

JOM 24011PC

## Preliminary Communication

### Spaltung von Diazen- und Diphosphen-Liganden bei der Cluster-Expansion \*

Bernhard Hansert und Heinrich Vahrenkamp

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Freiburg, Albertstr. 21, D-79104 Freiburg (Deutschland)

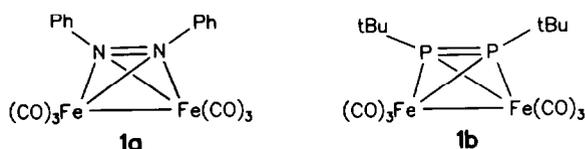
(Eingegangen den 21. Juni 1993)

#### Abstract

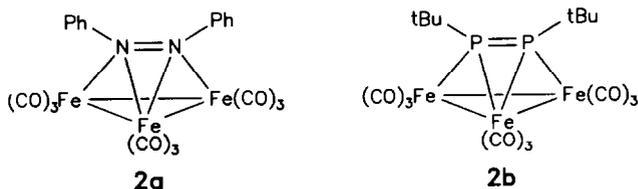
The  $\mu$ -E<sub>2</sub>R<sub>2</sub> bridged complexes Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(N<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>) (**1a**) and Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(P<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>) (**1b**) undergo cluster expansion, with Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in hexane, to form the  $\mu_3$ - $\eta^2$  bridged clusters Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(N<sub>2</sub>Ph<sub>2</sub>) (**2a**) and Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(P<sub>2</sub><sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>) (**2b**). Both clusters **2** are unstable in solution, being converted quantitatively with N–N or P–P cleavage into the bis- $\mu_3$  bridged clusters Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(NPh)<sub>2</sub> (**3a**) and Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(P<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (**3b**) respectively.

Bei Diskussionen der Cluster-Oberflächen-Analogie bezüglich chemischer Umwandlungen in der Ligandensphäre [1,2] wird oft davon ausgegangen, daß der Cluster ein Modell einer rigiden Lage von Metallatomen ist, die sich während der Reaktion nicht verändert. Dies bedeutet eine starke Vereinfachung der Verhältnisse in einem arbeitenden Metallkatalysator, bei dem sich die chemischen und räumlichen Beziehungen zwischen Metallatomen und Substraten im Verlauf des Katalysezyklus drastisch ändern müssen. Bei unseren Untersuchungen zur Ligandenreaktivität von Clustern fanden wir dementsprechend viele Beispiele, bei denen der Cluster als Ergebnis der Umwandlung des Substrats seine Form ändert [3,4]. Für den umgekehrten Fall, daß die Veränderung einer Cluster-Form die Reaktivität eines cluster-gebundenen Substrats ändert, gibt es noch relativ wenige Beispiele [5,6]. Die vorliegende Arbeit soll ein weiteres Beispiel hinzufügen.

Ausgangspunkt der Untersuchungen waren die beiden von uns gewonnenen Zweikernkomplexe **1a** [7] und **1b** [8]. Beide sind thermisch belastbar, und die formalen N–N- bzw. P–P-Doppelbindungen ihres PhN=NPh- bzw. <sup>t</sup>BuP=P<sup>t</sup>Bu-Liganden sind nicht zur Spaltung unter Bildung Nitren- bzw. Phosphiniden-verbrückter Mehrkernkomplexe zu veranlassen. Wir hatten jedoch schon gefunden, daß beide Komplexe **1** durch Einschleibungsreaktionen mit Wasserstoff oder ungesättigten Reagentien ihre N–N- bzw. P–P-Bindung verlieren können [7,9].



