

Sauerstoffübertragungen durch OCN^- : Der Aufbau von $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RPO-}$ und $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RPOEt-}$ Liganden an $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-RP})$

D. Buchholz, G. Huttner * und W. Imhof

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg.
 (Eingegangen den 27. Oktober 1989)

Abstract

The clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-RP})$, **1**, react with KOCN to give anionic adducts which upon treatment with Et_3OBF_4 yield compounds **2–5**. The main product, **3**, contains an RPOEt fragment which acts as an $\mu_3\text{-}\eta^2$ -ligand bridging an $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{H}$ entity. Compounds **2** which are obtained as minor products contain an $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RPO}$ entity bridging an $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ triangle. $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})(\mu\text{-H})_2$, **4**, is obtained in each case as the a major byproduct, whereas **5**, a cluster formulated as $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{RP}$, could only be isolated for $\text{R} = {}^i\text{Pr}$.

The novel compounds **2** and **3** have been characterised by X-ray crystallography as well as by spectroscopic and analytical data, but no crystal structure is yet available for **5**. The essential finding is that OCN^- acts as an oxygen transfer reagent in forming compounds **2** and **3**. Possible mechanistic schemes are discussed especially in view of the known behavior of the heavier XCN^- ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) species.

Zusammenfassung

Die Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-RP})$, **1**, reagieren mit KOCN zu anionischen Addukten, die bei der Umsetzung mit Et_3OBF_4 die Verbindungen **2–5** ergeben. Das Hauptprodukt **3** enthält ein RPOEt -Fragment, das als $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Ligand eine $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{H}$ -Einheit überbrückt. Die Verbindungen **2**, die als Nebenprodukt in kleinen Ausbeuten entstehen, enthalten eine $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RPO}$ -Einheit, welche ein $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ -Dreieck überbrückt. Als Nebenprodukt mit höherer Ausbeute entsteht in jedem Fall $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})(\mu\text{-H})_2$, **4**, während **5** als ein Cluster der Zusammensetzung $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}\text{RP}$ nur für $\text{R} = {}^i\text{Pr}$ isoliert werden konnte.

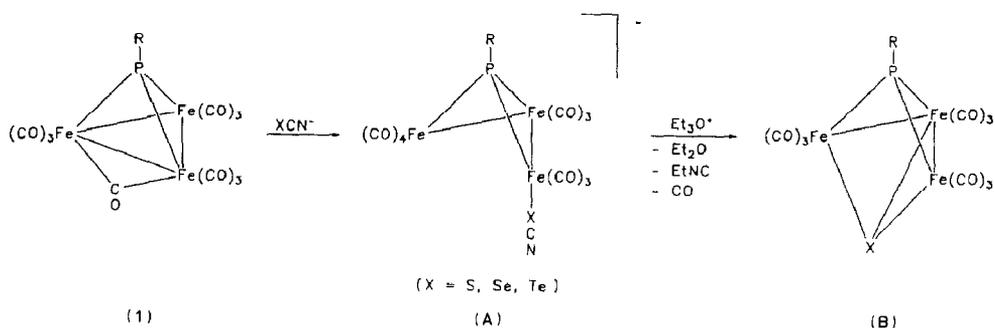
Die neuen Verbindungen **2** und **3** werden durch Röntgenstrukturanalyse, sowie durch spektroskopische und analytische Daten charakterisiert, während für **5** bisher

* Korrespondenzautor

keine Strukturanalyse vorliegt. Der wesentliche Befund ist, dass OCN^- bei der Bildung von **2** und **3** als Sauerstofftransferreagens agiert. Mögliche mechanistische Schemata werden insbesondere im Hinblick auf das bekannte Reaktionsverhalten der schwereren Homologen XCN^- ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) diskutiert.

Einleitung

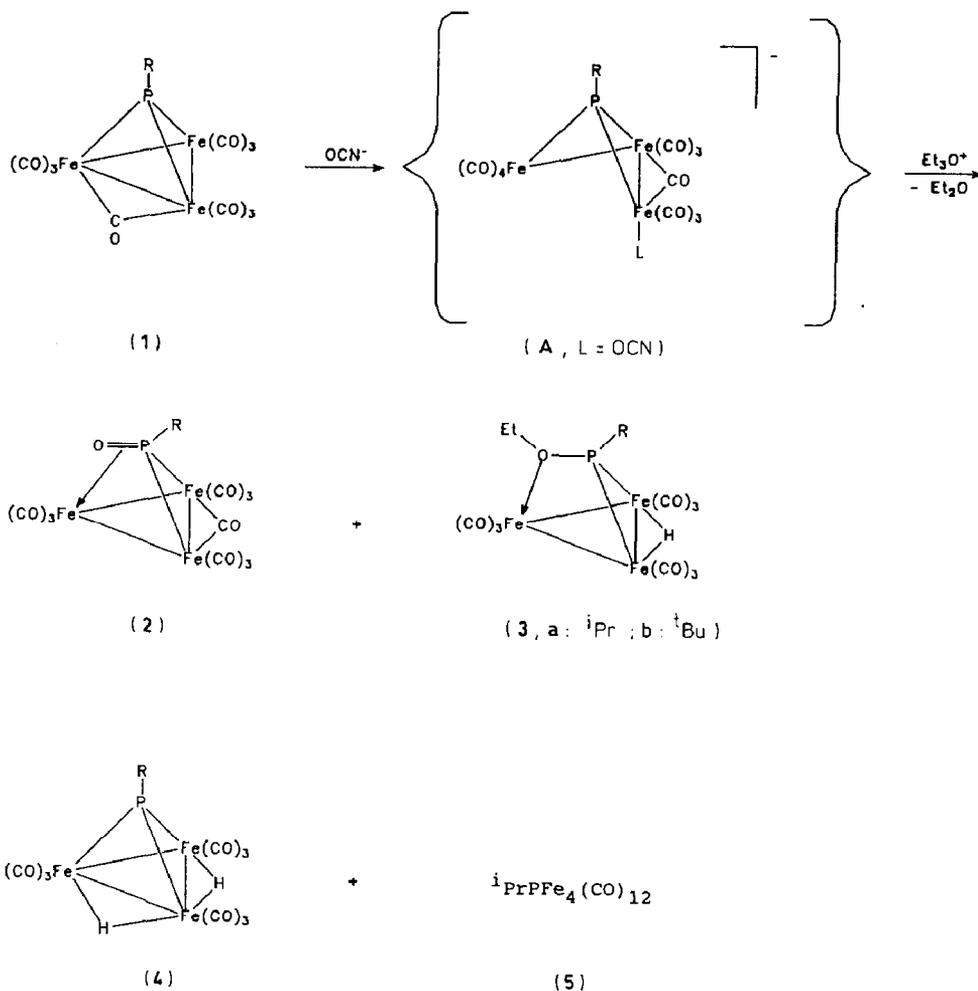
Chalkogenocyanate XCN^- ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) reagieren mit Carbonylisenclustern unter Bildung anionischer Addukte, aus denen sich mit Triethyloxoniumsalzen das Cyanofragment als Ethylnitril abspalten lässt [1]. Mit dieser Reaktionsfolge konnte eine selektive Strategie zur Einführung von $(\mu_3\text{-X})$ -Bausteinen in Cluster entwickelt werden [1].



