

SYNTHESE UND REAKTIONEN Et_2NP -VERBRÜCKTER CARBONYLEISENCLUSTER

KONRAD KNOLL, GOTTFRIED HUTTNER* und KASPAR EVERTZ

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560,
 D-7750 Konstanz (B.R.D.) und Anorg.-Chem. Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld, 6900
 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 10. November 1986)

Summary

$\text{Et}_2\text{NP}(\text{Cl})_2$ reacts with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ to give compound $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PCl}_2\text{NEt}_2)$ (1), which with additional $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gives the compounds $(\mu_2\text{-Et}_2\text{NP}(\text{Cl}))(\mu_2\text{-Cl})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (2); $(\mu_3\text{-Et}_2\text{NP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (3) and $(\mu_3\text{-Et}_2\text{NP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (4). Photochemical reaction of 3 with diphenylacetylene yields the cluster 5 in which the C_2 entity of the alkene is added to a PFe edge of the decarbonylated educt 3. The $(\mu_3\text{-Et}_2\text{NP})$ bridged cluster 4, upon photochemical activation, adds diphenylacetylene, without decarbonylation, across the phosphorus centers to give 6. Excess diphenylacetylene leads to a substitution derivative of 6 (7) in which two carbonyl groups in 6 are substituted by $\mu_2\text{-}\eta^2$ -bonded diphenylacetylene. The structure of 7 has been confirmed by an X-ray diffraction analysis.

Zusammenfassung

$\text{Et}_2\text{NP}(\text{Cl})_2$ reagiert mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zum Komplex $(\text{CO})_4\text{Fe}(\text{PCl}_2\text{NEt}_2)$ (1) der sich mit weiterem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu den Verbindungen $(\mu_2\text{-Et}_2\text{NP}(\text{Cl}))(\mu_2\text{-Cl})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (2); $(\mu_3\text{-Et}_2\text{NP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (3) und $(\mu_3\text{-Et}_2\text{NP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (4) umsetzt. 3 reagiert mit Diphenylacetylen photochemisch zum Cluster 5, in dem die C_2 -Einheit des Alkins an eine PFe-Kante des decarbonylierten Edukts 3 addiert ist. Der zweifach $\mu_3\text{-Et}_2\text{NP}$ -verbrückte Cluster 4 addiert bei photochemischer Aktivierung Diphenylacetylen ohne Decarbonylierung an die Phosphorzentren zu 6. Überschüssiges Diphenylacetylen führt zu einem Substitutionsderivat von 6 (7), in dem zwei Carbonylgruppen von 6 durch im $\mu_2\text{-}\eta^2$ -gebundenes Diphenylacetylen ersetzt sind. Die Struktur von 7 wird durch eine Strukturanalyse belegt.

Einleitung

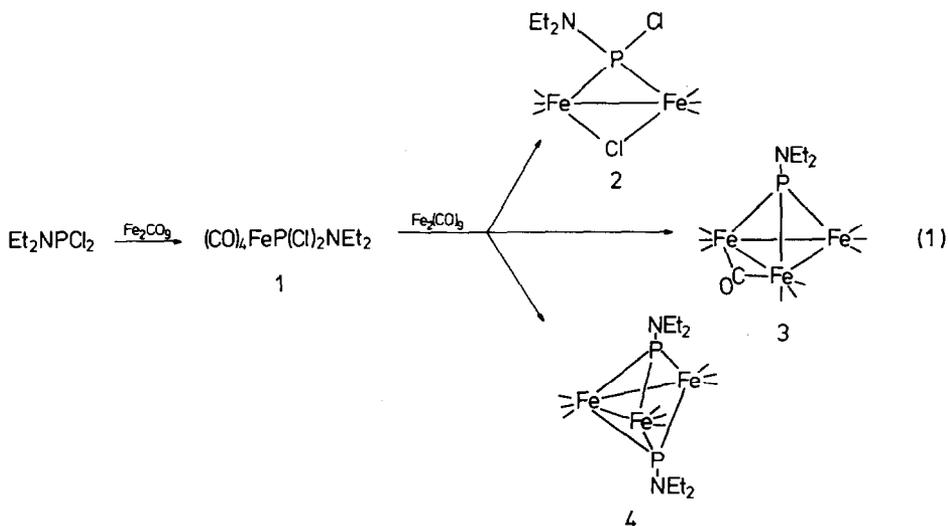
Dihalogenphosphane $\text{R}(\text{Cl})_2$ sind nützliche Bausteine für die Synthese RP-verbrückter Cluster [1]. Unter kontrollierten Bedingungen reagieren sie mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

