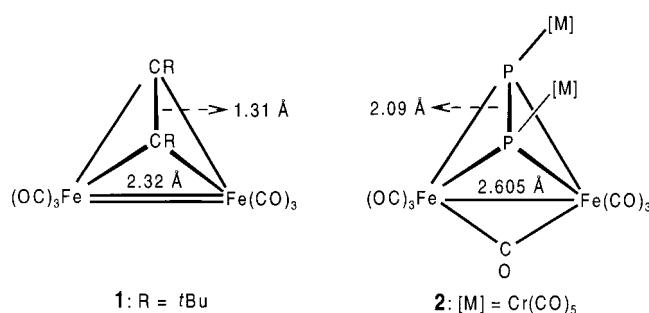


Synthese, Struktur und Reaktivität eines Diphosphadiferratetrahedrals mit einer Fe-Fe-Doppelbindung**

Christine Eichhorn, Otto J. Scherer,* Thorsten Sögding und Gotthelf Wolmershäuser

Frau Professor Marianne Baudler
zum 80. Geburtstag gewidmet

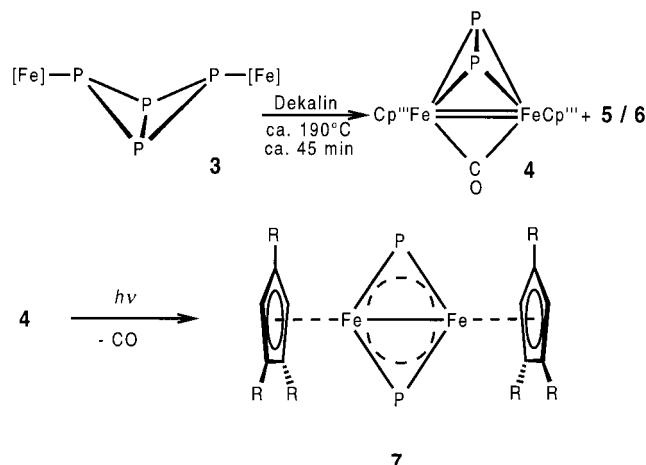
Während in der Chemie der Acetylenkomplexe des Eisens bereits 1976 Verbindung **1** mit einem C_2Fe_2 -Tetrahedranglehrüst und einer Fe-Fe-Doppelbindung hergestellt und kristallographisch charakterisiert wurde,^[1] kennt man von den dazu iso(valenz)elektronischen und isolobalen ($HC \leftrightarrow P$, $HC \equiv CH \doteq P \equiv P$) Diphosphadiferratetrahedranen nur den Komplex **2** mit einer Fe-Fe-Einfachbindung und zusätzlicher P-Koordination.^[2]



Die bislang synthetisierten Diphosphadimetallatetrahedrane des Typs $\left[\{L_nM\}_2(\mu-\eta^2:\eta^2-P_2)\right]$ ($L_nM = 15$ Valenzelektronen(VE)-Fragment)^[3] weisen alle eine M-M-Einfachbindung auf und gehören mit sechs Gerüstelektronenpaaren (GEPs) für das tetraedrische M_2P_2 -Gerüst zur Klasse der *nido*-Cluster. Theoretischen Untersuchungen zufolge treten bei Erniedrigung (5 GEPs) sowie bei Erhöhung (7 GEPs) der Gerüstelektronenzahl Veränderungen des M_2P_2 -Gerüstes auf.^[4]

Verringert man beim Butterfymolekül **3** die Thermolysezeit von ca. 3 h auf ca. 45 min, dann bilden sich in 18 % Ausbeute das Diphosphadiferratetrahedran **4** mit einer Fe-Fe-Doppelbindung (formal ein Diphosphadimetallatetrahedran) sowie die bekannten Komplexe $[\text{Cp}''\text{Fe}(\eta^5-\text{P}_5)]$ **5** und $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu-\eta^4:\eta^4-\text{P}_4)]$ **6** (Schema 1).^[5]

Der Komplex **4** bildet luft- und lichtempfindliche grüne Kristalle,^[6] die in *n*-Hexan, Toluol und Dichlormethan gut bis sehr gut löslich sind. Im IR-Spektrum findet man die μ -CO-



Schema 1. Herstellung der Komplexe **4** und **7** aus dem Butterfymolekül **3**. $[\text{Fe}] = \text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}''$, $\text{Cp}'' = 1,2,4-t\text{Bu}_3\text{C}_5\text{H}_2$, $R = t\text{Bu}$.