Wir berichten hier über Ergebnisse, die wir beim Versuch der Übertragung dieser Reaktionssequenz auf OCN^- als Chalkogenocyanat erhalten haben.

Synthese der Verbindungen 2–5

Die Verbindungen **1** reagieren in THF mit KOCN zu anionischen Addukten. Die Struktur dieser Addukte **A** ist ebenso wenig eindeutig belegt wie die der entsprechenden Addukte, welche bei der Umsetzung von **1** mit den schwereren Chalkogenocyanaten XCN^- ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) entstehen [1]. Die IR-spektroskopischen Daten deuten darauf hin, dass die primär gebildeten Addukte **A** für alle Chalkogenocyanate XCN^- ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) prinzipiell den gleichen Bau aufweisen. Die Annahme, dass die Umsetzung von **1** mit Chalkogenocyanaten zu kantengeöffneten Addukten der Form **A** führt, stützt sich auf die gesicherte Beobachtung, dass **1** Nukleophile unter Kantenöffnung aufnimmt [2]. Die $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren der Addukte **A** stützen diese Annahme im Vergleich mit dem $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster von Verbindungen, für die der Bau entsprechend **A** gesichert ist [1]. Die Reaktion von **1** mit OCN^- zu den anionischen Addukten **A** wird durch Bestrahlung beschleunigt. Dies entspricht der allgemeinen Beobachtung, dass die Kantenöffnung in $(\mu_3\text{-RP})$ -verbrückten dreikernigen Clustern, die jeweils auch thermisch verläuft, photochemisch beschleunigt werden kann [3] und ist damit eine weitere Stütze für die für **A** angenommene Konstitution. Als weiteres qualitatives Kriterium für die Festlegung des Bau's von **A** kann die rote Farbe der Addukte **A** gesehen werden, die der Farbe eindeutig charakterisierter Cluster vom Typ **A** entspricht.



Die Umsetzung der anionischen Zwischenprodukte A mit Triethylxoniumtetrafluorborat führt zu den Clustern 2–5.

Ein (μ_3 -O)-verbrückter Cluster vom Typ B, der dem Reaktionsergebnis analoger Umsetzungen von 1 mit den schwereren Chalkogenocyanaten entspräche (s.o.), wird nicht erhalten. Unter den Produkten 2–5 ist bei den eingesetzten Reaktionsbedingungen 3 das Hauptprodukt; die Ausbeute an 3a beträgt 54%. Das hauptsächlich anfallende Nebenprodukt ist in jedem Fall 4. Die Cluster 2 werden nur in Ausbeuten von wenigen Prozent erhalten. Von 5 sind nur für $\text{R} = i\text{Pr}$ ausreichende Mengen zu gewinnen.

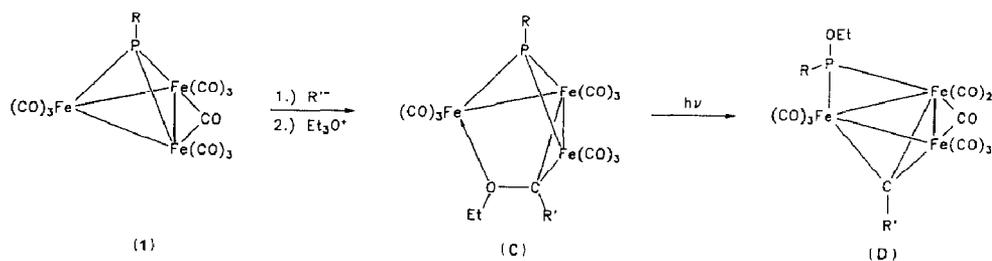
Mögliche Reaktionswege

Von den oben beschriebenen Resultaten ist ein Ergebnis vor allem bemerkenswert: Die Reaktionsfolge 1.) OCN^- , 2.) Et_3O^+ führt zum Einbau von Sauerstoff in den Cluster; die Aufnahme des OCN^- -Stickstoffs, die dem üblichen Reaktionsmuster entspräche, wird nicht beobachtet.

Im Bereich der Carbonylmetallkomplexe sind viele Verbindungen mit Isocyanatliganden bekannt. Üblicherweise erfolgt die Synthese des Isocyanatliganden

dabei nach einem von Beck aufgefundenen Reaktionsprinzip [4], nach dem metallgebundene Carbonylgruppen mit Azidionen zu N-koordiniertem Isocyanat reagieren [5*]. Dieses Reaktionsprinzip ist auch in der Clusterchemie belegt [6]. Die Koordination des NCO-Liganden erfolgt in den bisher belegten Beispielen ausschliesslich über den Stickstoff, wobei terminale, μ_2 - und μ_4 -verbrückende NCO-Liganden bekannt sind [6]. Die vielfältigen Umwandlungen, denen Ruthenium- und Osmiumcarbonylcluster mit NCO-Liganden zugänglich sind, wurden von Gladfelter et al. untersucht [6]. Die ausnahmslos beobachtete Bindung von NCO-Liganden über den Stickstoff und die beobachtete Umwandbarkeit von μ -NCO in μ -N [6c] machen es wenig wahrscheinlich, dass die Bildung von **2** und **3** aus **1** über N-koordinierte Isocyanatliganden zu erklären wäre. Ganz auszuschliessen ist diese Möglichkeit nicht, da nach unserer Kenntnis bisher das notwendige Konkurrenzexperiment – die Umsetzung eines eindeutig N-koordinierten Isocyanatliganden mit Alkylierungsmitteln – nicht durchgeführt worden ist.

