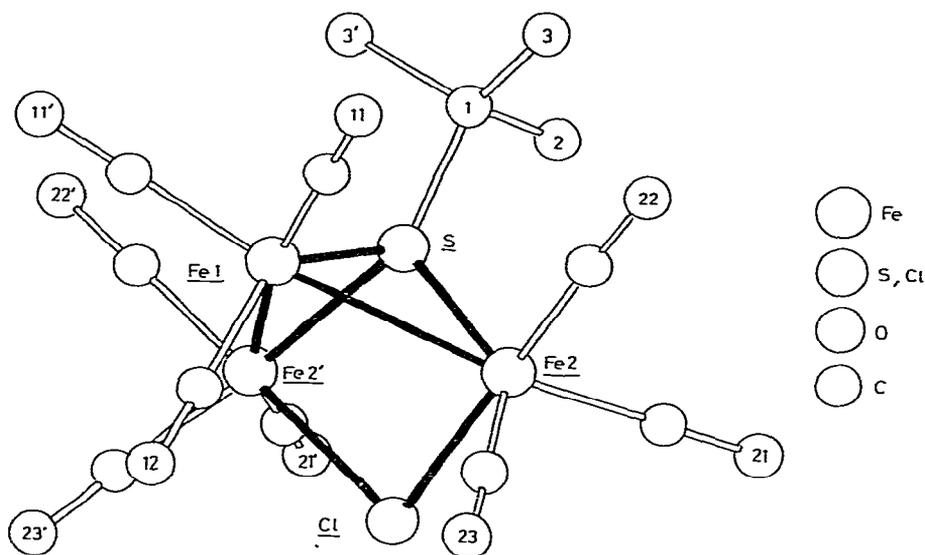


Fig. 1. Ansicht des Komplexes  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$  (IIa).

lung der Atome  $ij$  an der durch Fe(1), Cl und S festgelegten kristallographischen Spiegelebene des Moleküls.

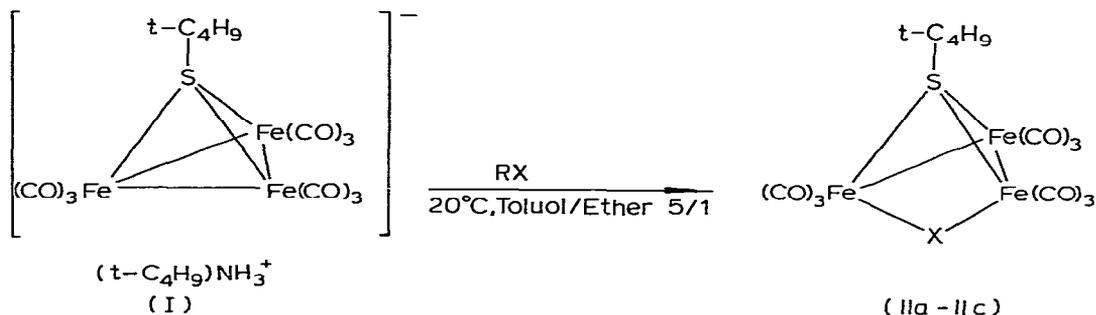
Die Verbindung IIa enthält ein einseitig geöffnetes Metalldreieck, das von den Eisenatomen dreier  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente aufgespannt wird. Die drei Metalle werden auf einer Seite durch einen  $(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ -Liganden überbrückt. Auf der anderen Seite bildet der Cl-Ligand eine Brücke zwischen den beiden terminalen Eisenatomen. Das Molekül besitzt kristallographische Spiegelsymmetrie. Die Spiegelebene ist durch die Lage der Atome S, Fe(1) und Cl festgelegt. In ihr liegt auch die Carbonylgruppe C(12), O(12) und das Kohlenstoffatom C(1) der *t*-Butylgruppe. Die *t*-Butylgruppe ist in der Kristallstruktur von IIa fehlgeordnet. Zu 50% wird die Lage der Methylkohlenstoffe durch die Atompositionen von C(2) (in der Spiegelebene), C(3) und dessen Spiegelbild C(3') wiedergegeben. Die Atomlagen C(2X), C(3Y) und C(3X') (C(3X') bezeichnet die Lage des durch Spiegelung aus C(3X) hervorgegangenen Atoms; das gleiche gilt für C(2X') und X(3Y') bzw. C(3X), C(3Y') und C(2X') entsprechen zwei weiteren zu je etwa einem Viertel im Kristall vorliegenden Rotationsstellungen der *t*-Butylgruppe.

