

*Journal of Organometallic Chemistry*, 419 (1991) 43–55  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22045

## Öffnung von Clustergerüsten: Erhöhung der Gerüstelektronenzahl von Clustern durch Aminosubstituenten

B. Eber, G. Huttner <sup>\*</sup>, Chr. Emmerich

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

J.C. Daran, B. Heim und Y. Jeannin

*Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, U.R.A. 419, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris Cedex 05 (France)*

(Eingegangen den 21. Mai 1991)

### Abstract

The two isostructural compounds  $RPF_3(CO)_9(R'CCN(Et)_2)$ , **2** and **3**, as well as compound **4**,  $RPF_3(CO)_{10}(R'CCN(Et)_2)$ , are obtained by reaction of  $(\mu_3-RP)Fe_3(CO)_{10}$ , **1**, with aminoalkynes. The  $N(Et)_2$ -substituents donate their lone pair of electrons into the cluster framework of **2–4**. The observed cluster geometry of **2–4** reflects this increased number of skeletal electrons.

The structures of **2a**, **3a** and **4b** have been determined by X-ray diffraction studies. All compounds have been characterised by the usual spectroscopic and analytical methods.

### Zusammenfassung

Durch Reaktion der Cluster  $(\mu_3-RP)Fe_3(CO)_{10}$ , **1**, mit Aminoalkinen erhält man die zwei strukturisomeren Cluster  $RPF_3(CO)_9(R'CCN(Et)_2)$ , **2** und **3**, sowie die Cluster  $RPF_3(CO)_{10}(R'CCN(Et)_2)$ , **4**. Die  $N(Et)_2$ -Substituenten übertragen ihre freien Elektronenpaare auf das Clustergerüst von **2–4**. Die für **2–4** gefundenen Gerüststrukturen entsprechen dieser so erhöhten effektiven Gerüstelektronenzahl.

Von den Verbindungen **2a**, **3a** und **4b** wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Alle neu synthetisierten Verbindungen wurden mit den gängigen spektroskopischen und analytischen Methoden charakterisiert.

### Einleitung

Die Struktur von Clustergerüsten läßt sich nach den von Wade [1] und Mingos [2] formulierten Regeln direkt aus dem Elektronenhaushalt von Clustern ableiten. Diese Regeln gehen davon aus, daß jeder Baustein eines Clustergerüsts eine genau definierte Anzahl von Elektronen dem Gesamtelektronenhaushalt des Clusters zur Verfügung stellt.

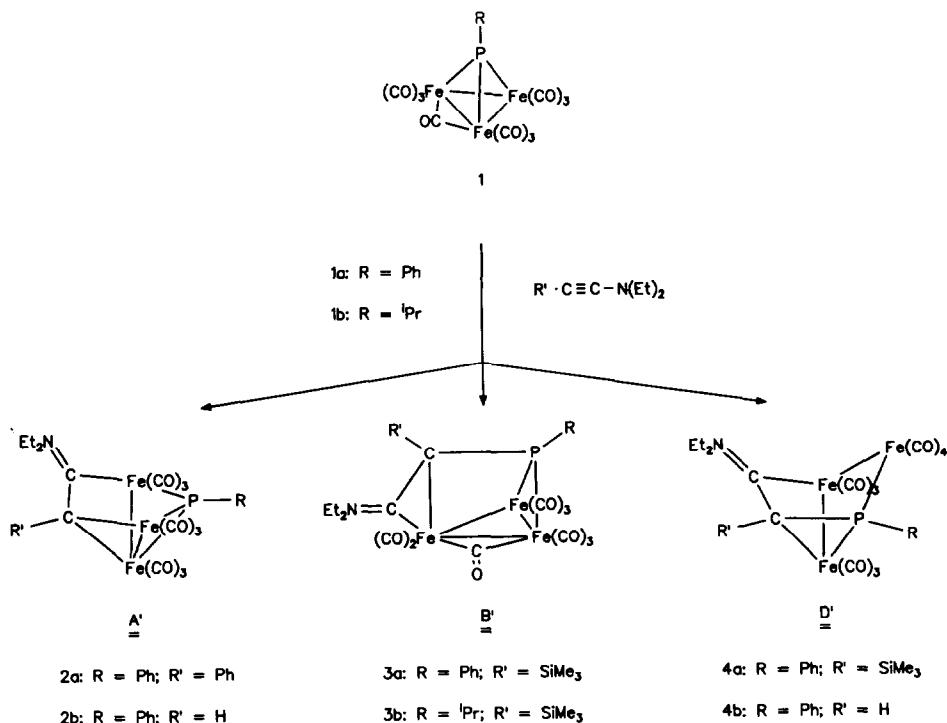


## Ergebnisse

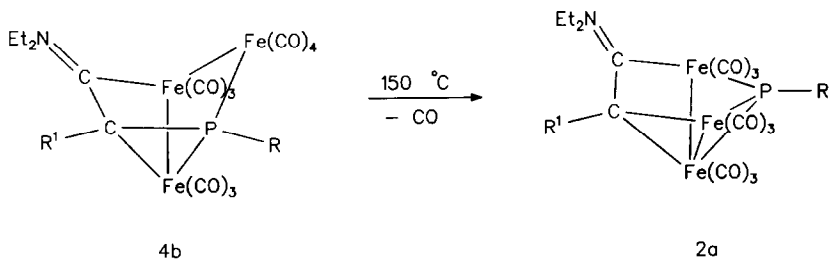
Unsere früheren Arbeiten zum Koordinationsverhalten von Aminoalkinen gegenüber Carbonylisenverbindungen [11–14], wie auch andere Arbeiten, die über Umsetzungen von schwefelverbrückten Ruthenium- und Osmiumclustern mit Aminoalkinen berichten [15,16], haben übereinstimmend gezeigt, daß die Komplexchemie der Aminoalkine von derjenigen alkyl- und arylsubstituierter Alkine abweicht. Die Ursache für dieses abweichende Verhalten der Aminoalkine liegt im Vorhandensein eines freien Elektronenpaares am Stickstoffatom des Amino-substituenten, wodurch dieser zur Ausbildung konjugierter Systeme befähigt wird.