wahlweise unter Bildung ein- bis vierkerniger Komplexe [2]. Wir haben die hierfür entwickelten Methoden [2] auf Et_2NPCI_2 als Edukt übertragen. Der Et_2N -Rest sollte zum einen als funktionelle Gruppe leicht austauschbar sein und damit den Weg für weitere gezielte Clusterreaktionen öffnen; zum anderen sollte er elektronisch von den bisher in diesem Reaktionssystem untersuchten Resten so deutlich verschieden sein, dass für die mit Et_2NP -Gruppen verbrückten Cluster andere Reaktionen des Clustergerüsts erwartet werden könnten, als sie für Alkyl- und Arylreste bisher beobachtet wurden [1]. Wir berichten hier über den Aufbau zweier dreikerniger Et_2NP -verbrückter Cluster und über deren Reaktionen mit Alkinen.

Präparative Ergebnisse

Synthese der Cluster 1–4

Et_2NPCI_2 lässt sich mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zum $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Derivat **1** umsetzen; **1** reagiert mit weiterem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu den Verbindungen **2** bis **4** (Gl. 1).



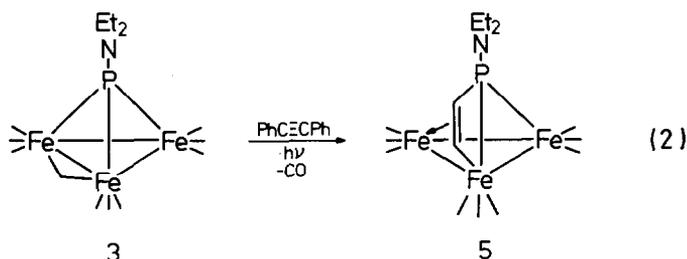
Die Bedingungen, unter denen **2**, **3** oder **4** selektiv entstehen könnten, wurden nicht untersucht; die Erfahrung im gleichen Reaktionssystem mit anderen Phosphanen RPCI_2 lassen eine Optimierung in diesem Sinn allerdings möglich erscheinen [2]. Die Verbindungen **1** bis **4** entsprechen in ihren spektroskopischen Eigenschaften jeweils den bekannten Vertretern [2] des jeweiligen Verbindungstyps (siehe exp. Teil). Ihre Temperaturbeständigkeit ist, jedenfalls für **1**, **2** und **4**, deutlich geringer als die entsprechender Verbindungen mit Alkyl- oder Arylresten am Phosphor. So zersetzt sich **1**, das als Öl anfällt, in wenigen Tagen auch bei -40°C merklich, **2**, das als bei 39°C schmelzende Festsubstanz vorliegt, ist bei -20°C ebenso wie kristallines **4** über Monate haltbar. Der kristalline Cluster **3** ist unter Schutzgas auch bei 20°C unbegrenzt haltbar.

Die chromatographische Reinigung der Substanzen wird durch die Reaktionsbereitschaft der P–N-Gruppierung erschwert: Die Komplexe werden bei längerer Verweilzeit auf Kieselgel – offenbar kovalent – gebunden. Für die Verbindung **3** wurde nachgewiesen, dass sie mit Methanol reagiert – vermutlich durch Austausch

der Et_2N - gegen eine OMe-Gruppe. Die Austauschbarkeit des NR_2 -Substituenten an einer $\mu_3\text{-PNR}_2$ -Gruppe gegen Halogene X durch HX ist nachgewiesen [3]. Im Prinzip stellen damit die Cluster 3 und 4 nützliche Edukte für die Synthese von am Phosphor funktionalisierten Derivaten dar.