Wir fanden jetzt, daß der Übergang von der  $\mu_2$ - zur  $\mu_3$ -Koordination die E<sub>2</sub>R<sub>2</sub>-Liganden soweit labilisiert, daß sie spontan in zwei verbrückende ER-Liganden übergehen können. Ziel der Untersuchung war zunächst die Gewinnung der  $\mu_3$ -verbrückten Cluster **2a** und **2b**, deren Reaktivität mit der sehr fruchtbaren des Clusters Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>( $\mu_3$ - $\eta^2$ -N<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>) [10] verglichen werden sollte. Zu diesem Zweck wurden **1a** und **1b** mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> in unpolaren Lösungsmitteln, einer bewährten Quelle für Fe(CO)<sub>3</sub>-Fragmente, umgesetzt. Die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktionen zeigte auch, daß dabei neben unlöslichen Zersetzungsprodukten nur **2a** und **2b** gebildet wurden. Beide Cluster **2** gingen aber im Verlauf ihrer Bildungsreaktionen schon spontan in ihre Folgeprodukte **3** (s.u.) über. Zur Gewinnung der weitgehend reinen Produkte **2a** und **2b** mußten die Reaktionsansätze nach etwa 50-prozentigem Umsatz abgebrochen und durch rasche Chromatographie aufgearbeitet werden. Man erhielt so in geringen Mengen die Komplexe **2a** und **2b**, die aber schon beim Auflösen zur Aufnahme ihrer Spektren wieder ihre teilweise Umwandlung in **3a** und **3b** erkennen ließen.

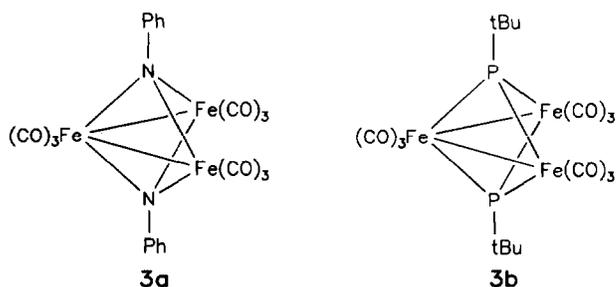


Correspondence to: Prof. H. Vahrenkamp.

\* Gewidmet Herrn Prof. Dr. O.J. Scherer zum 60. Geburtstag am 25.12.1993.

Zur Identifizierung von **2a** und **2b** dienten in erster Linie ihre IR-Spektren (Tab. 1), die praktisch deckungsgleich mit denen des strukturanalytisch abgesicherten Komplexes  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$  [11] sind. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2b** zeigt überraschenderweise zwei deutlich getrennte P- $^1\text{Bu}$ -Signale in Form von Dubletts. Dieses Phänomen tritt auch für die N- $\text{CH}_2$ -Signale von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$  auf (Signalabstand 0.97 ppm) und wurde zunächst mit der Diastereotopie der  $\text{CH}_2$ -Protonen gedeutet [11]. Es scheint jedoch nun eher von einer unsymmetrischen Anordnung des  $\text{E}_2\text{R}_2$ -Liganden in Bezug auf die  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Einheit herzurühren, vgl. Molekülstruktur von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$  [11]. Es bereitete keine Mühe, von **2a** und **2b** korrekte Elementaranalysen und auch EI-Massenspektren zu erhalten. Bezüglich der Reinheit der Komplexe ist daraus keine Aussage abzuleiten, da die Folgekomplexe **3** dieselbe Zusammensetzung wie **2** haben. Letzteres wird aber dadurch bestätigt und sichert so indirekt die Identität von **2a** und **2b**.

Wurden die isolierten Komplexe **2** in Lösung aufbewahrt, so gingen sie im Verlauf von Stunden (**2b**) bzw. einem Tag (**2a**) in ihre Isomeren **3** über. **3a** [12] und **3b** [13] sind seit längerem bekannt und konnten anhand ihrer Spektren identifiziert werden. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Umwandlung von **2b** in **3b** (Abb. 1) zeigte, daß sie ohne Zwischenstufe verläuft und quantitativ ist. **3a** und **3b** wurden dementsprechend auch in praktisch quantitativer Ausbeute isoliert.



Damit ist gezeigt, daß die Diazen- bzw. Diphosphen-Liganden beim Übergang von der  $\mu_2$ - zur  $\mu_3$ -Koordination eine sehr starke Labilisierung erfahren.