Bei den Verbindungen des Typs **A'**, **B'** und **D'** (**2**, **3**, **4**; siehe Schema 2) führt dies dazu, daß die aminsubstituierten Kohlenstoffzentren jeweils eine Bindung weniger zum Clustergerüst aufweisen als ihre vergleichbaren Analoga in **A**, **B**, **D**.

Anders als bei der Synthese von **A–D**, bei der die Wahl der Reaktionsbedingungen (photochemische oder thermische Reaktionsführung) die Zusammensetzung der Produktgemische wesentlich beeinflusst [5–8], ist bei der Umsetzung von  $\text{RPF}_3(\text{CO})_{10}$ , **1**, mit Aminoalkinen des Typs  $\text{R}'\text{CCN}(\text{Et})_2$  die Wahl der Substituenten **R** und **R'** ein wesentlicher, die Produktbildung bestimmender Faktor. So erhält man beispielsweise bei der Umsetzung von  $\text{PhPF}_3(\text{CO})_{10}$ , **1a**, mit  $\text{PhCCN}(\text{Et})_2$  ausschließlich die Verbindung **2a** (Typ **A'**). Setzt man anstelle von  $\text{PhCCN}(\text{Et})_2$  unter ansonsten analogen Bedingungen  $\text{Me}_3\text{SiCCN}(\text{Et})_2$  als Aminoalkin ein, erhält man ein Gemisch der Verbindungen **3a** und **4a** (Typ **B'** und **D'**).



Schema 2. Übersicht über Verbindungen **1** und **2–4** (Typ **A'**, **B'**, **D'**).



Schema 3. Umwandlung von **D'** in **A'**.

Verbindung **4a** ist hydrolyseempfindlich; es genügen geringe Feuchtigkeitsspuren, um die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe hydrolytisch gegen ein Proton auszutauschen.

Es hatte gezeigt werden können, daß Verbindungen des Typs **D** sich beim Schmelzen in Cluster des Typs **A** umwandeln [9,10]. Diese Reaktion gelingt auch mit den analogen aminsubstituierten Clustern: Die kristalline Verbindung **4b** (Typ **D'**) läßt sich durch Erhitzen auf Schmelztemperatur in nahezu quantitativer Ausbeute unter Verlust von CO in **2b** (Typ **A'**) überführen (siehe Schema 3).

### Strukturen von 2–4

Die Strukturen der Verbindungstypen **A'**, **B'** und **D'** konnten durch Röntgenstrukturanalyse von **2a**, **3a** und **4b** gesichert werden [17\*,18\*] (siehe Tab. 1 und Fig. 1–3).

Der für Verbindungen des Typs **A'** skizzierte Bau wird durch die Röntgenstrukturanalyse von **2a** gesichert. Die Gerüststruktur läßt sich von einer idealen pentagonalen Pyramide dadurch ableiten, daß nur vier der fünf Ringglieder, die die Basis einer solchen pentagonalen Pyramide bilden, in einer Ebene liegen und mit dem apicalen Zentrum verknüpft sind. Der fünfte Ringbaustein (C(11)) ist deutlich aus der Ebene abgehoben (91.9 pm), die durch die Ringglieder Fe(1), P(1), Fe(3), C(10) (mittlere Abweichung von der besten Ebene: 13.3 pm) aufgespannt wird. Der Befund, daß C(11) nicht in dieser Ebene liegt, wird durch seine Substitution mit einer  $\text{N}(\text{Et})_2$ -Gruppe erklärbar: Der Bindungsabstand C(11)–N(1) ist mit 131.4 pm deutlich kürzer als eine C–N-Einfachbindung; das Aminstickstoffatom ist planar koordiniert (durchschnittliche Abweichung der Atome aus einer idealen Ebene durch N(1), C(11), C(18), C(20): 1.9 pm); diese Befunde belegen, daß durch  $\pi$ -Wechselwirkung des freien Elektronenpaares des Aminstickstoffatoms mit dem clusterständigen Atom C(11) eine partielle C–N-Doppelbindung gebildet wird. Diese Donorwirkung der Aminogruppe führt zu einer Erhöhung der Elektronenzahl des Clusters, der in Übereinstimmung mit den gängigen Zählregeln nun eine Bindung weniger aufweist als analoge Verbindungen, die anstelle eines Aminsubstituenten einen Alkyl- oder Arylrest tragen [5]. Eine solche Öffnung des Clustergerüsts beobachtet man auch bei Verbindungen, bei denen die Gesamtelektronenzahl durch Ersatz eines CR-Bausteins durch einen OR-Baustein erhöht wird [19] (**A''** in Schema 4).