Die Fe—Fe-Abstände sind mit 268.1(4) pm geringfügig länger als die entsprechenden Abstände im Anion des Ausgangskomplexes  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$  (264.4 pm) [4], jedoch, möglicherweise bedingt durch den elektronegativen Chlorsubstituenten und die nur einseitige  $\mu_2$ -Verbrückung in IIa, deutlich kürzer als in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-AsPh})_2$  (279, 274 pm) [7]. Der Abstand zwischen den nicht aneinander gebundenen Fe-Atomen Fe(2) und Fe(2') beträgt 333.8(6) pm. Die  $(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ -Gruppierung ist von der geöffneten Kante des Metalldreiecks wegeneigt: Die Abstände vom Schwefel zu den terminalen Fe-Atomen betragen 222.6(4) pm, während der Abstand zum mittleren Eisenatom Fe(1) mit 212.7(4) pm ähnlich kurz ist wie im Anion  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$  (212 pm) oder im

Hydridcluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S-c-C}_6\text{H}_{11})$  (213 pm) [4]. Die Fe—C<sub>CO</sub>-Abstände betragen im Mittel 179.8 pm; sowohl im Vergleich zu entsprechenden Werten im Anion  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$  (174.5 pm) als auch im neutralen Hydridcluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S-c-C}_6\text{H}_{11})$  (176.2 pm) deutet eine mittlere Bindungslänge von 179.8 pm in IIa den Elektronenabzug durch den elektronegativen Chlorsubstituenten an. Die Fe—Cl-Abstände betragen bei einem Fe(2)ClFe(2')-Bindungswinkel von  $90.9(1)^\circ$  234.1(4) pm. Bei FeClFe-Bindungswinkeln um  $67^\circ$  liegen in den Carbonylclustern  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\mu_4\text{-E})\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-Cl})$  (E = P, As) die entsprechenden Werte bei 230 pm [8]. Ähnlich kurze Abstände werden für  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-Cl})$  beobachtet [9]. In den drei letztgenannten Verbindungen verbrücken die Chlorliganden jeweils zwei durch eine Metall—Metall-Bindung verknüpfte  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten.

Ähnlich wie Chlor reagieren die Halogene  $\text{Br}_2$  und auch  $\text{I}_2$  mit der Verbindung I; mit äquimolaren Mengen dieser Halogene tritt bei  $20^\circ\text{C}$  in Toluol/Ether 5/1 unmittelbare Aufhellung unter Bildung orangerot-farbener Lösungen von IIb bzw. IIc auf. Die Ausbeuten sind dabei wesentlich besser als bei entsprechenden Umsetzungen mit  $\text{Cl}_2$ .

*N*-Brom- bzw. *N*-Iodsuccinimid ergeben bei der Umsetzung mit I ebenfalls IIb bzw. IIc. Das Bromderivat IIb lässt sich in guter Ausbeute auch aus der Umsetzung von  $\text{POBr}_3$  mit I erhalten.



IIa: X = Cl; RX =  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NCl}_2$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NCl}_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{Cl}_3\text{CSCl}$ ,  $\text{POCl}_3$ , *N*-Chlorsuccinimid

IIb X = Br; RX =  $\text{Br}_2$ ,  $\text{POBr}_3$ , *N*-Bromsuccinimid;

IIc X = I; RX =  $\text{I}_2$ , *N*-Iodsuccinimid)

## Spektroskopische Ergebnisse

Da die Absorptionsmuster im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich der IR-Spektren von IIa—IIc sehr ähnlich sind, kann man davon ausgehen, dass IIb und IIc eine zur Geometrie von IIa analoge Struktur besitzen. Für die Verbindungen II erwartet man 9 IR-aktive Banden, von denen 8 beobachtet werden (Tab. 2). In der Reihe IIa—IIc werden mit abnehmender Elektronegativität der Halogenliganden die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen wie erwartet langwellig verschoben (Tab. 2). Der wasserstoffverbrückte Neutralcluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$  zeigt trotz der durch das Vorliegen von drei Fe—Fe-Bindungen bedingten veränderten Gerüstgeometrie ein zum  $\nu(\text{CO})$ -Spektrum der Verbindungen II sehr ähnliches CO-Valenz-