Banden bei 1761 cm^{-1} und im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ein Singulett bei $\delta = 776.3$. **4** hat mit 5 GEPs eines weniger als **2**.^[4a]

Die Kristallstrukturanalyse^[7] ergab für das tetraedrische Fe_2P_2 -Gerüst (Abbildung 1) von **4** eine P-P-Bindungslänge von $2.064(2)$ Å (siehe hierzu auch Lit. [3]), die damit geringfügig kürzer ist als die in **2** (2.09 Å).^[2] Die Fe-Fe-Bindung

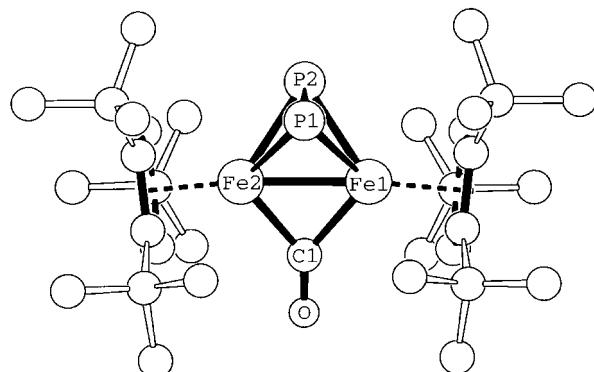


Abbildung 1. Struktur von **4** im Kristall. Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$]: Fe1-Fe2 2.3944(10), Fe1-P1 2.2915(18), Fe1-P2 2.2867(16), Fe2-P1 2.2890(19), Fe2-P2 2.2948(17), P1-P2 2.064(2), Fe1-C1 1.923(6), Fe2-C1 1.914(6), Fe1-Cp''_{centr.} 1.75, Fe2-Cp''_{centr.} 1.74; Fe1-P1-Fe2 63.03(5), Fe1-P2-Fe2 63.02(5), P1-Fe1-P2 53.60(6), P1-Fe2-P2 53.53(6), Fe1-C1-Fe2 77.2(2), Fe1-Fe2-Cp''_{centr.} 172.70, Fe2-Fe1-Cp''_{centr.} 172.80.

liegt mit $2.3944(10)$ Å im Bereich für Fe-Fe-Doppelbindungen und ist etwas länger als die in **1** (2.32 Å), aber deutlich kürzer als die in **2** (2.605 Å). Die Eisenatome werden nahezu symmetrisch (Fe1-C1 1.9236(6), Fe2-C1 1.914(6) Å) vom CO-Liganden verbrückt; ihre Abstände zu den Phosphoratomen (2.2867(16)–2.2948(17) Å) betragen im Mittel 2.29 Å (2.28 Å bei **2**).^[2] Die planaren Cp''-Fünfringe weichen um 16.7° von der Parallelität ab und die Winkel Fe1-Fe2-Cp''_{centr.} sowie Fe2-Fe1-Cp''_{centr.} um 7.3 bzw. 7.2° von der Linearität.

Photochemisch bilden sich aus dem P_2 -Baustein von **4** unter CO-Eliminierung zwei gewinkelte μ -P-Liganden (\rightarrow **7**, Schema 1; noch unbeantwortbar bleibt die Frage nach der formal möglichen Bildung eines $P_2\text{Fe}_2$ -Tetrahedrals mit einer Fe-Fe-Dreifachbindung). Den wenigen Komplexen mit μ_3 -P-Ligan-

[*] Prof. Dr. O. J. Scherer, Dipl.-Chem. C. Eichhorn, Dipl.-Chem. T. Sögding, Dr. G. Wolmershäuser^[+]
Fachbereich Chemie der Universität Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)
Fax: (+49) 631-205-4676
E-mail: oscherer@rhrk.uni-kl.de

[+] Kristallstrukturanalysen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Graduiertenkolleg „Phosphorchemie als Bindeglied verschiedener chemischer Disziplinen“ unterstützt.