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

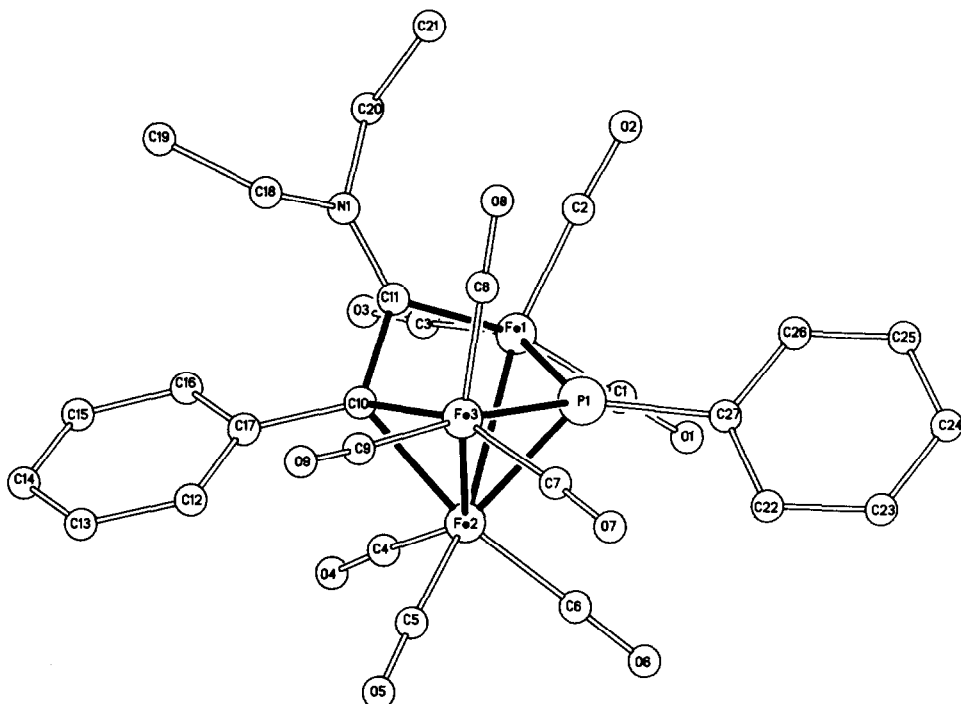
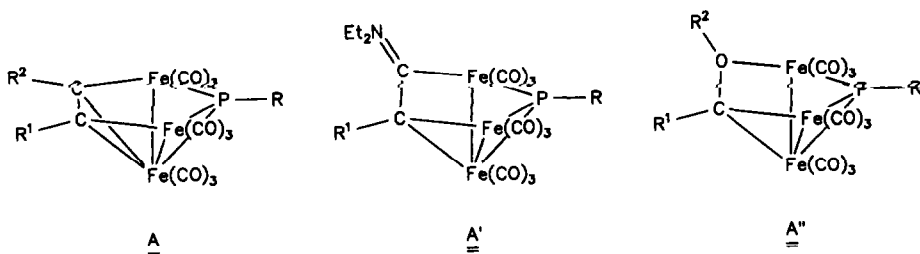


Fig. 1. Struktur von **2a** im Festkörper [17\*].

Für Verbindungen des Typs **B** war ein idealisiert trigonal prismatischer Bau gefunden worden [7]. Die strukturelle Verwandtschaft zwischen Verbindungen der Typen **B** und **B'** wird durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von **3a** (Fig. 2) belegt.

Von einem idealisierten trigonalen Prisma läßt sich der Bau von **3a** dadurch ableiten, daß in **3a** eine Bindung zwischen Fe(1) und C(20), die einer gemeinsamen Kante zweier Vierecksflächen beim trigonalen Prisma entspräche, fehlt. Die Tatsache, daß analoge Verbindungen, die anstelle eines Aminsubstituenten an dem zu C(20) analogen Kohlenstoffzentrum einen Alkyl- oder Arylrest tragen (Verbindungen des Typs **B**), an der entsprechenden Stelle eine Bindung aufweisen [7], legt wiederum den Schluß nahe, daß das freie Elektronenpaar der Aminogruppe durch Konjugation mit dem Clusterbaustein C(20) dem Elektronenhaushalt des Clus-



Schema 4. Strukturverwandte Verbindungstypen **A**, **A'**, **A''**.

Tabelle 1

Abstände (pm) und Winkel (Grad) der Verbindungen **2a**, **3a**, **4b** [17\*,18\*] <sup>a</sup>

<b>2a</b>			
Fe(1)–Fe(2)	272.2(2)	Fe(1)–P(1)–Fe(3)	113.9(6)
Fe(2)–Fe(3)	260.3(1)	Fe(3)–C(10)–C(11)	104.2(3)
Fe(1)–P(1)	218.7(1)	Fe(1)–C(11)–C(10)	106.6(3)
Fe(2)–P(1)	219.4(1)	Fe(1)–C(11)–N(1)	130.3(3)
Fe(3)–P(1)	220.8(1)	C(10)–C(11)–N(1)	123.0(4)
Fe(2)–C(10)	208.1(5)	C(11)–N(1)–C(18)	123.1(4)
Fe(3)–C(10)	207.2(5)	C(11)–N(1)–C(20)	122.5(4)
Fe(1)–C(11)	199.3(5)		
C(10)–C(11)	147.9(7)		
C(11)–N(1)	131.4(6)		
<b>3a</b>			
Fe(1)–Fe(2)	273.5(2)	Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	56.6(0)
Fe(1)–Fe(3)	258.0(2)	Fe(2)–Fe(3)–Fe(1)	62.3(0)
Fe(2)–Fe(3)	270.3(2)	Fe(3)–Fe(1)–Fe(2)	61.1(0)
Fe(1)–P	219.0(2)	Fe(2)–C(20)–N	142.6(3)
Fe(2)–P	259.9(2)	C(19)–C(20)–N	135.4(3)
Fe(3)–P	219.5(2)	Fe(2)–C(20)–C(19)	80.3(2)
Fe(2)–C(19)	216.8(4)	C(20)–N–C(21)	121.3(3)
Fe(2)–C(20)	190.1(4)	C(20)–N–C(23)	121.4(3)
C(19)–P	179.3(4)	C(21)–N–C(23)	117.3(3)
C(19)–C(20)	141.0(5)	P–C(19)–C(20)	108.3(2)
C(20)–N	129.7(5)	P–C(19)–Si	126.7(2)
		C(20)–C(19)–Si	125.0(3)
<b>4b</b>			
Fe(1)–Fe(2)	281.5(1)	Fe(2)–C(12)–C(11)	109.9(3)
Fe(1)–P	225.2(1)	Fe(2)–C(12)–N	129.9(2)
Fe(2)–Fe(3)	268.5(1)	C(11)–C(12)–N	120.0(3)
Fe(3)–P	218.2(1)	C(12)–N–C(13)	122.4(3)
Fe(3)–C(11)	212.5(3)	C(12)–N–C(15)	123.8(3)
Fe(2)–C(12)	200.8(4)	C(13)–N–C(15)	113.8(3)
P–C(11)	177.1(4)		
C(11)–C(12)	143.2(4)		
C(12)–N	133.2(5)		

<sup>a</sup> Standardabweichung der letzten jeweils angegebenen Dezimalen in Klammern.

tergerüsts zugeführt wird; diese Erhöhung der Gesamtelektronenzahl zieht eine Verringerung der Bindigkeit des aminsubstituierten Clusterbausteins (C(20)) nach sich.