TABELLE 3  
 MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN IIa–IIc

Ion	<i>m/e</i> (rel. Intensität in %) <sup>a</sup>		
	IIa	IIb	IIc
<i>M</i> <sup>+</sup>	544(12)	590(6)	636(7)
<i>M</i> <sup>+</sup> – CO	516(53)	562(37)	608(29)
<i>M</i> <sup>+</sup> – 2CO	488(40)	534(33)	580(36)
<i>M</i> <sup>+</sup> – 3CO	460(21)	506(22)	552(22)
<i>M</i> <sup>+</sup> – 4CO	432(6)	478(5)	524(4)
<i>M</i> <sup>+</sup> – 5CO	404(35)	450(24)	496(24)
<i>M</i> <sup>+</sup> – 6CO	376(77)	422(53)	468(48)
<i>M</i> <sup>+</sup> – 7CO	348(100)	394(82)	440(79)
<i>M</i> <sup>+</sup> – 8CO	320(95)	366(68)	412(63)
<i>M</i> <sup>+</sup> – 9CO	292(71)	338(44)	384(42)
Fe <sub>3</sub> (CO)SX	263(26)	309(14)	355(13)
Fe <sub>3</sub> SX <sup>+</sup>	235(41)	281(100)	327(100)
Fe <sub>2</sub> SX <sup>+</sup>	179(9)	225(36)	271(49)
Fe <sub>3</sub> S <sup>+</sup>	200(8)	200(27)	200(17)
Fe <sub>2</sub> S <sup>+</sup>	144(7)	144(36)	144(30)

<sup>a</sup> Massen bezogen auf <sup>35</sup>Cl, <sup>81</sup>Br, <sup>127</sup>I, <sup>56</sup>Fe.

schwingungsspektrum. Dagegen macht sich die Erhöhung der effektiven Symmetrie von *C<sub>s</sub>* für II und den Hydridcluster Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>2</sub>-H)(μ<sub>3</sub>-S-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) auf *C<sub>3v</sub>* für das Anion in I deutlich bemerkbar: Im Anion, das nach strukturanalytischen Ergebnissen die Symmetrie *C<sub>3v</sub>* aufweist [4], treten nurmehr vier ν(CO)-Banden auf. Der Schwerpunkt der ν(CO)-Absorptionen des Anions von I ist erwartungsgemäss gegenüber dem der halogenverbrückten Neutralcluster II erheblich langwellig verschoben ( $\Delta\bar{\nu} > 65 \text{ cm}^{-1}$ ).

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von II (Tab. 2) findet man ein scharfes Signal für die 9 Protonen der t-Butylgruppe. Die Lage des Signals erweist sich als sehr stark lösungsmittelabhängig: In Benzol-*d*<sub>6</sub> misst man für IIb eine Verschiebung von 1.24 ppm, in Aceton-*d*<sub>6</sub> findet man die Resonanz der t-Butylgruppe bei 1.90 ppm \*. In Benzol-*d*<sub>6</sub> liegen die Signale für alle Cluster IIa–IIc in dem engen Bereich von 1.20 bis 1.30 ppm (Tab. 2).

Die Massenspektren von II zeigen neben einem Signal für das Molekülion jeweils ein Signalmuster für die sukzessive Abspaltung von bis zu 9 CO-Gruppen. Die zusätzliche Abspaltung der t-Butylgruppe führt zu den Ionen Fe<sub>3</sub>SX<sup>+</sup> (X = Cl, Br, I), deren Signal jeweils den Basispeak darstellt. Weitere charakteristische Signale findet man für die Ionen Fe<sub>2</sub>SX<sup>+</sup>, Fe<sub>3</sub>S<sup>+</sup> und Fe<sub>2</sub>S<sup>+</sup> (Tab. 3).

## Diskussion

Die Bildung der halogenverbrückten Cluster Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>2</sub>-X)(μ<sub>3</sub>-S-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) (II) entspricht formal einer oxidativen Addition von Hal<sup>+</sup> an das Clusteranion

\* Eine ähnliche Hochfeldverschiebung findet man auch beim Vergleich der in Aceton-*d*<sub>6</sub> (1.87 ppm) und Benzol-*d*<sub>6</sub> (0.98 ppm) gemessenen Resonanz der t-Butylgruppe im Hydridcluster Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>2</sub>-H)(μ<sub>3</sub>-S-t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>).