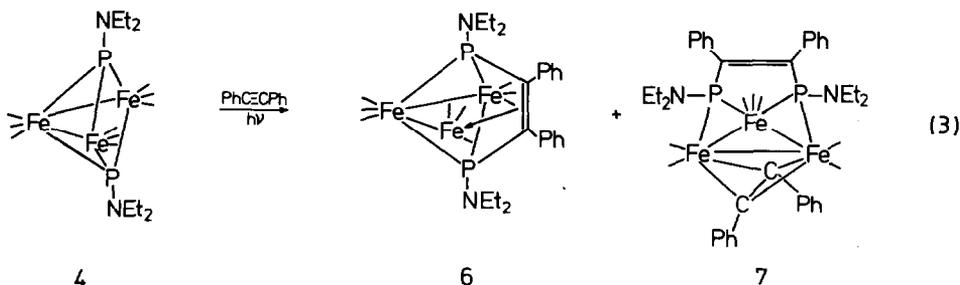
Reaktionen der Cluster 3 und 4 mit Alkinen

Der Cluster 3 reagiert bei photochemischer Aktivierung wie seine Homologen, die phosphorständige Alkyl- oder Arylgruppen aufweisen, unter Decarbonylierung und Anlagerungen des Alkins zu 5 (Gl. 2). Isolierung und Reaktivität von 5 sind



beschrieben [4].

Auch der zweifach $\mu_3\text{-NEt}_2\text{P}$ -verbrückte Cluster reagiert zunächst mit Diphenylacetylen unter Bestrahlung genauso wie seine $\mu_3\text{-RP}$ - ($\text{R} = \text{Aryl}$) verbrückten Homologen: Diphenylacetylen wird bei photochemischer Aktivierung als Brücke zwischen die beiden Phosphorzentren des Clusters addiert [5]. Die Reaktion verläuft vermutlich über ein phosphozentriertes Diradikal [5] (Gl. 3).



Mit einem grossen Überschuss von Diphenylacetylen und bei längeren Bestrahlungszeiten entsteht neben 6 zusätzlich 7. Auch hierin verhält sich 4 wie sein Homologes [5]. Für die zu 7 analogen Komplexe, welche statt PNEt_2 -Gruppen PPh - oder p -Anisylgruppen tragen, war aus NMR-spektroskopischen Daten die Gerüststruktur von 7 bereits richtig abgeleitet worden [5]. In diesen Fällen hatten sich jedoch, auch nach vielen Mühen, keine für eine Strukturanalyse brauchbaren Einkristalle erhalten lassen. Für 7 selbst konnten nun Einkristalle – von immer noch schlechter Qualität – gezüchtet werden, welche jetzt auch die röntgenstrukturanalytische Bestätigung des indirekt abgeleiteten [5] Gerüstbaus erlaubten (Fig. 1, Tab. 1) [6].

Der wesentliche Unterschied gegenüber der früher abgeleiteten Struktur besteht in der Verteilung der sieben CO-Gruppen auf das Eisengerüst: 7 enthält zwei

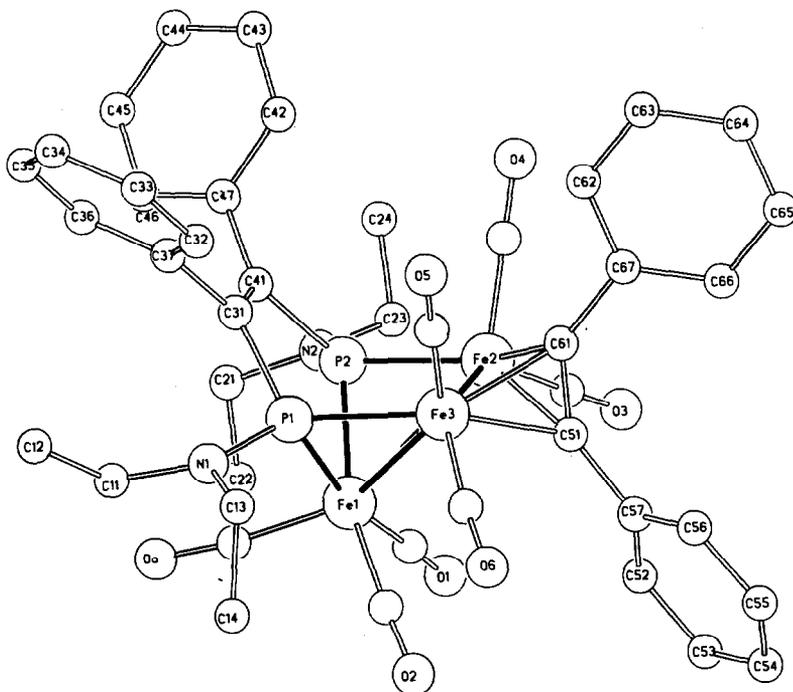


Fig. 1. Die Struktur von 7.