Eine solche Interpretation wird zum einen gestützt durch einen kurzen Bindungsabstand zwischen Aminstickstoff und C(20) (129.7 pm); zum anderen ist das Stickstoffatom der N(Et)<sub>2</sub>-Gruppe streng planar koordiniert, die durchschnittliche Abweichung der Atome C(20), C(21), C(23), N von einer idealen Ebene liegt mit 0.5 pm im Bereich der Meßgenauigkeit. Der Bau des Gerüsts von **3a** weicht von demjenigen eines idealisierten trigonalen Prismas weiter dahingehend ab, daß die beiden Dreiecksflächen des Prismas nicht parallel stehen: Die beiden Ebenen, die durch die Dreiecksflächen C(19), C(20), Fe(2) und P, Fe(1), Fe(3) definiert werden, schließen einen Ebenenwinkel von 32.1 Grad ein.

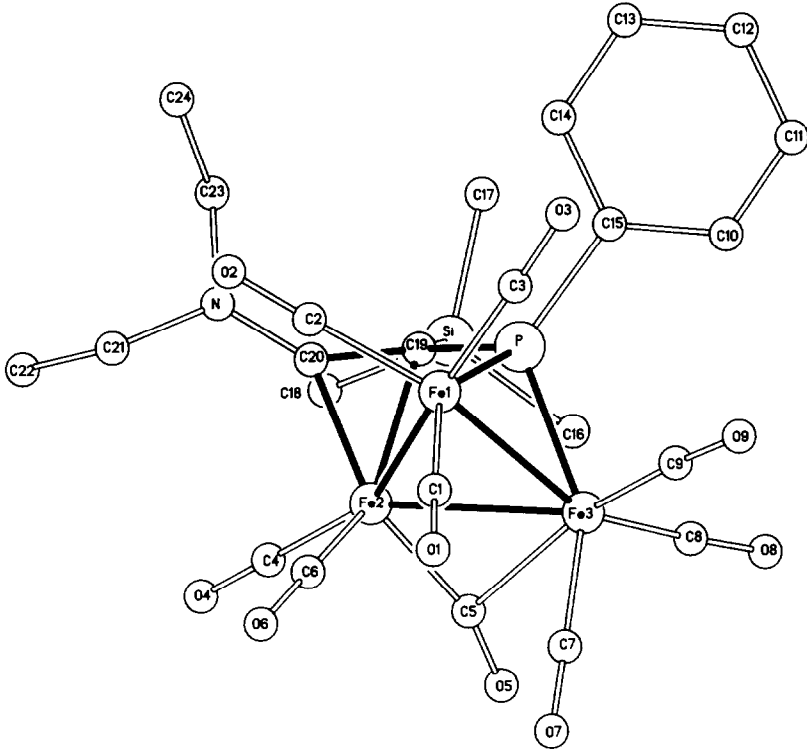


Fig. 2. Struktur von **3a** im Festkörper [18\*].

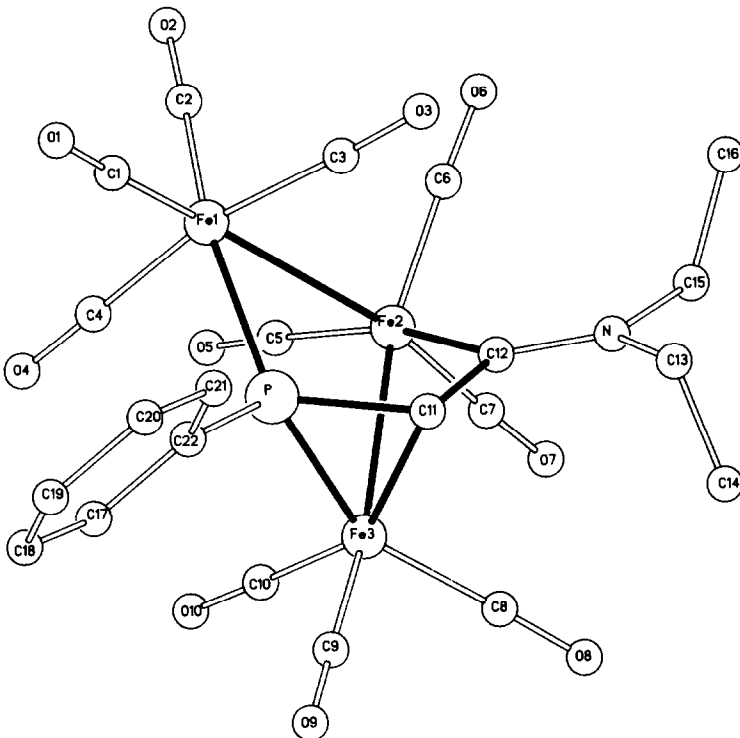


Fig. 3. Struktur von **4b** im Festkörper [18\*].