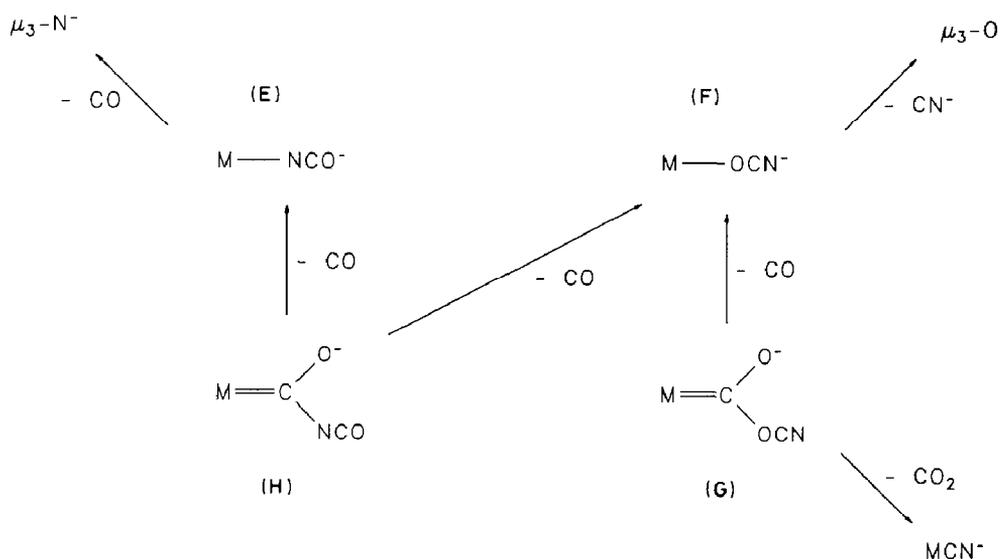
Die Bildung von **2** und **3** wird am einfachsten verständlich, wenn man die Bildung eines O-koordinierten Cyanatkomplexes als reaktive Zwischenstufe annimmt, da dann als Produkt der Reaktion mit Et_3O^+ unter Abspaltung von EtNC oder EtCN eine dem Bau von **B** (s.o.) entsprechende (μ_3 -O)-verbrückte Spezies entstehen könnte. Die Wanderung des Brückensauerstoffs an den Phosphor würde die Bildung von **2** erklären; die O-Alkylierung von **2** würde das Entstehen von **3** verständlich machen. Die Wanderung von Sauerstoff aus einer Ligandfunktion an den Brückenphosphor ist für Carbenkomplexderivate von **1** (**C**) bekannt, die sich dabei in Carbinkomplexe **D** umwandeln [7].



Nicht notwendig muss angenommen werden, dass das OCN^- -Nukleophil den Cluster **1** nur am Metall angreifen kann. Die Umsetzung von **1** mit EtO^- führt bei nachfolgender Aufarbeitung mit Et_3O^+ zu einem Carben derivat von **1**, das einen $\text{C}(\text{OEt})_2$ -Carbenliganden trägt [7]. Sauerstoffnukleophile vermögen also auch clusterständige CO-Gruppen anzugreifen. Als Reaktionstyp ist dies in Form der Hieber'schen Basenreaktion von Carbonylmetallkomplexen seit langem bekannt [8]. Wenn man schliesslich auch den Angriff von OCN^- als N-Nukleophil an eine koordinierte CO-Gruppe in Betracht zieht, resultieren insgesamt die Möglichkeiten **E** bis **H** für die Anlagerung der OCN^- -Gruppe an den Cluster **1**.

Die Möglichkeit **E** – mit N-koordiniertem Isocyanat – lässt als Reaktionsprodukte Nitrid- oder Nitrenkomplexe erwarten [6c] und scheidet damit als produktives Intermediat aus. Die primäre Bildung von **G** würde Nitril- bzw. Isonitrilkomplexe als Produkte erwarten lassen. Im Vergleich mit der Umwandlung von **C** in **D** ist

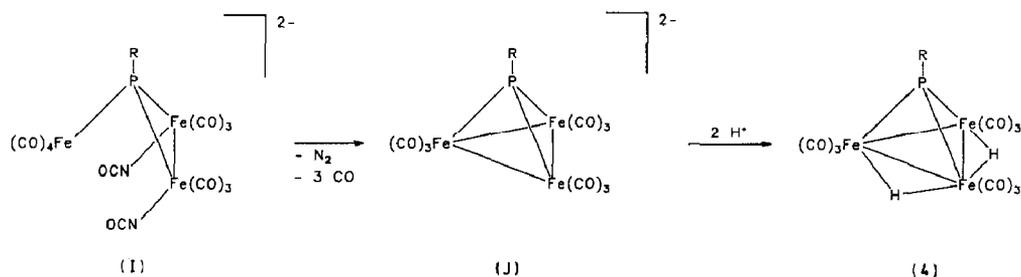
* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 1. Vier mögliche Angriffsarten von OCN^- an die Cluster **1** (die Metallatome sind in den Formeln durch M symbolisiert, wobei zwischen terminaler und verbrückender Stellung der Liganden im Schema nicht unterschieden wird).

allerdings eine Wanderung des OCN -Restes von **G** an den Brückenphosphor nicht auszuschliessen. Das Intermediat **H** könnte sich durch CO -Eliminierung sowohl in **E** als auch in **F** umwandeln. **H** würde eine Zwischenstufe bei der Substitution von CO durch NCO^- darstellen. Für $\text{CpFe}(\text{CO})_3^+$ ist andererseits bekannt [9], dass bei der Substitution von CO gegen NCO^- der CO -Baustein des NCO -Liganden nicht gegen metallständiges CO ausgetauscht wird. Das Intermediat, von dem aus die Bildung von **2** und **3** am ehesten verständlich wird, ist daher **F**. Es ist nicht notwendig, anzunehmen, dass die sauerstoffkoordinierte Cyanatbindungsform **F** im Primäraddukt ausschliesslich vorliegt; es genügt, anzunehmen, dass diese Form energetisch erreichbar ist und bei der Alkylierung bevorzugt reagiert. Es ist auch nicht auszuschliessen, dass OCN^- an dem Brückenphosphor von **1** unmittelbar angreift. Die Übertragung des NCO -Sauerstoffs auf den Phosphor über ein cyclisches Intermediat (FeNCOP) kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Die Bildung der Hydridcluster **4** ist dann einfach zu verstehen, wenn die Cluster **1** mit zwei OCN^- -Liganden zu einem Addukt der Form **I** reagieren (Schema 2). Die Öffnung von zwei Metall-Metall-Bindungen in **1** unter Addition von zwei



Schema 2. Möglicher Bildungsweg der Verbindungen **4**.

Donorliganden entsprechend **I** ist bekannt [2,3]. Die Eliminierung von N_2 und CO aus **I** würde die den Hydridclustern **4** zugrundeliegenden Dianionen (**J**) [10] ergeben, die sehr leicht protoniert werden (Schema 2). Eine solche Reaktionsfolge stellte bezüglich der Bildung von N_2 im weiteren Sinne eine Umkehrreaktion zu der von Vahrenkamp et al. [11] beobachteten Spaltung von N–N Bindungen an dreikernigen Eisencarbonylclustern dar. Ein Beleg für Zwischenstufen wie **I**, der durch sorgfältige Analytik und Markierungsexperimente erbracht werden könnte, fehlt bisher. Bei der Umsetzung von **1** mit SCN^- [1] entstehen die Nebenprodukte **4** nicht: SCN^- ist sicher S-koordiniert, sodass der für **I** vermutete Reaktionsweg nicht offen steht. Auch die Thermodynamik (Eliminierung von CS anstatt CO) wäre ungünstig.

Die Bildung des vierkernigen Komplexes **5** zeigt, dass zum Teil Fragmentierung der Zwischenstufen eintreten kann.