den^[3, 8, 10] steht als einziges Beispiel mit einem derartigen Brückenliganden $[(ArO)_2W]_2(\mu-P)[PCtBuP(OAr)_2]$ **8** gegenüber, das aus $tBuC\equiv P$ und $[(ArO)_2W]_2(W\equiv W)$ hergestellt wird.^[9]

Die dunkelgrünen Kristalle von **7** zeigen ähnliche Löslichkeitseigenschaften wie **4**.^[6] Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Signal von **7** ist mit $\delta=1406.9$ extrem tieffeldverschoben (siehe hierzu auch Lit. [10]), gegenüber dem des Eduktes **4** um 630.6 ppm. Die Kristallstrukturanalyse (Abbildung 2) zeigt einen rautenförmigen Fe_2P_2 -Vierring,^[7] wobei die Atome maximal 0.0211 Å

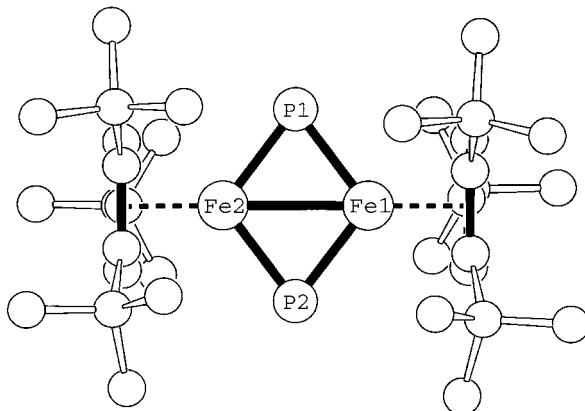


Abbildung 2. Struktur von **7** im Kristall. Bindungslängen [Å] und Winkel [$^\circ$]: Fe1-Fe2 2.5004(4), Fe1-P1 2.1069(7), Fe1-P2 2.0994(7), Fe2-P1 2.1068(7), Fe2-P2 2.1015(8), Fe1-C_{P1} 1.73, Fe2-C_{P2} 1.73; Fe1-P1-Fe2 72.80(2), Fe1-P2-Fe2 73.06(2), P1-Fe1-P2 107.06(3), P1-Fe2-P2 106.99(3).

von der mittleren Ebene abweichen. Die Flächennormalen der Fe1-Fe2-P1-Ebene und der Fe1-Fe2-P2-Ebene schließen einen Winkel von 2.8° ein. Die Fe1-Fe2-Bindungslänge entspricht mit 2.5004(4) Å nahezu exakt dem Mittelwert aus der in **2** (Einfachbindung) und der in **4** (Doppelbindung). Beschreibt man die gewinkelten μ -P-Liganden jeweils als $3e^-$ -Donoren, dann erreichen beim diamagnetischen **7** beide Fe-Atome dann 18 VE, wenn man formal eine Fe-Fe-Doppelbindung postuliert. Beim Übergang von **4** zu **7** findet man erwartungsgemäß (Mehrfachbindungsanteile) eine deutliche Verkürzung der Fe-P-Abstände (Fe-P 2.29 bzw. 2.10 Å (Mittelwert)). Bei **7** stehen den kleinen Winkeln an den P-Atomen (Fe-P-Fe 72.80(2), 73.06(2) $^\circ$) deutlich größere an den Fe-Atomen (P-Fe-P 107.06(3), 106.99(3) $^\circ$) gegenüber. Die nahezu ideal ekliptisch angeordneten Cp"-Fünfringe (Abbildung 2) weichen nur geringfügig (2.3°) von der Parallelität ab und sind nahezu orthogonal ($91.5, 89.2^\circ$) zum Vierring angeordnet.

Experimentelles

4: 970 mg (1.19 mmol) **3** werden in ca. 150 mL Dekalin gelöst und unter Röhren auf 190°C erwärmt (Rückfluss). Nach ca. 45 min waren die CO-Banden des Eduktes **3** IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar.^[5] Das Lösungsmittel wird im Ölumpenvakuum entfernt. Der rotbraune Rückstand wird in ca. 10 mL Dichlormethan gelöst und die Lösung mit ca. 2 g silyliertem Kieselgel versetzt. Das Gemisch wird auf eine mit Petrolether und Kieselgel gefüllte Säule (20×2 cm) aufgetragen. Bei $-20^\circ C$ (Kryostat) eluiert man mit Petrolether eine hellgrüne Fraktion, die **5** (60 mg, 12%) enthält. Als zweite, dunkelrote Fraktion erhält man mit Petrolether/

Toluol (20/1) **6** (370 mg, 44%). Mit Petrolether/Toluol (10/1) isoliert man **4** (150 mg, 18%) als dunkelgrüne Lösung. **4** wurde aus Hexan umkristallisiert.