Tabelle 2

## Spektroskopische Daten der Verbindungen 2-4

Verb.	IR <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>	<sup>31</sup> P-NMR <sup>b</sup>	<sup>13</sup> C-NMR <sup>b</sup>
<b>2a</b>	2068w, 2041vs, 2023s, 2012s, 1984m, 1960m	0.9 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.2 Hz); 1.32 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.2 Hz); 3.3-4.1 (M, 4H); 6.9-8.0 (M, 10H)	417.6 (S)	11.2 (S); 12.5 (S); 48.1 (S); 48.8 (S) 119.6 (S); 124.8 (S); 128.5 (D, J(PC) = 11 Hz); 130.7 (S); 141.3 (S); 132.1 (D, J(PC) = 9 Hz); 151.6 (D, J(PC) = 13 Hz); 208.5 (br); 210.5 (S); 210.6 (S); 212.8 (S); 236.9 (D, <sup>2</sup> J(PC) = 10.2 Hz)
<b>2b</b>	2068w, 2038vs, 2012s, 2002s, 1991m, 1975m	1.2 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.1 Hz); 1.3 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.2 Hz); 3.2-3.6 (M, 2H); 3.8-4.2 (M, 2H); 5.2 (D, 1H, <sup>3</sup> J(PH) = 27.2 Hz); 7.4-7.9 (M, 5H)	459.1 (S)	13.3 (S); 24.6 (S); 45.5 (S); 50.1 (S); 91.0 (D, <sup>2</sup> J(PC) = 24 Hz); 128.3 (D, J(PC) = 9 Hz); 130.8 (S); 132.0 (D, J(PC) = 12 Hz); 145.2 (S); 213.3 (S)
<b>3a</b>	2058m, 2031w, 2008s, 1999vs, 1995sh, 1967w, 1946w,	-0.21 (S, 9H); 1.5 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.2 Hz); 1.59 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.2 Hz); 3.9-4.1 (M, 4H); 7.4-7.7 (M, 5H)	122.8 (S)	
<b>3b</b>	2058m, 2033w, 2008s, 1995vs, 1987m, 1961w, 1937vw	0.15 (S, 9H); 1.24 (DD, 3H, <sup>3</sup> J(PH) = 20.9, <sup>3</sup> J(HH) = 7.1 Hz); 1.44 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.3 Hz); 1.49 (DD, 3H, J(PH) = 18.7, <sup>3</sup> J(HH) = 7.1 Hz); 1.53 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.3 Hz); 2.26 (M, 1H); 3.8-4.2 (M, 4H)	145.9 (S)	
<b>4a</b>	2080vw, 2057vs, 2036vs, 1992m, 1996s, 1945m, 1928w	0.36 (S, 9H); 0.66 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.1 Hz); 1.09 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.3 Hz); 3.4-4.0 (M, 4H); 7.1-7.4 (M, 5H)	18.7 (S)	0.4 (S); 11.5 (S); 12.6 (S); 49.6 (S); 54.5 (S); 127.5 (S); 127.9 (D, J(PC) = 8 Hz); 130.3 (D, J(PC) = 11 Hz); 210.1 (S); 214.6 (S) 239.3 (D, <sup>2</sup> J(PC) = 15 Hz)
<b>4b</b>	2082vw, 2059s, 2039vs, 2016w, 1996s, 1970vs, 1950m, 1933m	1.33 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.2 Hz); 1.39 (T, 3H, <sup>3</sup> J(HH) = 7.1 Hz); 3.58 (M, 2H); 3.71 (M, 2H); 3.79 (D, 1H, <sup>2</sup> J(PH) = 7.7 Hz); 7.3-7.5 (M, 5H)	-8.9 (S)	12.7 (S); 13.6 (S); 42.2 (S); 44.7 (S); 128.8 (S); 129.1 (S); 145.0 (S); 216.4 (S)

<sup>a</sup> IR-Spektren in Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1. <sup>b</sup> NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>, bei 296 K.



Eine ähnlich enge wie die durch die Strukturen von **2a** und **3a** belegte Verwandtschaft zwischen den Verbindungstypen **A** und **A'**, bzw. **B** und **B'** wird auch für **D** und **D'** gefunden.

Von den 6-Zentren-*arachno*-Clustern des Typs **D** unterscheidet sich der Bau von **4b** (Typ **D'**) dadurch, daß das Clustergerüst eine Bindung weniger aufweist. Diese verringerte Bindigkeit des Gerüsts kann wieder als Folge einer Erhöhung der Elektronenzahl des Clusters angesehen werden. Analog zu den Strukturen von **2a** und **3a** ist das aminsubstituierte Kohlenstoffatom (C(12)) der Clusterbaustein, dessen Haptizität verringert ist. Wie bei den Verbindungstypen **A'** und **B'** lassen die Bindungslänge C(12)–N von 133.2 pm sowie die planare Umgebung des N-Atoms des N(Et)<sub>2</sub>-Rests (mittlere Abweichung der Atome C(12), C(13), C(15), N von der besten Ebene: 0.3 pm) eine Beteiligung des freien Elektronenpaares des Aminsubstituenten am Elektronenhaushalt des Clustergerüsts als Erklärung für die beobachtete Gerüstöffnung wahrscheinlich erscheinen. Die übrigen Abstände und Winkel in **4b** entsprechen den Erwartungen (siehe Tab. 1).

### Spektroskopie von 2–4

Tabelle 2 bietet einen Überblick über die spektroskopischen Eigenschaften der neu synthetisierten Verbindungen.

Die durch Röntgenstrukturanalyse von **2a**, **3a** und **4b** belegten starken Doppelbindungsanteile der C<sub>Alkin</sub>–N<sub>Amin</sub>-Bindungen bei 2–4 verhindern eine freie Drehbarkeit der Diethylamino-Substituenten um diese Bindungsachse. Entsprechend findet man bei 296 K im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für die beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen des N(Et)<sub>2</sub>-Substituenten in allen Fällen zwei deutlich von einander abgesetzte Triplets. Die Signale der vier diastereotopen Methylenprotonen des N(Et)<sub>2</sub>-Rests treten als Multipletts mit komplexer Struktur im Bereich zwischen 3.2 und 4.2 ppm auf.