Strukturanalyse der Verbindungen **2**

Die Struktur der Nebenprodukte **2** wurde durch Röntgenstrukturanalyse von **2a** und **2b** [12*] gesichert (Fig. 1, Tab. 1). Von der Struktur der Ausgangsverbindung **1** [2] leitet sich der Bau von **2** dadurch ab, dass eine Phosphor–Eisen-Bindung (P(1), Fe(2)) durch die Koordination einer PO-Einheit an dieses Eisen ersetzt ist (Fig. 1).

Anders beschrieben sind die Verbindungen **2** $Fe_3(CO)_{10}$ -stabilisierte Phosphinidenoxyde. Der RPO-Baustein wirkt als Vierelektronendonator, in dem sowohl das freie Elektronenpaar am Phosphor als auch die P=O-Doppelbindung koordiniert sind. Die Verbindungen sind idealisiert spiegelsymmetrisch gebaut: Die Ligandbausteine C(1), P(1) und O(1) liegen in der idealisierten Spiegelebene des $Fe_3(CO)_{10}$ -Fragments. Während die Komplexchemie der isoelektronischen Iminophosphane RPNR' im Detail untersucht ist [13], ist der RPO-Ligand unseres Wissens nur in $(CO)_5Cr(\eta^1\text{-PrNPO})$ als η^1 -phosphorkoordinierter Ligand von Niecke et al. beschrieben worden [14]. Die in **2** gefundene η^2 -Koordination scheint dagegen für RPO unbekannt; für RPNR' ist sie in verschiedenen Bindungsformen belegt [13] und auch für das isoelektronische RPCH₂ ist sie dokumentiert [10]. Die Strukturparameter der Verbindungen **2a**, **b** sind einander in allen vergleichbaren Details sehr ähnlich. Die Koordination der P=O-Doppelbindung ist sehr unsymmetrisch. Der Sauerstoffterminus ist nur an Fe(2) koordiniert; das Phosphorende knüpft kurze Kontakte zu den beiden Eisenatomen Fe(1) und Fe(3). Der Abstand P(1)–Fe(2) ist deutlich länger (ca. 253 pm; s. Tab. 1) als ein üblicher P–Fe-Bindungsabstand.

Damit wird eine weitere Beschreibungsmöglichkeit für die Bindung in **2** nahegelegt: Das Fragment Fe(1)Fe(3)(R)P lässt sich als metallsubstituiertes Phosphinfragment auffassen, das, zusammen mit dem phosphorständigen Sauerstoff eine ylidische Phosphoniumoxydeinheit aufbaut. Entsprechend dieser ylidischen Formulierung ist das Donorende der RPO-Brücke der Sauerstoff, der folglich einen kurzen Kontakt mit Fe(2) eingeht. Der Phosphor selbst erscheint bei dieser Formulierung als abgesättigt, sodass der lange Abstand P(1)–Fe(2) in diesem Bild erwartet wird. Die PO-Bindung in **2** ist deutlich länger als die entsprechende Bindung in nicht koordinierten Phosphinoxiden, für die Abstandswerte um 145 pm typisch erscheinen [15]. Diese Beobachtung lässt sich im Bild einer an Fe(2) koordinierten Doppelbindung zwanglos deuten. Qualitativ ähnliche Beobachtungen und dementsprechend analoge Interpretationen waren schon früher für Komplexe des Typs $Fe_3(CO)_{10}(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RPCH}_2)$ gemacht worden [10]. Schema 3 stellt die Strukturen dieser isoelektronischen Verbindungen nebeneinander.

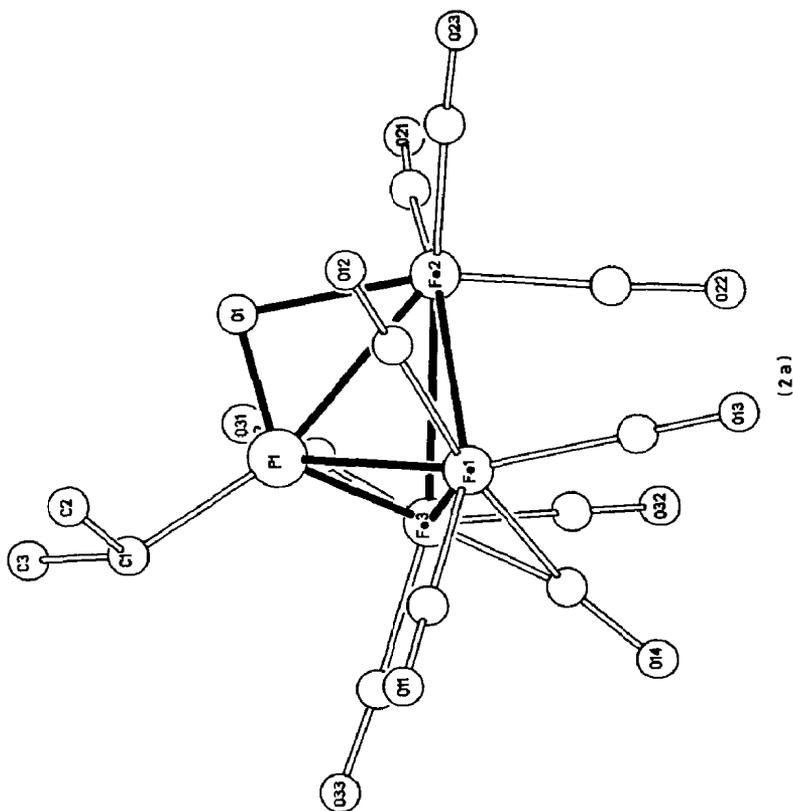
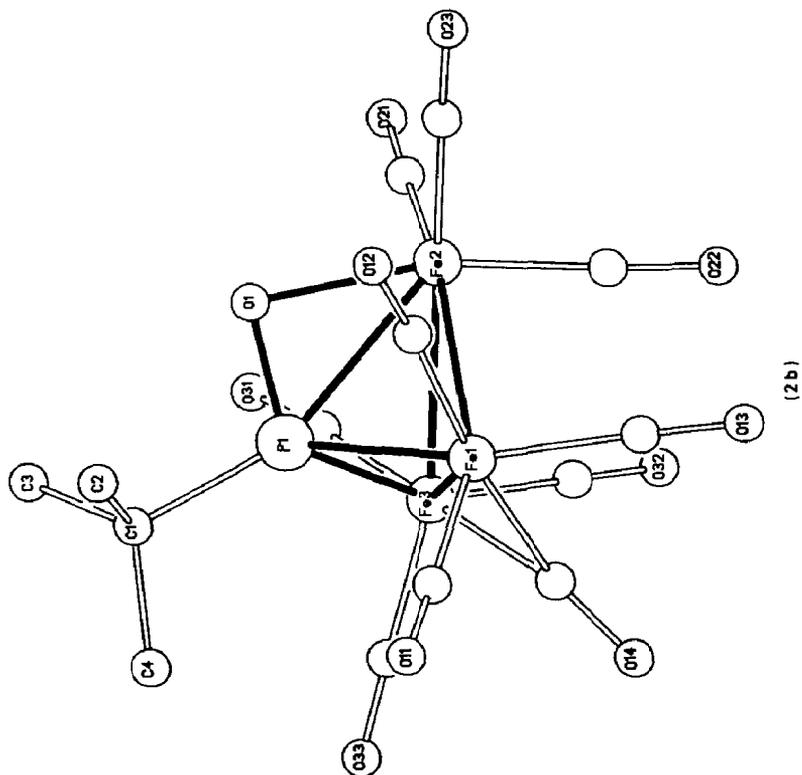


Fig. 1. Struktur der Verbindungen 2 [12*].