TABELLE 2  
 SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I, IIa-IIc

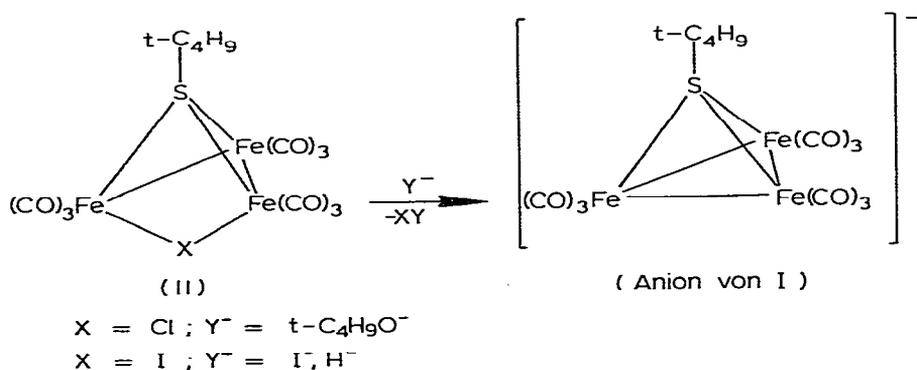
(vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach)

Verbindung	<sup>1</sup> H-NMR	IR (ν(CO)Strettschwingungen)
[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (S-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )](I)	1.64 (S, 9H, Anion); 1.39 (S, 9H) 3.74 (breit, 3H) <sup>d</sup> 1.29 (S, 9H) <sup>b</sup>	2032(m), 1961(s), 1943(vs), 1918(s) <sup>c</sup>
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (Cl)(S-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(IIa)	1.24 (S, 9H) <sup>b</sup> 1.90 (S, 9H) <sup>a</sup> 1.21 (S, 9H) <sup>b</sup>	2087(w), 2059(vs), 2028(vs), 2014(s), 1998(m), 1993(m), 1969(w), 1962(w) <sup>d</sup> 2083(w), 2055(vs), 2025(vs), 2012(s), 1996(m), 1992(m), 1969(w), 1961(w) <sup>d</sup> 2079(w), 2050(vs), 2023(vs), 2009(s), 1996(m), 1991(m), 1970(w), 1961(w) <sup>d</sup>
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (Br)(S-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(IIb)		
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub> (I)(S-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(IIc)		

<sup>a</sup> Aceton-d<sub>6</sub>, <sup>b</sup> Benzol-d<sub>6</sub>, <sup>c</sup> Tetrahydrofuran, <sup>d</sup> n-Pentan.

$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$  von I. Deren Umkehrung, die reduktive Enthalo-  
gierung von II, sollte zum Anion von I zurückführen können: Der iodverbrückte  
Cluster IIc reagiert mit KI unter Bildung des Salzes  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]\text{K}$ .  
Ebenso wird mit NaH das Natriumsalz des gleichen Anions erhalten. Die Reak-  
tion von IIc mit KI unter Eliminierung der Iodbrücke und Rückbildung der  
Metall—Metall-Bindung hat ihre Parallele in der kürzlich von Lewis et al. [10]  
beobachteten reduktiven Eliminierung von Iodbrückenliganden durch Iodidio-  
nen.

Aus der chlorverbrückten Verbindung IIa entstehen mit NaH, KI oder LiCl  
nach längerer Reaktionszeit die zweikernigen Komplexe  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)_2$   
neben nicht identifizierten Zersetzungsprodukten. Die Rückbildung des Anions  
von I beobachtet man dagegen in guten Ausbeuten bei der Reaktion von IIa mit  
 $\text{K}(\text{O-t-C}_4\text{H}_9)$  in Toluol/Ether-Gemischen. Die für die Reaktionsfolge erwarteten



Koppelprodukte XY (t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OCl, I<sub>2</sub>, HI) wurden allerdings nicht nachgewiesen.  
Da die Verbindung II ihrerseits aus der Umsetzung reaktiver Halogenverbind-  
ungen mit den Anionen von I entstehen, stellen beide Reaktionsweisen, die  
oxidative Addition von Halogenen an die Anionen von I und die reduktive  
Eliminierung von Halogenen aus II, eine geschlossene Reaktionssequenz dar,  
die unter alternierender Öffnung und Schliessung von Metall—Metall-Bindungen  
verläuft.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Synthesen sowie die daran anschliessenden Operationen wurden  
unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft in einer gereinigten Stickstoffat-  
mosphäre (H<sub>2</sub>O-Entfernung durch Molekularsieb 3 Å der Fa. Merck, O<sub>2</sub>-Ent-  
fernung durch einen CuO-Katalysator BTS der Fa. BASF) durchgeführt. Die  
Lösungsmittel wurden unter Stickstoff getrocknet und frisch destilliert verwen-  
det. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (70—230 mesh) wurde  
über Nacht am Hochvakuum (ca. 10<sup>-2</sup> mbar) von Sauerstoff befreit und unter  
Stickstoff aufbewahrt. Sämtliche zur Synthese verwendeten Substanzen sind  
im Handel erhältlich. Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> [11] und RNCl<sub>2</sub> [12] wurden frisch hergestellt.  
Die IR-Spektren im ν(CO)-Schwingungsbereich wurden in CaF<sub>2</sub>-Küvetten in  
n-Pentan oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittelspektren an einem Zeiss IR-  
Gerät Typ IMR 40 aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte

an einem Varian MAT 112-Massenspektrometer. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden an einem 80 MHz-Spektrometer der Fa. Bruker, Typ WP 80 CW, durchgeführt (Standard: intern durch Lösungsmittel; Aceton 2.05 ppm, Benzol 7.27 ppm (rel. TMS)). Sämtliche angegebenen Beträge der chemischen Verschiebung sind in ppm. Dabei gilt die Vorzeichenkonvention: positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld. Die CHN-Elementaranalysen wurden an einem CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba durchgeführt. Die Eisenbestimmungen erfolgten gravimetrisch.

#### *Darstellung von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S-}t\text{-C}_4\text{H}_9)][\text{H}_3\text{N}(t\text{-C}_4\text{H}_9)]$ (I)*

Für die Synthese grösserer Mengen von I wurde das Darstellungsverfahren c. [4] so modifiziert, dass die Isolierung und Reinigung von Zwischenprodukten, allerdings auf Kosten der prozentualen Ausbeute, entfallen kann.

25 g (50 mmol)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  werden in 400 ml Toluol mit 6.25 ml (56 mmol)  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{SH}$  1 h bei  $80^\circ\text{C}$  gerührt. Die  $80^\circ\text{C}$  warme Lösung wird ohne weiteres erwärmen im Vakuum auf ca. 250 ml eingengt, wobei die Farbe von grün nach rotbraun wechselt. Unumgesetztes  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  wird durch Filtration über Kieselgel entfernt. Anschliessend wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen. Der Rückstand wird viermal mit 50 ml n-Pentan ausgewaschen, dann mit 1000 ml n-Pentan gelöst, mit 10 ml (96 mmol)  $(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2$  versetzt und 3 h gerührt. Das Salz I fällt dabei als rotes Pulver aus. Es wird von der überstehenden, schwach grünlichrot gefärbten Lösung abgetrennt, mehrmals mit jeweils 50 ml n-Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 5.15 g (7.7%), Zers. P.  $85^\circ\text{C}$ . Gef.: C, 34.07; H, 3.63; N, 2.47; Fe, 27.00.  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{S}$  (582.96) ber.: C, 35.03; H, 3.63; N, 2.40; Fe, 28.74%.

#### *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{X})(t\text{-C}_4\text{H}_9)$ , X = Cl, Br, I (IIa–IIc)*

300 mg (0.51 mmol)  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S-}t\text{-C}_4\text{H}_9)][\text{H}_3\text{N}(t\text{-C}_4\text{H}_9)]$  (I) werden in 10 ml Diethylether gelöst und mit 50 ml Toluol versetzt. Nach Zugabe von 0.6 mmol Halogenierungsreagens (Art und Menge s. Tab. 4) färbt sich die tiefrote Lösung orange. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird, nach Zugabe von 5 g Kieselgel, am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei  $-20^\circ\text{C}$  wird über eine mit Kieselgel gefüllte Säule ( $50 \times 3$  cm) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol 5/1 erhält man eine breite, rotorange Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus wenig Toluol das Produkt in Form schwarzer Kristalle anfällt. Die Zersetzungspunkte der Cluster II liegen, unabhängig von der Art des Halogens, bei  $110\text{--}115^\circ\text{C}$ . Ausbeute und Analysendaten Tab. 4.

#### *Reaktionen von IIc mit KI bzw. NaH*

Äquimolare Mengen von IIc und KI bzw. NaH werden in Toluol/Ether 1/1 2 h bei  $20^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels weist man bei der Reaktion mit KI im Pentanextrakt des Rückstandes IR-spektroskopisch  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-S-}t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$  ( $\nu(\text{CO})$ , n-Pentan: 2071(m), 2034(s), 1999(s), 1994(m), 1089(s)  $\text{cm}^{-1}$  [5]) als eine Hauptkomponente nach. Der pentanunlösliche Rückstand bei der Reaktion mit KI bzw. NaH wird in THF gelöst und zeigt die für das Anion von I typischen Banden (Vgl. Tab. 2).