Die Signallage der <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen ist für die Verbindungen 2–4 charakteristisch: Am stärksten entschirmt sind die Phosphorzentren der Verbindungen **2** (400–500 ppm), die zu den Verbindungen **3** gehörigen Signale findet man im Bereich zwischen 100 und 150 ppm. Im Bereich um 0 ppm findet man die Phosphorresonanzen der Verbindungen **4**.

Die {<sup>1</sup>H}<sup>13</sup>C-NMR-Spektren von **2** und **4** entsprechen den Erwartungen: Für die beiden Ethylgruppen des Aminosubstituenten findet man jeweils vier Signale im Alkylbereich; den aminosubstituierten Alkinkohlenstoffatomen der koordinierten Aminoalkine kann aufgrund der stark zu tiefem Feld verschobenen Lage der zugehörigen Signale (**2a**: 236.9 ppm; **4a**: 239.3 ppm) ein carbenartiger Charakter zugeschrieben werden. Für **2b** und **4b** konnte die Lage der entsprechenden Signale nicht bestimmt werden.

Aufgrund der schnellen Zersetzung, der die Verbindungen **3** in Lösung unterliegen, gelang es nicht, von **3a** und **3b** <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu erhalten.

Die Verbindungen 2–4 zeigen im  $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsbereich charakteristische Absorptionsmuster (siehe Tab. 2). Eine detaillierte Analyse der IR-Spektren wurde nicht vorgenommen.

### Schlußfolgerungen

- Die Cluster RPF<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>, **1**, zeigen mit Aminoalkinen ein ähnlich vielfältiges Koordinationsverhalten wie mit Alkinen;

- die durch Umsetzung mit Aminoalkinen erhaltenen Cluster sind hinsichtlich ihrer Struktur, ihres Isomerisierungsverhaltens und ihrer Reaktivität eng verwandt mit den analogen, durch Umsetzung mit Alkinen erhaltenen Clustern;
- $\text{NR}_2$ -Gruppen, die an clusterständige Kohlenstoffatome gebunden sind, werden durch Einbeziehung ihres freien Elektronenpaares in  $\pi$ -Wechselwirkung gegenüber dem Clustergerüst als Elektronendonatoren wirksam;
- die Clustergerüste weichen dem "elektronischen Druck" der  $\text{NR}_2$ -Substituenten durch Öffnung dahingehend aus, daß sie—entsprechend einer erhöhten effektiven Gerüstelektronenzahl—eine Bindung weniger ausbilden als analoge, "elektronisch unschuldig" substituierte Cluster mit formal gleicher Zusammensetzung.

## Experimenteller Teil

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.

IR-Spektren: Bruker IFS 66;  $\text{CaF}_2$ -Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur  $200^\circ\text{C}$ . NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard:  $^1\text{H}$ : TMS intern;  $^{31}\text{P}$ :  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\delta = 139$  ppm;  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77$  ppm). CHN-Analysen: Analysator CHN-O-Rapid der Firma Heraeus.

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

Die Verbindungen **1** wurden nach Lit. Zit. [4], die eingesetzten Aminoalkine wurden nach Lit. Zit. [20] dargestellt.

### Darstellung der Verbindung **2a**

556 mg  $\text{PhPFe}_3(\text{CO})_{10}$ , **1a**, (1 mmol) werden in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst. Nach Zugabe von 5 mmol  $\text{PhCCN}(\text{Et})_2$  (865 mg) wird die Lösung sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in 2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen, mit 40 ml Hexan verdünnt, auf eine Kieselgelsäule (n-Hexan; Säulendimension:  $30 \times 5$  cm) aufgebracht und bei Raumtemperatur chromatographiert. Mit einem Gemisch Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10 : 1 wird eine braune Zone eluiert, die nicht umgesetztes Edukt **1a** enthält; mit einem Lösungsmittelgemisch Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4 : 1 wird **2a** in Form einer roten Zone eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation aus n-Hexan bei  $-20^\circ\text{C}$  erhält man **2a** in Form dunkelroter analysenreiner Kristalle (siehe. Tab. 3) (Ausbeute: 120 mg = 17%).

### Massenspektrum, EI, m/z (rel. Intensitäten in %)

**2a**:  $\text{Fe}_3\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_9\text{NP}$ ;  $M^+$ : 701 (1);  $M^+ - n \text{ CO}$  ( $n = 1-9$ ): 673 (5), 645 (9), 617 (27), 589 (32), 561 (48), 533 (70), 505 (72), 477 (55), 449 (38);  $\text{Fe}_2(\text{PhP})(\text{PhC}_2\text{NEt}_2)^+$ : 393 (50);  $\text{Fe}_3(\text{PhP})\text{C}_2^+$ : 300 (100);  $\text{Fe}_2(\text{PhP})\text{C}_2^+$ : 244 (46);  $\text{Fe}_3\text{PC}_2\text{H}^+$ : 224 (40);  $\text{Fe}_3\text{P}^+$ : 199 (25);  $\text{Fe}_2\text{P}^+$ : 143 (16);  $\text{Fe}_2^+$ : 112 (10);  $\text{Fe}^+$ : 56 (48).