Tabelle 1

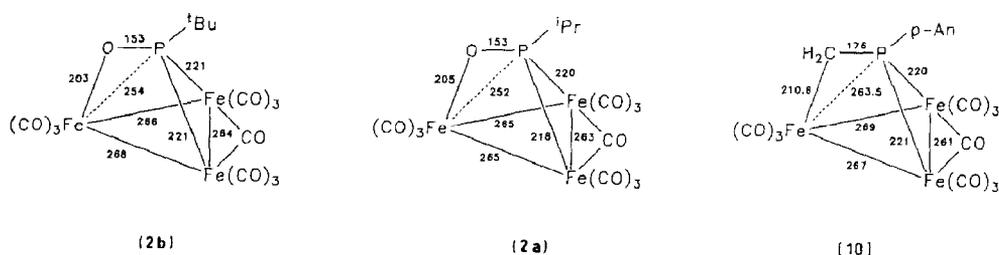
Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Verbindungen **2**

	2a	2b
Fe(1)–Fe(2)	264.6(3)	266.0(2)
Fe(1)–Fe(3)	262.9(3)	263.7(2)
Fe(2)–Fe(3)	264.8(3)	267.7(2)
P(1)–Fe(1)	219.5(3)	221.3(2)
P(1)–Fe(2)	251.5(4)	254.0(2)
P(1)–Fe(3)	218.0(4)	220.9(2)
P(1)–O(1)	152.8(6)	153.2(4)
Fe(2)–O(1)	205.1(7)	202.6(5)
P(1)–C(1)	184(1)	186.0(7)
Fe(1)–C(14)	199(1)	199.6(7)
Fe(3)–C(14)	199(1)	203.1(7)
Fe–C _{CO} ^b	180.3	181.1
Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	59.5(1)	59.2(1)
Fe(2)–Fe(3)–Fe(1)	60.2(1)	60.1(1)
Fe(3)–Fe(1)–Fe(2)	60.3(1)	60.7(1)
Fe(1)–P(1)–C(1)	122.7(4)	125.5(2)
Fe(2)–P(1)–C(1)	164.6(3)	159.8(2)
Fe(3)–P(1)–C(1)	123.6(4)	127.8(2)
Fe(2)–P(1)–O(1)	54.6(3)	52.9(2)
P(1)–O(1)–Fe(2)	88.0(3)	90.0(2)
O(1)–Fe(2)–P(1)	37.4(2)	37.1(1)
Fe(1)–P(1)–Fe(2)	68.0(1)	67.7(1)
Fe(1)–P(1)–Fe(3)	73.9(1)	73.2(1)
Fe(2)–P(1)–Fe(3)	68.3(1)	68.2(1)
Fe(1)–P(1)–O(1)	110.7(3)	109.5(2)
Fe(2)–P(1)–O(1)	54.6(3)	52.9(2)
Fe(3)–P(1)–O(1)	111.6(3)	110.2(2)
Fe(1)–C(14)–O(14)	139.6(9)	140.1(6)
Fe(3)–C(14)–O(14)	137.7(9)	138.1(6)
Fe(1)–C(14)–Fe(3)	82.7(3)	81.8(3)
C(1)–P(1)–O(1)–Fe(2)	179.9	178.1
E(1)–E(2) ^a	104.5	104.7

^a E(1): Ebene durch Fe(1), Fe(2) und Fe(3); E(2): Ebene durch Fe(1), Fe(3) und P(1). ^b Gemittelter Bindungsabstand: Eisen–terminale CO-Gruppen.

Spektroskopie von **2**

Die Analogie in den Bindungsverhältnissen der RPCH₂-verbrückten Komplexe [10] und den PO-überbrückten Verbindungen **2** wird auch dadurch belegt, dass alle



Schema 3. Strukturvergleich der Komplexe Fe₃(CO)₁₀(μ₃-η²-RPX) (X = O: **2a**, **b**; X = CH₂: [10]).

Tabelle 2

Spektroskopische Daten der Verbindungen 2 und 3

Verb.	IR ^a	¹ H-NMR ^b	³¹ P(¹ H)-NMR ^b	¹³ C(¹ H)-NMR ^b	
2a	2089w, 2047vs, 2039s, 2016s, 2001sh, 1998w, 1969vw, 1863w	1.39(DD,6H)	³ J(PH) 20.0 Hz ³ J(HH) 7.0 Hz	319.3(S)	18.0(S) 51.4(D) ¹ J(PC) 11.5 Hz
		2.04(Q, 1H)	³ J(HH) 7.0 Hz		209.0(S)
		1,25(D,9H)	³ J(PH) 19.1 Hz	335.2(S)	
3a	2076m, 2036vs, 2016vs, 2003s, 2000sh, 1991w, 1980w, 1970m, 1958vw	-18.8(D,1H) 1.23(DD,6H)	² J(PH) 46.9 Hz ³ J(PH) 20.3 Hz ³ J(HH) 7.1 Hz	363.5(S)	13.4(S), 18.8(S), 40.6(S), 74.3(D) ² J(PC) 9 Hz, 210.0(S), 211.1(S), 211.5(S)
		1.26(T,3H)	³ J(HH) 7.1 Hz		
		2.74(S,1H)	³ J(HH) 7.1 Hz		
		3.57(DQu,2H)	³ J(PH) 3.5 Hz ³ J(HH) 7.1 Hz		
			² J(PH) 46.5 Hz ³ J(PH) 18.2 Hz ³ J(HH) 7.0 Hz	378.7(S)	13.4(S) 27.9(S) 48.7(S)
3b	2075m, 2035vs, 2015vs, 2001s, 1989w, 1979w, 1969m, 1958vw,	-18.9(D,1H) 1.30(D,9H) 1.30(T,3H) 3.80(DQu,2H)	² J(PH) 46.5 Hz ³ J(PH) 18.2 Hz ³ J(HH) 7.0 Hz ³ J(PH) 2.6 Hz ³ J(HH) 7.0 Hz	378.7(S)	13.4(S) 27.9(S) 48.7(S) 77.4(D) ² J(PC) 9 Hz 212(br)

^a In n-Pentan. ^b In CDCl₃.

diese Fe₃(CO)₁₀-Derivate eine für Cluster mit dieser trimetallischen Einheit ungewöhnliche Farbe aufweisen: Die Verbindungen **2** sind blau, ihre CH₂-Analoge sind blau bis blaugrün gefärbt.