TABELLE 1. IR Daten (Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $^1\text{H-NMR}$  Daten ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS, ppm, Hz) der Komplexe **2**

	$\nu(\text{CO})$			$\delta(\text{J})$
<b>2a</b>	2073 m	2027 sst	2014 sst	7.04–7.19 (m)
	1998 st	1987 s	1977 s	
<b>2b</b>	2083 m	2035 sst	2008 sst	1.12 (19.3)
	1980 m	1962 s	1951 s	

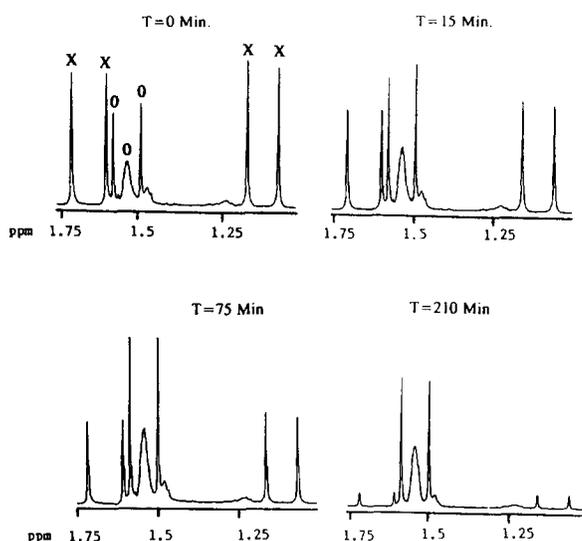


Abb. 1. Verlauf der Isomerisierung von **2b** zu **3b**. NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ ; X: Signale von **2b**, O: Signale von **3b**.

Bisher waren N–N-Spaltungen von Diazenen in Mehrkernkomplexen nur bei hoher thermischer Belastung aufgefunden worden [11,14]. P–P-Doppelbindungen sind zwar naturgemäß labiler als N–N-Doppelbindungen, aber in Mehrkernkomplexen hatten auch sie sich als recht inert gegenüber einer Spaltung erwiesen [15,16].

Die Isomerisierung  $2 \rightarrow 3$  verläuft wahrscheinlich nach einem Synchronprozeß unter gleichzeitiger Öffnung der P–P- und Fe–Fe-Bindungen [11]. Die experimentelle Evidenz für Diazenen besagt dabei, daß Eisenatome als Clusterbausteine hierfür viel günstiger sind als Rutheniumatome [17] und aromatische Substituenten viel günstiger als aliphatische [7]. Die vorliegende Arbeit fügt die Evidenz hinzu, daß drei Eisenatome günstiger sind als zwei. Eine theoretische Rechtfertigung für diese Beobachtungen fehlt noch, aber die Beziehungen zur Haber–Bosch-Synthese, die eine Spaltung des Stickstoffmoleküls in Gegenwart eisenhaltiger Katalysatoren beinhaltet, liegen auf der Hand.

## 1. Experimentelles

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben [18]. Die Ausgangskomplexe **1a** [7] und **1b** [8] wurden wie von uns beschrieben dargestellt. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie dienten Glasplatten mit 0.25 mm Kieselgel (Merck Kieselgel 60,  $\text{F}_{254}$ ), zur analytischen Dünnschichtchromatographie DC-Alufolien mit gleicher Beschichtung.

### 1.1. Darstellung der Komplexe **2**

**2a**: 100 mg (0.22 mmol) **1a** wurden in 25 ml Hexan gelöst und mit 80 mg (0.22 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bei

Raumtemp. gerührt. Die dünnschichtchromatographische Verfolgung der Reaktion zeigte zunächst die Bildung von **2a**. Mit zunehmender Reaktionsdauer wurde zusätzlich dazu auch die Bildung von **3a** beobachtet, weshalb der Versuch nach 3 h abgebrochen wurde. Der Reaktionsansatz wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine Florosilsäule (1 × 15 cm) schnell chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, orange) 56 mg (56%) Edukt **1a** verunreinigt mit **3a**. 2. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3, grün) 18 mg Gemisch aus **2a** und **3a**.