### Darstellung der Verbindungen 3a, 4a, 4b

Ein Millimol  $\text{PhPF}_3(\text{CO})_{10}$ , **1a**, (556 mg) wird in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 338 mg  $\text{Me}_3\text{SiCCN}(\text{Et})_2$  (2 mmol) bei  $40^\circ\text{C}$  4 Stunden gerührt. Nach Zugabe von 2 g silanisierendem Kieselgel wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abkondensiert. Das so beladene Trägermaterial wird auf eine Kieselgelsäule überführt (Pentan, Säulendimension:  $40 \times 2$  cm) und bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:1 wird zuerst nicht umgesetztes Edukt **1** in Form einer braunen Zone eluiert. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5:1 wird eine rote Zone eluiert, die die Verbindungen **4** enthält. **4a** kann nur erhalten werden, wenn bei Reaktion und Aufarbeitung auf den Ausschluß von  $\text{H}_2\text{O}$  geachtet wird. Sind die bei Reaktion und Chromatographie eingesetzten Lösungsmittel nicht absolut wasserfrei, wird **4b** anstelle von **4a** erhalten. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird schließlich eine grüne Zone eluiert, die **3a** enthält. Nach Umkristallisation aus Pentan fallen die Verbindungen in analysenreiner kristalliner Form an (**3a**: 210 mg (30%), **4a**: 60 mg (8%), **4b**: 250 mg (38%)) (Schmelzpunkte und Analysendaten sind in Tabelle 3 zusammengestellt).

### Massenspektren, EI, (m/z (rel. Intensitäten in %))

**3a**:  $\text{Fe}_3\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_9\text{NPSi}$ ;  $M^+$ : 697 (2);  $M^+ - n \text{CO}$  ( $n = 1-9$ ): 669 (23), 641 (7), 613 (40), 585 (22), 557 (31), 529 (60), 501 (100), 473 (56), 445 (54);  $\text{Fe}_3(\text{PhP})(\text{Et}_2\text{NC}_2)^+$ : 372 (12);  $\text{Fe}_3\text{P}(\text{Et}_2\text{NC}_2)^+$ : 295 (9);  $\text{Fe}_3\text{PC}_2^+$ : 223 (14);  $\text{Fe}_3\text{P}^+$ : 199 (8).

**4a**:  $\text{Fe}_3\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{NPSi}$ ;  $M^+$ : 725 (2);  $M^+ - n \text{CO}$  ( $n = 1-10$ ): 697 (8), 669 (7), 641 (20), 613 (25), 585 (45), 557 (23), 529 (30), 501 (65), 473 (32), 445 (12);  $\text{Fe}_3(\text{PhP})(\text{Et}_2\text{NC}_2)^+$ : 372 (42);  $\text{Fe}_3\text{P}^+$ : 199 (100);  $\text{Fe}_2\text{P}^+$ : 143 (45);  $\text{PhP}^+$ : 108 (14).

**4b**:  $\text{Fe}_3\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_{10}\text{NP}$ ;  $M^+$ : 653 (3);  $M^+ - n \text{CO}$  ( $n = 1-10$ ): 625 (7), 597 (8), 569 (25), 541 (18), 513 (22), 485 (23), 457 (42), 429 (45), 401 (20), 373 (30);  $\text{Fe}_3\text{P}(\text{Et}_2\text{NC}_2)^+$ : 295 (48);  $\text{Fe}_3(\text{PhP})(\text{Et}_2\text{NC}_2\text{H})\text{H}^+$ : 262 (54);  $\text{FeP}(\text{Et}_2\text{NC}_2)^+$ : 183 (33);  $\text{PhP}^+$ : 108 (14);  $\text{FeH}^+$ : 57 (100).

### Darstellung von 3b

522 mg (1 mmol)  $^i\text{PrPF}_3(\text{CO})_{10}$ , **1b**, werden mit 338 mg (2 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCCN}(\text{Et})_2$  in 200 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $40^\circ\text{C}$  8 h gerührt. Nach Zugabe von 2 g silanisierendem Kieselgel wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abkondensiert. Das so beladene Trägermaterial wird auf eine Kieselgelsäule überführt (Pentan, Säulendimension  $20 \times 2$  cm) und bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10:1 wird nicht umgesetztes Edukt in einer braunen Zone eluiert. Mit Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2:1 eluiert man eine grüne Zone, die **3b** enthält. Nach Kristallisation aus Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhält man **3b** in Form analysenreiner dunkelgrüner Kristalle (170 mg, 25%) (Schmelzpunkt und Analysendaten: siehe Tabelle 3).

### Massenspektrum, EI, (m/z (rel. Intensitäten in %))

**3b**:  $\text{Fe}_3\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_9\text{NPSi}$ ;  $M^+$ : 663 (3);  $M^+ - n \text{CO}$  ( $n = 1-9$ ): 635 (28), 607 (15), 579 (58), 551 (24), 523 (55), 495 (78), 467 (72), 439 (50), 411 (12);  $\text{Fe}_3\text{P}(\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{NEt}_2)\text{H}^+$ : 369 (100);  $\text{Fe}_3\text{P}(\text{Et}_2\text{NC}_2)^+$ : 295 (70);  $\text{Fe}_3\text{P}^+$ : 199 (18).

### Darstellung von 2b aus 4b

200 mg **4b** (0.3 mmol) werden in einem Schlenkrohr unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Erreichen des Schmelzpunktes setzt eine Gasentwicklung ein,

Tabelle 3

## Charakterisierung der Verbindungen 2–4

	Analyse (gef. (ber.))			Schmelzpunkt <sup>a</sup> (°C)
	C	H	N	
<b>2a</b>	45.82 (46.27)	3.08 (2.88)	2.07 (2.00)	138
<b>2b</b>	40.11 (40.37)	2.45 (2.58)	2.36 (2.24)	125
<b>3a</b>	41.46 (41.36)	3.62 (3.47)	2.11 (2.01)	158 <sup>b</sup>
<b>3b</b>	38.22 (38.04)	4.01 (3.95)	2.23 (2.11)	151 <sup>b</sup>
<b>4a</b>	41.62 (41.41)	3.58 (3.34)	2.27 (1.93)	142 <sup>b</sup>
<b>4b</b>	40.49 (40.47)	2.55 (2.47)	2.24 (2.15)	139 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Unkorrigierte Werte. <sup>b</sup> Zersetzung.

die 10 Minuten anhält. Nach weiteren 10 Minuten läßt man die Schmelze auf Raumtemperatur abkühlen, nimmt dann den erstarrten Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf und filtriert mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über Kieselgur. Umkristallisation aus Pentan bei –30 °C liefert 160 mg (95%) **2a** in Form dunkelroter analysenreiner Kristalle.