7: Eine dunkelgrüne Lösung von 150 mg (0.22 mmol) **4** in ca. 120 mL Toluol wird bei Raumtemperatur photolysiert (150-W-Quecksilberhochdrucklampe). Nach 4.5 h ist die Bande des verbrückenden CO-Liganden des Eduktes im IR-Spektrum der Reaktionslösung nicht mehr nachzuweisen. Das Lösungsmittel wird im Ölumpenvakuum entfernt und der Rückstand in Heptan aufgenommen. Ein hellbrauner, unlöslicher Feststoff wird über eine Fritte abgetrennt. Er konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit bisher nicht näher charakterisiert werden. Aus dem Eluat erhält man **7** (90 mg, 63%) als gelbbraunes Pulver. **7** wurde aus Hexan umkristallisiert.

Eingegangen am 11. April 2001 [Z 16932]

- [1] F. A. Cotton, J. D. Jammerson, B. R. Stults, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 1774–1779.
- [2] H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Orama, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 304, 157–179.
- [3] Neuere Übersichten: O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751–762; K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, 42, 1–145; M. Peruzzini, I. de los Rios, A. Romerosa, F. Vizza, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 593–608.
- [4] a) J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, 365–377; b) D. M. Hoffman, R. Hoffmann, R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3858–3875.
- [5] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, 17, 4110–4112.
- [6] Spektroskopische Daten der Verbindungen **4** und **7**: ^{31}P -NMR (167.97 MHz, C_6D_6 , 85-proz. H_3PO_4 extern; $T=298$ K): **4**: $\delta=776.3$ (s, 2P); **7**: $\delta=1406.9$ (s, 2P); 1H -NMR (200.13 bzw. 400.14 MHz, C_6D_6 , C_6D_3H intern; $T=298$ K): **4**: $\delta=4.61$ (s, 2H), 1.34 (s, 18H), 1.13 (s, 9H); **7**: $\delta=6.59$ (s, 2H), 1.37 (s, 18H), 1.29 (s, 9H); IR (Toluol): **4**: $\tilde{\nu}(CO)=1761$ cm $^{-1}$ (vs).
- [7] Kristallstrukturdaten von **4** [7]: $C_{35}H_{58}Fe_2OP_2$ [$C_{34}H_{58}Fe_2P_2$], $M_r=668.5$ [640.4], monoklin [monoklin], Raumgruppe $P2_1/n$ [$P2_1/m$], $a=14.15624(13)$ [11.7825(8)], $b=14.1991(10)$ [10.4476(4)], $c=18.171(2)$ Å [28.5310(17)], $\beta=99.277(12)$ [91.156(8)], $V=3604.7(6)$ Å 3 [3511.4(3)], $Z=4$ [4], $\rho_{ber.}=1.232$ g cm $^{-3}$ [1.211], $T=293(2)$ K, $\theta=2.04–26.08^\circ$ [2.95–25.68], 25078 [46082] gemessene Reflexe, 7016 [6644] unabhängige Reflexe ($R_{int}=0.1449$ [0.0504]), $R_1=0.0465$ [0.0373], $wR_2=0.0687$ [0.0996] ($I>2\sigma(I)$); $R_1=0.1500$ [0.0451], $wR_2=0.0889$ [0.1043] (alle Daten); Diffraktometer: Siemens P4 [Stoe IPDS]; Strukturlösung: Direkte Methoden; Programme: SHELXS-97 [SIR 92 (A. Altomare, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435)]; Strukturverfeinerung: Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methoden gegen F^2 ; Programme: SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**); Daten/Parameter: 7016/379 [6644/361]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-163506 (**4**) und -163507 (**7**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] O. J. Scherer, M. Ehses, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 530–533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 507–510; P. Kramkowski, G. Baum, U. Radius, M. Kaupp, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2890–2898.
- [9] P. Kramkowski, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 959–962; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 928–931.
- [10] G. Huttner, H. Lang in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 48.