$\text{Fe}(\text{CO})_2$ neben einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe. Ferner ist die zusätzliche Acetyleneinheit nur an zwei Eisenzentren gebunden, die von ihr durch π -Wechselwirkung mit der Dreifachbindung abgesättigt werden.

TABELLE 1

AUSGEWÄHLTE ABSTÄNDE (pm) DER VERBINDUNG 7^a [6]

Fe(1)–Fe(2)	274.8(4)	P(1)–C(31)	178(2)
Fe(1)–Fe(3)	276.6(4)	P(1)–N(1)	168(2)
Fe(1)–P(1)	225.2(5)	P(2)–C(41)	183(2)
Fe(1)–P(2)	220.4(5)	P(2)–N(2)	166(1)
Fe(2)–Fe(3)	246.4(4)	C(31)–C(41)	135(3)
Fe(2)–P(2)	217.6(7)	C(31)–C(37)	152(2)
Fe(2)–C(51)	203(2)	C(41)–C(47)	150(2)
Fe(2)–C(61)	199(2)	C(51)–C(61)	132(2)
Fe(3)–P(1)	218.0(7)	C(51)–C(57)	144(2)
Fe(3)–C(51)	204(2)	C(61)–C(67)	147(2)
Fe(3)–C(61)	199(2)		

Abweichung von der besten Ebene P(1) Fe(3) Fe(2) P(2) (pm):

P(1) 1.6, Fe(3) –1.9, Fe(2) 1.9, P(2) –1.6, Fe(1) –164.8, C(51) –72, C(57) –187, C(61) 59, C(67) 167, C(31) 134, C(41) 134, N(1) –17.7, N(2) –28.6

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

Experimenteller Teil

Methoden und Instrumente entsprechen denen, die in Lit. Zit. 5 angegeben sind.

Darstellung der Verbindung 1 [6]

13.92 g (80 mmol) $(\text{NEt}_2)\text{PCl}_2$ werden zusammen mit 14.56 g (40 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in 500 ml Toluol 2 h bei 80°C gerührt. Dabei bildet sich eine klare orangerote Lösung. Anschliessend wird das Lösungsmittel am Hochvakuum (10^{-2} mbar) bei 20°C entfernt, der orangerote Rückstand in 200 ml n-Pentan aufgenommen und über 5 cm Kieselgur filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibt ein orangerotes Öl. Ausbeute: 17.5 g (64%). IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO}) \text{ cm}^{-1}$; 2061s, 2006s, 1977s, 1969s; ^{31}P -NMR (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): 188.2 ppm.

Darstellung der Verbindungen 2–4

40 g (110 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 5.36 g (15.7 mmol) $((\text{NEt}_2)\text{PCl}_2)\text{Fe}(\text{CO})_4$ werden in 600 ml Toluol 3 h bei 45°C gerührt. Zunächst nimmt die Lösung eine himbeerrote Farbe an, die sich Richtung braunrot vertieft. Zu Beginn der Reaktion tritt eine starke CO-Entwicklung ein. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt, der dunkelbraune Rückstand in 500 ml n-Pentan aufgenommen und zusammen mit 10 g Kieselgel 2 min gerührt. Anschliessend muss die Suspension sofort über 5 cm Kieselgel filtriert werden. Das Kieselgel wird mit 100 ml n-Pentan nachgewaschen. Die vereinigten n-Pentan-Lösung werden auf 20 ml eingengt und erneut über Kieselgel ($3 \times 10 \text{ cm}$, 20°C) filtriert. Die Filtration sollte nach 10 min abgeschlossen sein. Mit n-Pentan lassen sich die Verbindungen 2 und 4 als orangegelbe Zone eluieren. Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (20/1) wandert 3 als rotbraune Zone. Kristallisation aus 50 ml n-Pentan bei -80°C ergibt analysenreines 3. Das orangegelbe Eluat, das 2 und 4 enthält, wird auf 10 ml eingengt und über Kieselgel chromatographiert (Säulendimension $2 \times 40 \text{ cm}$, -25°C). Mit n-Pentan wird 2 als orangerote Zone eluiert, das nach Einengen der Lösung auf 5 ml nach Kristallisation bei -80°C analysenrein vorliegt. 4 läuft mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (40/1) als orangefarbene Zone und verbleibt nach Abziehen des Eluens als orangegelbes Öl, das nach Zugabe von 5 ml n-Pentan bei -80°C kristallisiert.