Wie auf der Basis der in Schema 3 gezeigten Ähnlichkeit der Strukturen von **2** und Fe₃(CO)₁₀(μ₃-η²-RPCH₂) zu erwarten, sind die ν(CO)-Bandenmuster beider Verbindungsreihen ([10], Tab. 2) einander sehr ähnlich. Die ³¹P-Resonanzen der Verbindungen **2** liegen gegenüber denjenigen ihrer CH₂-Analoge [10] paramagnetisch verschoben (Tab. 2). Die Verschiebung entspricht dem Ersatz der CH₂-Gruppe durch den elektronegativeren Sauerstoff. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man die Signale für die phosphorständigen Substituenten (Tab. 2).

Strukturanalyse der Verbindungen 3

Der Bau der Verbindung **3a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse [12*] bestimmt (Fig. 2, Tab. 3). Die Struktur lässt sich von der von **2a** dadurch ableiten, dass der phosphorständige Sauerstoff von **2a** in **3a** ethyliert ist, der Elektronenhaushalt wird insgesamt dadurch ausgeglichen, dass **3a** anstelle des μ₂-CO-Liganden von **2a** eine μ₂-H-Gruppe aufweist. Das Strukturfragment Fe₃(CO)₉(μ₂-H)C(1)P(1)O(1) ist nahezu ideal spiegelsymmetrisch gebaut (Fig. 2). Diese idealisierte Symmetrie wird durch die sauerstoffständige Ethylgruppe gestört (C(1)-P(1)-O(1)-C(4) - 51.3°). Diese Koordination der OEt-Gruppe entspricht der, die man für einen sp³-hybridisierten Sauerstoff erwarten würde. Entsprechend ist auch der Abstand P(1)-O(1) mit ca. 167 ppm (Tab. 3) um etwa 14 pm länger als der PO-Abstand in **2** (Tab. 1). Die Eisen-Eisen-Abstände in **3a** sind systematisch

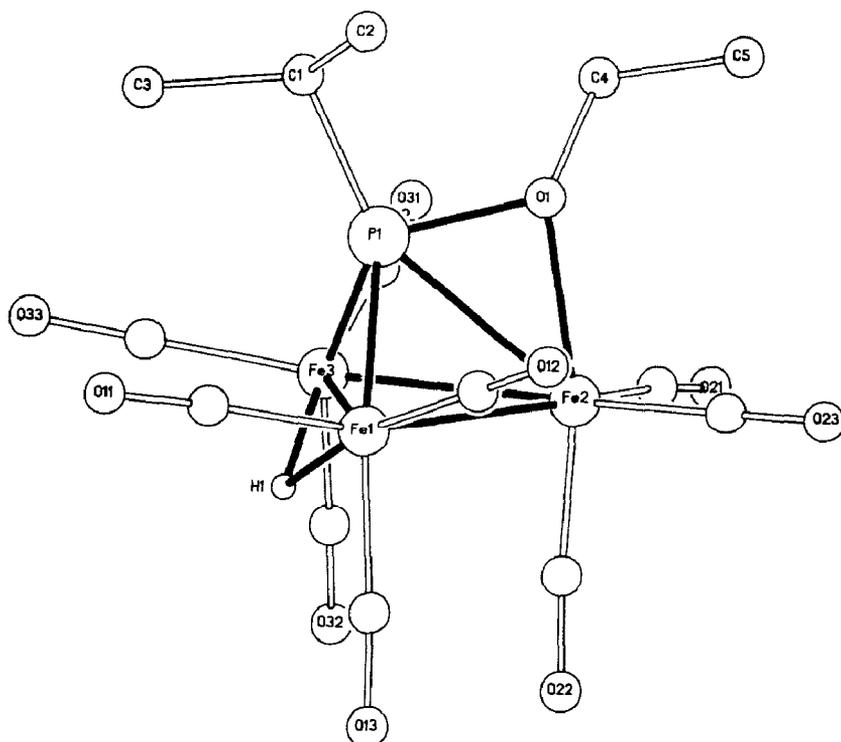


Fig. 2. Struktur der Verbindung **3a** [12*].

verschieden: Die H-überbrückte Bindung Fe(1)–Fe(3) ist signifikant länger als die anderen beiden Eisen–Eisen-Abstände (Tab. 3). In den Komplexen **2** ist dagegen die CO-überbrückte Bindung Fe(1)–Fe(3) jeweils deutlich kürzer als die beiden anderen Eisen–Eisen-Kontakte (Tab. 1). Bei den Clustern, die sich von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-RP})$ formal ableiten, ist diese Abstandsabfolge eine genereller Befund: μ_2 -H-verbrückte Eisen–Eisen-Kontakte sind länger als nicht verbrückte oder μ_2 -CO-verbrückte Verbindungen [2,10].

Die Festkörperstruktur von **3a** ist auch insofern interessant, als die asymmetrische Einheit der triklinen Elementarzelle drei kristallographisch unabhängige Moleküle **3a** enthält. Trotz der unterschiedlichen Nachbarschaftsbeziehungen dieser Moleküle im Kristall stimmen analoge quantitative Werte für die drei voneinander kristallographisch unabhängigen Moleküle sehr gut überein.

Dies zeigt, dass die inneren Potentiale im Cluster **3a** wesentlich steifer sind als die den Gitterkräften entsprechenden äusseren Potentiale. Für die Cluster **2** ist diese Aussage ebenfalls gerechtfertigt, da die Strukturen von **2a** und **2b** in den vergleichbaren Details sehr gut übereinstimmen (Schema 3).