Zur Reinisolierung von **2a** wurde die 2. Fraktion, die aus der Säulenchromatographie erhalten wurde, mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6:4) als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (violett): 4 mg (35%) **3a**. 2. Fraktion (grün): Nach Entfernen des Elutionsmittels wurden 12 mg (9%) **2a** als grünes Pulver von Schmp. 134°C erhalten. Eine weitere Reinigung durch Umkristallisieren war nicht möglich, da **2a** in Lösung zu **3a** isomerisierte. C<sub>21</sub>H<sub>10</sub>Fe<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (601.9): Molmasse (EI-MS): 602.

**2b**: 30 mg (0.07 mmol) **1b** wurden in 20 ml Hexan gelöst und mit 25 mg (0.07 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> bei Raumtemp. gerührt. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt. Es bildete sich dabei zunächst **2b**, das mit zunehmender Reaktionsdauer zu **3b** isomerisierte. Nach 2.5 h wurde die Lösung filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan als Elutionsmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (orange): 8 mg (27%) Edukt **1b**. 2. Fraktion (orange): 10 mg (30%) **3b**. 3. Fraktion (rotbraun): 13 mg (33%) **2b** verunreinigt mit wenig **3b**. Eine weitere Reinigung von **2b** durch Umkristallisation war nicht möglich, da **2b** in Lösung zu **3b** isomerisierte. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>Fe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>P<sub>2</sub> (595.8): Molmasse (EI-MS): 596.

### 1.2. Isomerisierungen 2 → 3

**3a**: 13 mg (0.02 mmol) **2a** wurden in 10 ml Hexan gelöst und bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch und IR-spektroskopisch verfolgt und nach 24 h abgebrochen, nachdem kein Edukt **2a** mehr vorhanden war. Anschließend wurde zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in wenig Methylenchlorid gelöst und mittels präparativer Dünnschichtchromatographie mit Hexan als Elutionsmittel

gereinigt. Aus der ersten, violetten Fraktion wurden nach Umkristallisation aus Pentan 11 mg (85%) **3a** als violette Kristalle erhalten.

**3b**: Völlig analog wie für **2a** beschrieben wurden nach einer Reaktionszeit von 5 h aus 10 mg (0.02 mmol) **2b** 9 mg (90%) **3b** in Form orangeroter Kristalle erhalten.

### Dank

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften unterstützt. Wir danken Prof. P. Mathur, IIT Bombay, für eine fruchtbare Zusammenarbeit.

### Literatur

- 1 vgl. C.B. Gates, L. Guzzi und H. Knözinger (Hrsg.), *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- 2 E.L. Muetterties, T.L. Rodin, E. Band, C.F. Brucker und W.R. Pretzer, *Chem. Rev.*, 79 (1979) 91.
- 3 H. Vahrenkamp, *Pure Appl. Chem.*, 63 (1991) 643.
- 4 T. Albiez, A.K. Powell und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 123 (1990) 667.
- 5 G. Lavigne in D.F. Shriver, H.D. Kaesz und R.D. Adams (Hrsg.), *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH Verlag, Weinheim, 1990, S. 201.
- 6 R.D. Adams und I.T. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.*, 33 (1985) 127.
- 7 B. Hansert und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 459 (1993) 265.
- 8 H. Vahrenkamp und D. Wolters, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 152; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 154.
- 9 R.L. De, D. Wolters und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, 41 (1986) 283.
- 10 M. Tasi, A.K. Powell und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 1549.
- 11 E.J. Wucherer, M. Tasi, B. Hansert, A.K. Powell, M.T. Garland, J.F. Halet, J.Y. Saillard und H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3564.
- 12 M.I. Bruce, M.G. Humphrey, O. bin Shawkataly, O. Snow und E.R.T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 199.
- 13 H. Vahrenkamp, E.J. Wucherer und D. Wolters, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1219.
- 14 M.M. Bagga, P.L. Pauson, F.J. Preston und R.J. Reed, *Chem. Commun.*, (1965) 543.
- 15 S. Attali, F. Dahan, R. Mathieu, A.M. Caminade und J.P. Majoral, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 1990.
- 16 J. Borm, G. Huttner und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 1069; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 1069.
- 17 B. Hansert, M. Tasi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini und H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 10 (1991) 4070.
- 18 W. Deck, M. Schwarz und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1515.