2: Ausbeute 0.34 g (5%), Schmp. 39°C . Analyse: Gef.: C, 26.65; H, 2.39; N, 3.04; Fe, 24.80; P, 7.47. $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{N}_1\text{O}_6\text{P}_1$ (453.77) ber.: C, 26.47; H, 2.22; N, 3.09; Fe, 24.62; P, 6.83%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2087m, 2047vs, 2021s, 2007sh, 2003vs, 1993vw cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25°C): 1.14 (T, 5H, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz); 1.28 (T, 5H, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz); 3.1–3.7 (M, 4H) ppm. Die Beobachtung von zwei Signalen (1.14 und 1.28 ppm) für die Methylgruppe im Verhältnis 5/1 ist auf das Vorliegen von zwei Stereoisomeren von 2, in denen entweder die Et_2N -Gruppe oder der phosphorständige Chlorsubstituent die equatoriale Position einnehmen, zurückzuführen. MS: Die Massenangaben beziehen sich auf ^{35}Cl ; der Molpeak und dessen Decarbonylierungsprodukte weisen die typische (9/6/1) Cl_2 -Isotopenverteilung auf. m/e (I_r): [M^+] 453(5); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-6$) 425(8), 397(23), 369(20), 341(22), 313(42), 285(100); [FePNEt_2^+] 159(97); [Fe^+] 56(81).

3: Ausbeute 2.28 g (26%), Schmp. $> 200^\circ\text{C}$ (langs. Zers.). Analyse: Gef.: C, 30.23; H, 2.01; N, 2.59; Fe, 30.16; P, 5.88. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Fe}_3\text{N}_1\text{O}_{10}\text{P}_1$ (550.75) ber.: C, 30.53; H, 1.83; N, 2.54; Fe, 30.42; P, 5.62%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2085m, 2040s, 2030vs,

2012s, 1997m, 1994sh, 1986w, 1968w, 1847w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25°C): 1.48 (T, 6H, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz); 3.89 (Dublett von Quartett, 4H, $J(\text{PH})$ 12.7, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): 598.6 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 551(17); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-10$) 523(8), 495(5), 467(11), 439(55), 411(12), 383(43), 355(58), 327(25), 299(27), 271(52); [Fe_3PH^+] 200(33); [Fe_3P^+] 199(35); [Fe^+] 56(100).

4: Ausbeute 1.85 g (38%), Schmp. 64°C . Analyse: Gef.: C, 32.76; H, 3.22; N, 4.28. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{Fe}_3\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_2$ (625.85) ber.: C, 32.63; H, 3.22; N, 4.48%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2066w, 2029s, 2010s, 1997m, 1985sh, 1981m, 1972w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6 , rel. int. TMS, 25°C): 0.98 (T, 12H, $J(\text{HH})$ 7.2 Hz); 3.10 (M, 8H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): 400.6 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 626(6); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-9$) 598(24), 570(4), 542(17), 514(12), 486(78), 458(34), 430(28), 402(34), 374(100); [$\text{Fe}_3\text{P}_2\text{NEt}_2^+$] 303(85); [Fe_3P_2^+] 230(98); [NEt_2^+] 72(60).