Spektroskopie von **3**

Die Verbindungen **3** sind im weiteren Sinne Analoga zu den Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-RP-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$, in denen zwei Kohlenstoffzentren des phosphorständigen Anisylrestes die Donorrolle der in **3** koordinierten OEt-Gruppe übernehmen. Die $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren belegen diese Analogie zusätzlich. Die Komplexe mit dem η^3 -koordinierten RP-Anisyl-Liganden [10] zeigen das gleiche Banden-

Tabelle 3

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) der Verbindung 3a

Molekül ^a	I	II	III
Fe(1)–Fe(2)	263.3(2)	263.5(2)	263.8(2)
Fe(1)–Fe(3)	269.7(2)	269.2(2)	268.8(2)
Fe(2)–Fe(3)	265.8(2)	265.2(2)	264.5(2)
P(1)–Fe(1)	215.2(2)	215.4(2)	215.1(2)
P(1)–Fe(2)	257.3(2)	257.5(2)	257.1(2)
P(1)–Fe(3)	215.8(2)	216.2(2)	215.7(2)
P(1)–O(1)	166.5(4)	166.8(3)	166.7(3)
Fe(2)–O(1)	207.7(3)	209.1(3)	208.4(4)
C(4)–O(1)	146.1(7)	146.3(7)	144.0(7)
P(1)–C(1)	180.4(5)	184.1(5)	183.7(6)
Fe(1)–H(1)	172(5)	170(5)	173(5)
Fe(3)–H(1)	165(5)	162(5)	163(5)
Fe–C _{CO} ^b	177.2	178.0	177.7
Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	61.3(1)	61.2(1)	61.2(1)
Fe(2)–Fe(3)–Fe(1)	58.9(1)	59.1(1)	59.3(1)
Fe(3)–Fe(1)–Fe(2)	59.8(1)	59.7(1)	59.5(1)
Fe(1)–P(1)–Fe(3)	126.6(2)	124.8(2)	127.8(2)
Fe(2)–P(1)–C(1)	156.1(2)	156.1(2)	156.5(2)
Fe(3)–P(1)–C(1)	130.7(2)	132.4(2)	129.5(2)
Fe(1)–P(1)–Fe(2)	67.0(1)	67.0(1)	67.2(1)
Fe(1)–P(1)–Fe(3)	77.5(1)	77.2(1)	77.2(1)
Fe(2)–P(1)–Fe(3)	67.7(1)	67.4(1)	67.4(1)
P(1)–O(1)–Fe(2)	86.1(2)	85.7(2)	85.7(2)
P(1)–O(1)–C(4)	124.8(3)	123.1(3)	125.3(3)
Fe(2)–O(1)–C(4)	125.0(3)	124.3(3)	125.5(3)
Fe(1)–H(1)–Fe(3)	106(3)	108(3)	107(3)
C(1)–P(1)–O(1)–C(4)	–51.3	–55.4	–48.1
C(1)–P(1)–O(1)–Fe(2)	177.9	176.0	179.5
E(1)–E(2) ^c	79.6	80.3	78.4

^a Die Angaben unter I, II, III beziehen sich auf die drei kristallographisch unabhängigen Moleküle 3a im Kristall. ^b Gemittelter Bindungsabstand: Eisen–terminale CO-Gruppen. ^c E(1): Ebene durch Fe(1), Fe(2) und Fe(3); E(2): Ebene durch Fe(1), Fe(3) und P(1).

muster wie die Verbindungen 3. Auch die Bandenlage stimmt hier innerhalb weniger cm^{-1} überein ([10], Tab. 2). Der kräftig orangeroten Farbe der Verbindungen 3 entspricht die rote bis dunkelrote Farbe der Komplexe $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-RP-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)$. Die chemische Verschiebung der ^{31}P -Resonanz dieser Verbindungen liegt um 170 ppm [10]; in den Komplexen 3 findet man die entsprechenden Resonanzen um 360 ppm (Tab. 2); die Tieffeldverschiebung kann auch hier (s.o.) in erster Näherung auf den Einfluss des elektronegativeren Sauerstoffs substituenten in 3 zurückgeführt werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum findet man das Signal des brückenständigen Wasserstoffs um -19 ppm mit einer $^2J(\text{PH})$ -Kopplungskonstante um 45 Hz (Tab. 2). Auch dies entspricht den Befunden an strukturverwandten Komplexen [10]. Für die organischen Substituenten an Phosphor und Sauerstoff von 3 beobachtet man sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum die erwarteten Signalgruppen (Tab. 2). Die Carbonylgruppen von 3 sind bei einer statischen Struktur sicher nicht äquivalent. Bei 293 K findet man im ^{13}C -Resonanzbereich der Carbonylgruppen um

210 ppm ein breites Absorptionmuster, das darauf hindeutet, dass bei dieser Temperatur dynamische Prozesse einzufrieren beginnen, welche die CO-Gruppen auf der NMR-Zeitskala äquivalent erscheinen lassen.

Die Verbindung 5

Die Zusammensetzung des Clusters **5**, ${}^1\text{PrPF}_4(\text{CO})_{12}$, ist durch Elementaranalyse und FD-Massenspektrum gesichert. Einen Hinweis auf den Bau von **5** gibt die Beobachtung, dass unter FD-Bedingungen im Massenspektrum von **5** neben einem intensiven Peak für das Molekülion auch ein Signal für 1^+ beobachtet wird. **5** zersetzt sich also offenbar sehr leicht unter Bildung von **1**, was eine strukturelle Verwandtschaft zwischen **5** und **1** nahelegt. Der Versuch, **5** aus **1** durch Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -liefernden Edukten ($\text{Fe}_2(\text{CO})_9$) aufzubauen, schlug fehl. Das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Reinsubstanz **5** zeigt zwei Signale; ebenso treten im ${}^1\text{H}$ - und im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5** für den phosphorständigen ${}^1\text{Pr}$ -Substituenten zwei deutlich getrennte Signalmuster auf. Es handelt sich nach diesen Befunden bei **5** um ein Gemisch von zwei Isomeren, deren Bau nur dann zu klären ist, wenn es gelingt, geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu züchten.

Schlussfolgerungen

Der Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-RP})$, **1**, lässt sich durch die Reaktionssequenz 1.) KOCN , 2.) Et_3O^+ in Verbindungen unwandeln, deren Konstitution nahelegt, dass unter diesen Bedingungen durch den OCN^- -Liganden Sauerstoff als Baustein in den Cluster eingebracht wird (**2**, **3**).

Dieses Ergebnis entspricht dem Einbau von S, Se und Te bei der Reaktion von **1** mit 1.) XCN^- ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) und 2.) Et_3O^+ , die zu $(\mu_3\text{-X})$ -verbrückten Derivaten von **1** führt [1]. Anstelle des in Analogie zu diesen Reaktionen erwarteten $(\mu_3\text{-O})$ -verbrückten Derivates von **1** bilden sich mit $\text{OCN}^-/\text{Et}_3\text{O}^+$ jedoch Cluster (**2**, **3**), in denen der Sauerstoff an den Phosphor gebunden ist.

Die Komplexe **2** sind die ersten Verbindungen mit $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RPO}$ -Liganden. Entsprechend sind die Verbindungen **3** die ersten Komplexe mit $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RPOEt}$ -Bausteinen.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie eingesetzte Kieselgel (70–230 mesh) wurde fünf Tage bei 10^{-2} mbar bei Raumtemperatur entgast und anschliessend mit Stickstoff beladen. Die Chromatographiesäulen haben einen Innendurchmesser von 2 cm. Die Eduktkomplexe wurden nach Literaturmethoden hergestellt [16]. Das zur Synthese eingesetzte KOCN ist im Handel erhältlich. IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G; CaF_2 -Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 120°C . NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ${}^1\text{H}$: TMS intern; ${}^{31}\text{P}$: $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\delta = 139$; ${}^{13}\text{C}$: CDCl_3 , $\delta = 77$). CHN-Analysen: Carlo Erba- bzw. Heraeus-CHN-Automat. Bestrahlung: Quarzlampe, Hanau, TQ 150.

Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit; NMR: S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Qu = Quartett, DD = Dublett von Dublett, DQu = Dublett von Quartett, M = Multiplett, br = breit.

Et = Ethyl, An = Anisyl, ⁱPr = iso-Propyl, ^tBu = tertiär-Butyl.

Darstellung der Verbindungen 2–5

Zu 5 mmol (405 mg) KOCN werden 200 ml THF gegeben; diese Suspension behandelt man ca. 10 Min im Ultraschallbad. Anschliessend überführt man sie in eine Belichtungsapparatur, gibt 1 mmol **1** (**1a**: 522 mg, **1b**: 536 mg) dazu und bestrahlt (**1a**: 2.5 h, **1b**: 5 h) unter Durchleiten eines schwachem Stickstoffstroms. (Die Reaktion von **1** mit 1.) KOCN 2.) Et₃OBF₄ führt auch bei thermischer Reaktionsführung (20 °C) zu den gleichen Produkten; die Reaktionszeit bei der Umsetzung von **1** mit KOCN beträgt dann ca. 10 h). Durch Dekantieren trennt man vom Bodensatz (KOCN) ab und entfernt die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum. Man nimmt die verbleibenden Rückstände in 200 ml CH₂Cl₂ auf und gibt 1,1 mmol (209 mg) Et₃OBF₄ hinzu. Nach 10 Min ist die Alkylierung beendet; ca. 5 g silanisierter Kieselgel werden hinzugegeben. Wiederum kondensiert man die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum ab und überführt das auf diese Weise beladene Trägermaterial auf eine Kieselgelsäule (–20 °C, 40 cm Länge). Mit n-Pentan als Laufmittel eluiert man eine rote Zone, die die unpolaren Cluster **4** ([H₂Fe₃(CO)₉(μ₃-RP)] enthält. Die zweite Zone ist braun; für R = ⁱPr enthält sie die Verbindung **5** in 8% Ausbeute (Für R = ^tBu kann man lediglich den Cluster Fe₃(CO)₁₀(μ₃-RP), **1b**, isolieren). Durch Erhöhung der Polarität des Laufmittels auf n-Pentan/CH₂Cl₂ 25/1 lässt sich eine weitere orangerote Zone eluieren, die die Verbindungen **3** enthält (Ausbeute: **3a**: 54%, **3b**: 46%). Erhöht man die Polarität auf n-Pentan/CH₂Cl₂ 1/1, lässt sich eine kurze blaue Zone eluieren. Sie enthält die Verbindungen **2** (Ausbeute: **2a**: 2%, **2b**: 1%). Durch Umkristallisieren aus n-Pentan bei –30 °C lassen sich die Produkte analysenrein gewinnen (Tab. 4). Massenspektren, FD, [m/e (Intensität in %)]: **2a**: M⁺: 538(100), **2b**: M⁺: 552(100), **3a**: M⁺: 540(100), **3b**: M⁺: 554(100), **5**: M⁺: 634(100), Fe₃(CO)₁₀(μ₃-ⁱPrP): 522(10)

Tabelle 4

Charakterisierung der Verbindungen 2, 3 und 5

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analyse (Gef. (ber.)(%))			Smp. ^a
			C	H	P	
2a	C ₁₃ H ₇ Fe ₃ O ₁₁ P	537.70	30.29 (29.04)	1.48 (1.31)	5.82 (5.76)	110
2b	C ₁₄ H ₉ Fe ₃ O ₁₁ P	551.73	– (30.48)	– (1.64)	– (5.61)	100
3a	C ₁₄ H ₁₃ Fe ₃ O ₁₀ P	539.76	31.27 (31.15)	2.55 (2.43)	5.57 (5.74)	168
3b	C ₁₅ H ₁₅ Fe ₃ O ₁₀ P	553.79	32.61 (32.53)	2.81 (2.73)	5.50 (5.59)	185
5	C ₁₅ H ₇ Fe ₄ O ₁₂ P	633.57	28.16 (28.44)	1.25 (1.25)	4.66 (4.89)	100

^a In °C; unkorrigierter Wert, Zersetzung.

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, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 25.
 - 2 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril, M. Wasiucioneck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91.
 - 3 J. Schneider, G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917.
 - 4 W. Beck, H.S. Smedal, *Angew. Chem.*, 78 (1966) 267, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 253.
 - 5 Wir danken Herrn Prof. W. Beck für die Überlassung eines Manuskripts zu diesem Thema: W. Beck, in Vorbereitung.
 - 6 (a) D.E. Fjare, J.A. Jensen, W.L. Gladfelter, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1774. (b) J.L. Zuffa, W.L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 4669. (c) M.L. Blohm, W.L. Gladfelter, *Organometallics*, 4 (1985) 45.
 - 7 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 97.
 - 8 (a) W. Hieber, F. Leutert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 204 (1932) 145. (b) W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.*, 8 (1970) 1.
 - 9 L.M. Charley, R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 868.
 - 10 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, M. Wasiucioneck, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 225.
 - 11 E.J. Wucherer, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 353, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 355.
 - 12 **2a:** $C_{13}H_7Fe_3O_{11}P$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, a 910.5(7), b 946.2(8), c 1140.6(8) pm, α 97.22(6), β 97.81(6), γ 101.01(6)°, V 944(2)·10⁶ pm³, T 298 K, 2415 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.0^\circ < 2\theta < 52^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.1 < \dot{\omega} < 29.3$, $R_1 = 7.1\%$.
 - 2b:** $C_{14}H_9Fe_3O_{11}P$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, a 929.3(4), b 962.5(5), c 1172.0(5) pm, α 101.17(4), β 90.86(4), γ 104.53(4)°, V 993(8)·10⁶ pm³, T 298 K, 2934 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.0^\circ < 2\theta < 50^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.3 < \dot{\omega} < 29.3$, $R_1 = 5.1\%$.
 - 3a:** $C_{14}H_{13}Fe_3O_{10}P$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 6$, a 958.3(5), b 1785.8(8), c 1865.6(8) pm, α 96.13(3), β 100.52(3), γ 91.32(3)°, V 3118(2)·10⁶ pm³, T 298 K, 5066 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.0^\circ < 2\theta < 40^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$, $R_1 = 3.3\%$.
- Messung auf Siemens (Nicolet/Syntex) P3-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL (s.u.). Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54196, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- SHELXTL PLUS: G. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Göttingen, 1988.
- 13 O.J. Scherer, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 905, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 924.
 - 14 E. Niecke, M. Engelmann, H. Zorn, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 738, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 710.
 - 15 *Structural Inorganic Chemistry*, A.F. Wells, Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 845 ff.
 - 16 H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.