TABELLE 4  
DARSTELLUNG, AUSBEUTE UND ANALYSEDATEN DER VERBINDUNGEN IIa-IIIc

Verbindung	Halogenierungsreagens	Ausbeute (mg/%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))		
				C	H	Fe
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{Cl})(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)$ (IIa)	0.08 ml $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NCl}_2$	215/78	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClFe}_3\text{O}_9\text{S}$ (544.26)	(28.69)	(1.67)	(30.78)
	0.07 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{NCl}_2$	220/79		28.84	1.63	30.89
	0.05 ml $\text{SOCl}_2$	130/47		28.58	1.77	
	0.06 ml $\text{Cl}_3\text{CSCl}$	234/84		28.83	1.56	
	0.06 ml $\text{POCl}_3$	150/54		28.94	1.60	
	14 ml $\text{Cl}_2$ -Gas	15/5		28.75	1.70	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{Br})(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)$ (IIb)	80 mg $N$ -Chlor-succinimid	180/65	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{BrFe}_3\text{O}_9\text{S}$ (588.71)	28.62	1.59	
	0.05 ml $\text{Br}_2$	110/37		(26.52)	(1.54)	(28.46)
	170 mg $\text{POBr}_3$	190/63		26.95	1.45	28.50
	107 mg $N$ -Brom-succinimid	100/34		26.87	1.54	
				26.26	1.46	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{I})(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)$ (IIc)	150 mg $\text{I}_2$	160/49	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Fe}_3\text{IO}_9\text{S}$ (635.70)	(24.56)	(1.43)	(26.36)
	135 mg $N$ -Iod-succinimid	190/58		24.46	1.30	26.47
			24.34	1.33		

### Umsetzung von IIa mit (*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)K

350 mg (0.64 mmol) IIa werden in 50 ml Toluol gelöst, mit 80 mg (0.71 mmol) (*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)K in 50 ml Ether versetzt und 5 h bei 20°C gerührt. Nach Abziehen des Ethers fällt das Salz [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>-S-*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)]K als roter Niederschlag aus, der abgetrennt und mehrmals mit Toluol gewaschen wird. Das Salz lässt sich durch Lösen in Ether und Ansäuern mit wenig Salzsäure in den Hydridcluster Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>2</sub>-H)(μ<sub>3</sub>-S-*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) [4] überführen, der bei -20°C säulenchromatographisch gereinigt wird. Ausbeute: 170 mg (52%) Gef.: C, 31.01; H, 1.47. C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>S ber.: C, 30.63; H, 1.98%. ν(CO), n-Pentan: 2084(m), 2047(s), 2025(s), 2012(s), 2002(m), 1995(m), 1972(m), 1966(w) cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR, Benzol-*d*<sub>6</sub>: 0.98 ppm (S, 9H), -23.76 ppm (S, 1H).

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M, für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau R. Naserke danken wir für die Durchführung der Mikroanalysen.

### Literatur

- 1 P.M. Treichel, W.K. Dean and W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 1609.
- 2 G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. v. Seyerl und L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.*, **91** (1979) 82.
- 3 Zur Spaltung von Metall-Metall-Bindungen durch Halogene siehe z.B. i.c. [10] sowie L.I.B. Haines, D. Hopgood und A.J. Poe, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 421; W. Hieber und K. Kaiser, *Chem. Ber.*, **102** (1969) 4043; R.J. Haines, J.A. de Beer und R. Greatrex, *J. Chem. Soc. Dalton* (1976) 1749; K. Fauvel, R. Mathieu und R. Poilblanc, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 976.
- 4 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 A. Winter, G. Huttner, unveröffentlicht.
- 6 L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 225.
- 7 G. Huttner, G. Mohr, A. Frank und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, **118** (1976) C73.
- 8 G. Huttner, G. Mohr, B. Pritzlaff, J. v. Seyerl und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 9 N.J. Taylor, G.N. Mott und A.J. Carty, *Inorg. Chem.*, **19** (1980) 560.
- 10 D.H. Farrar, P.G. Jackson, B.F.G. Johnson, J. Lewis, W.J.H. Nelson und M.D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 1009.
- 11 R.B. King, *Organometallic Syntheses Vol. 1, Transition Metal Compounds*, Academic Press, New York, 1965, S. 95.
- 12 L.K. Jackson, G.N.R. Smart und G.F. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **69** (1947) 1539.