Darstellung der Verbindungen 6 und 7

Analog Lit. Zit. 5 werden 580 mg (0.93 mmol) 4 zusammen mit 2.5 g (14 mmol) Diphenylacetylen, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 , 14 h bei -20°C bestrahlt. Zwecks Konvektion leitet man N_2 durch die Lösung (1 Blase/s). Die Farbe der Lösung ändert sich allmählich von orangerot nach rotbraun. Es ist zweckmässig, die Reaktion IR-spektroskopisch zu verfolgen und die Bestrahlung abzubrechen, wenn der Anteil an 4 in der Lösung auf ca. 10% zurückgegangen ist. Nach Beendigung der Bestrahlung wird das Lösungsmittel bis auf ca. 2 ml abgezogen, der Rückstand mit 20 ml n-Pentan versetzt und auf eine Kieselgelsäule (n-Pentan) überführt. Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) lässt sich unumgesetztes 4 zusammen mit Diphenylacetylen als orangerote Zone eluieren. 6 wandert mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1) als rote Zone und ist nach Umkristallisation aus n-Pentan bei -30°C (rote Kristalle) analysenrein. Die braune Zone, die sich mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 2/1 eluieren lässt enthält 7. 7 liegt nach Umkristallisation aus n-Pentan bei -80°C in Form analysenreiner schwarzer Kristalle vor.

6: Ausbeute 230 mg (31%), Schmp. $93-115^\circ\text{C}$ (langs. Zers.). Analyse: Gef.: C, 46.28; H, 3.86; N, 3.39. $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{Fe}_3\text{N}_2\text{O}_9\text{P}_2$ (808.11) ber.: C, 46.31; H, 3.76; N, 3.48%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2057m, 2027vs, 2004m, 1998w, 1991s, 1986sh, 1986sh, 1969m, 1959w, 1955w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25°C): 0.78 (T, 12H, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz); 2.8–3.1 (M, 8H); 7.1–7.3 (M, 10H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): 197.0 ppm. MS: Beim Aufheizen der Probe auf 80°C tritt Zersetzung zu 4 und Diphenylacetylen ein. Das M^+ -Ion bzw. dessen Fragmentation können bei keiner Temperatur beobachtet werden.

7: Ausbeute 80 mg (9%), Schmp. 148°C . Analyse: Gef.: C, 55.18; H, 4.06; N, 3.03; P, 6.59. $\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{Fe}_3\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2 \cdot 1/2 \text{C}_5\text{H}_{12}$ (962.37) ber.: C, 56.79; H, 4.82; N, 2.91; P, 6.44%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2035m, 1995sh, 1991vs, 1972m, 1966s, 1948m, 1938sh cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25°C): 0.88 (M, 12H); 3.40 (M, 8H); 6.98–7.95 (M, 20H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): 287.9 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 926 (0.01); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-7$) 898(0.02), 870(0.06), 842(0.10), 814(0.04), 786(0.13), 758(0.17), 730(0.21); [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})_2^+$] 178(100). Wegen starker thermischer Zersetzung der Probe beschränkt sich die Interpretation des Spektrums auf den Massenbereich > 700 .

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und den Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau M. Glas sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen (C, H, N sowie Fe und P) dankbar.

Literatur

- 1 Übersicht: G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 3 B. Pritzlaff, Dissertation, Universität Konstanz, 1985; G. Huttner und B. Pritzlaff, unveröffentlicht.
- 4 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 5 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 237.
- 6 7: Kristallisation aus n-Pentan bei -80°C . $\text{C}_{43}\text{H}_{40}\text{Fe}_3\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_2 \cdot 1/2 \text{C}_5\text{H}_{12}$, monoklin, $P2_1/c$, a 2102(3), b 1225.5(8), c 1912(2) pm, β 115.56(8) $^{\circ}$, $Z = 4$, V 4445 $\times 10^6$ pm 3 , 3170 unabhängige Reflexe ($I \geq 3\sigma$), $R_1 = 0.101$, $R_w = 0.099$, ω -Scan ($\Delta\omega = 1^{\circ}$, $1.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^{\circ} \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\theta \leq 47^{\circ}$, T 240 K. Strukturlösung: Die Lagen der Eisen- und Phosphoratome wurden nach der Patterson-Methode ermittelt, die Positionen der übrigen Atome durch Differenz-Fourier-Synthese bestimmt (Lit. Zit. 7). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52309, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 7 SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.