*Massenspektrum, EI, (m/z (rel. Intensitäten in %))*

**2b**: Fe<sub>3</sub>C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub>PN; M<sup>+</sup>: 625 (14); M<sup>+</sup> – n CO (n = 1–9): 597 (4), 569 (48), 541 (21), 513 (38), 485 (35), 457 (80), 429 (100), 401 (46), 373 (59); Fe<sub>3</sub>P(Et<sub>2</sub>NC<sub>2</sub>)<sup>+</sup>: 295 (39); Fe<sub>3</sub>PC<sub>2</sub>H<sup>+</sup>: 224 (26); Fe<sub>3</sub>P<sup>+</sup>: 199 (22); Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>: 112 (10).

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. B.E. und J.C.D. danken dem DAAD bzw. der ANRT für die Gewährung eines PROCOPE-Stipendiums. Der BASF AG Ludwigshafen danken wir für die Überlassung von Chemikalien. Frau S. Fiedler danken wir für die Aufnahme der Massenspektren. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors der chemischen Institute der Universität Heidelberg sind wir zum Dank für die Durchführung der Elementaranalysen verpflichtet.

**Literatur und Bemerkungen**

- 1 K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 18 (1976) 1.
- 2 D.M.P. Mingos und R.L. Johnston, Structure and Bonding, Springer Verlag, Berlin, 1987.
- 3 N.N. Greenwood und A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- 4 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 282 (1985) 23.
- 5 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, J. Organomet. Chem., 327 (1987) 379.
- 6 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 312 (1986) C57.
- 7 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, Angew. Chem., 98 (1986) 1099; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 25 (1986) 1119.
- 8 K. Knoll, G. Huttner, Th. Fässler und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 327 (1987) 255.
- 9 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 175.
- 10 G. Huttner, K. Knoll, Th. Fässler und H. Berke, J. Organomet. Chem., 340 (1988) 223.
- 11 E. Cabrera, J.C. Daran, Y. Jeannin und O. Kristiansson, J. Organomet. Chem., 310 (1986) 367.
- 12 E. Cabrera, J.C. Daran und Y. Jeannin, Organometallics, 7 (1988) 2010.
- 13 E. Cabrera, J.C. Daran und Y. Jeannin, Organometallics, 8 (1989) 1811.

- 14 V. Crocq, J.C. Daran, Y. Jeannin, B. Eber und G. Huttner, *Organometallics*, 10 (1991) 448.
- 15 R.D. Adams, G. Chen, J.T. Tanner und J. Yin, *Organometallics*, 9 (1990) 595.
- 16 R.D. Adams, G. Chen, J.T. Tanner und J. Yin, *Organometallics*, 9 (1990) 1240.
- 17 **2a**:  $C_{27}H_{20}NO_3PF_3 \cdot \frac{1}{6}C_6H_{14}$ ; triklin, Raumgruppe (Nr.)  $P\bar{1}$  (2),  $a = 971.8(4)$ ,  $b = 2089.1(3)$ ,  $c = 2287.7(3)$  pm,  $\alpha = 98.54(1)$ ,  $\beta = 92.22(3)$ ,  $\gamma = 99.58(3)^\circ$ ,  $V = 4519 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ,  $T = 298$  K,  $2\theta$ -Bereich  $3 < 2\theta < 46^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $1.65 < \dot{\omega} < 5.5$ , 7136 unabhängige Reflexe ( $I > 3\sigma$ ),  $R_1 = 3.52$ ,  $R_2 = 3.99\%$ . Die drei kristallographisch unabhängigen Moleküle **2a** in der asymmetrischen Einheit der Zelle unterscheiden sich in ihren quantitativen geometrischen Daten kaum. In einem der Moleküle ist eine N-ständige  $CH_2CH_3$ -Gruppe fehlgeordnet. Die Zelle enthält ein Molekül  $n-C_6H_{14}$ , das ebenfalls fehlgeordnet ist.
- Die Messung erfolgte auf einem Enraf Nonius CAD4F-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXS [21].
- 18 **3a**:  $C_{24}H_{24}NFe_3O_9PSi$ , triklin, Raumgruppe (Nr.)  $P\bar{1}$  (2),  $a = 895.7(6)$ ,  $b = 1044.1$  (8),  $c = 1710$  (13) pm,  $\alpha = 102.07(6)$ ,  $\beta = 94.01(6)$ ,  $\gamma = 106.91(5)^\circ$ ,  $V = 1482 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 213$  K,  $2\theta$ -Bereich  $2 < 2\theta < 50^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.4 < \dot{\omega} < 29.3$ , 4152 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $R_1 = 3.45$ ,  $R_2 = 3.11\%$ .
- 4b**:  $C_{22}H_{16}NFe_3O_{10}P$ , triklin, Raumgruppe (Nr.)  $P\bar{1}$  (2),  $a = 850.73(1)$ ,  $b = 1258.42(2)$ ,  $c = 1372.36(3)$  pm,  $\alpha = 73.33(1)$ ,  $\beta = 71.98(1)$ ,  $\gamma = 73.24(1)^\circ$ ,  $V = 1305 \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T = 213$  K,  $2\theta$ -Bereich  $2 < 2\theta < 50^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{ min}^{-1}$ )  $2.3 < \dot{\omega} < 29.3$ , 4145 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $R_1 = 2.87$ ,  $R_2 = 2.83\%$ .
- Die Messungen erfolgten auf einem Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL PLUS [22]. Weitere Angaben zu den Kristalluntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55398, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 19 D. Buchholz, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 97.
- 20 V. Crocq, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1989.
- 21 G.M. Sheldrick, SHELXS, Göttingen, 1986.
- 22 G.M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Göttingen, 1988.