

Synthese und Reaktionen von Eisen-Clustern mit $\mu_3\text{-}\eta^2$ -koordiniertem Trifluormethylisocyanid-Liganden. Bildung eines *N*-(Trifluormethyl)-formimidoyl-Liganden

Dieter Lentz* und Robert Marschall

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 20. August 1990

Key Words: Iron clusters / Trifluoromethyl isocyanide, $\mu_3\text{-}\eta^2$ -coordinated / Hydrogenation / *N*-(Trifluoromethyl)formimidoyl ligand

Syntheses and Reactions of Iron Cluster Compounds with a $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Coordinated Trifluoromethyl Isocyanide Ligand. Formation of an *N*-(Trifluoromethyl)formimidoyl Ligand

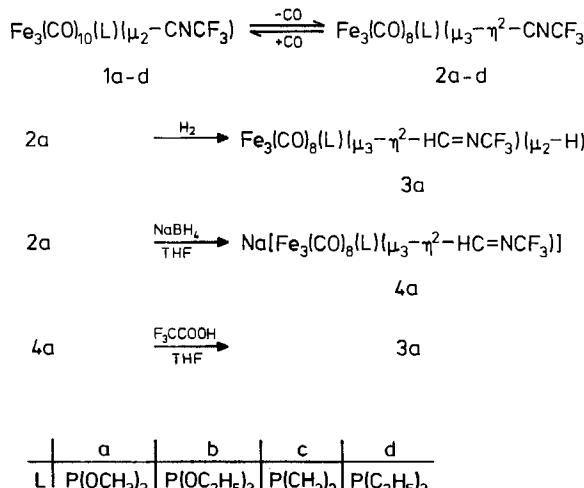
Pyrolysis of the iron clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\text{L})(\mu_2\text{-CNCF}_3)$ (**1a–d**) [$\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ **a**, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ **b**, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ **c**, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ **d**] in *n*-heptane at 95°C results in the reversible elimination of two mol of carbon monoxide and formation of the cluster compounds $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CNCF}_3)\text{L}$ (**2a–d**). According to the crystal structure determination of **2a** trifluoromethyl isocyanide acts as a $\mu_3\text{-}\eta^2$ -bridging ligand with its C=N bond perpendicular to one iron-iron edge. **2a** reacts with molecular

hydrogen to yield $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{L})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HC = NCF}_3)(\mu_2\text{-H})$ (**3a**) containing a $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N-(trifluoromethyl)formimidoyl}$ ligand. **3a** exists as a mixture of three isomers. The isomerization of two of these isomers is studied by variable temperature ^1H -, ^{19}F -, and ^{31}P -NMR spectroscopy. Reaction of **2a** with NaBH_4 leads to the ionic cluster $\text{Na}[\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{L})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HC = NCF}_3)]$ (**4a**), which yields **3a** on protonation with trifluoroacetic acid.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen zu den Ligandeneigenschaften des Trifluormethylisocyanids konnten wir bisher Komplexe mit terminalen Isocyanid-Liganden¹⁾, $\mu_2\text{-}\eta^1$ -überbrückenden Isocyanid-Liganden²⁾ und $\mu_2\text{-}\eta^2$ -überbrückenden Isocyanid-Liganden^{2c)} isolieren. Bei temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen zum nichtstarren Verhalten der Cluster³⁾ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\text{L})(\mu_2\text{-CNCF}_3)$ (**1a–d**) [$\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ **a**, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ **b**, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ **c**, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ **d**] beobachteten wir, daß die Verbindungen beim Erhitzen in organischen Lösungsmitteln ihre Farbe von Grün nach Rotbraun ändern. Dies veranlaßte uns, die Ursache dieses Farbwechsels genauer zu untersuchen.

1a–d spalten beim Erhitzen in *n*-Heptan oberhalb 80°C unter Bildung der Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{L})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CNCF}_3)$

Schema 1

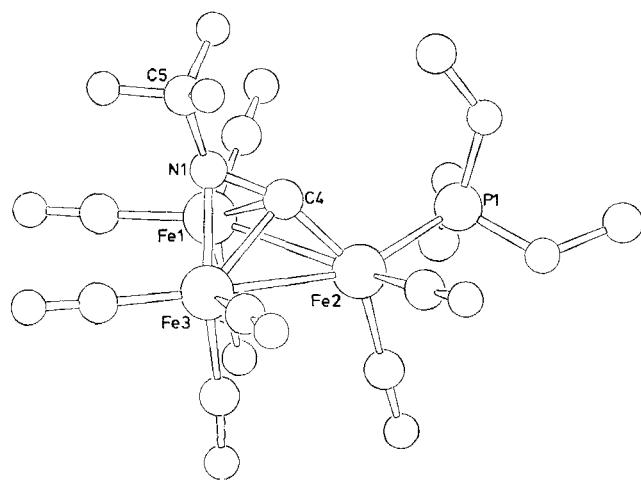


(**2a–d**) [$\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ **a**, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ **b**, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ **c**, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ **d**] zwei Mol Kohlenmonoxid ab (Schema 1). Diese Reaktion ist reversibel. Beim Durchleiten von CO durch Lösungen von **2a–d** bei Raumtemperatur bilden sich die grünen Verbindungen **1a–d** zurück. Daneben entstehen in geringen Mengen nicht näher untersuchte Nebenprodukte.

Die Hoffnung, nun durch Reaktion von **2a–d** mit Phosphanen oder Trifluormethylisocyanid weitere Liganden einführen zu können, erfüllte sich nicht. Es trat stattdessen in allen Fällen unter Zerstörung des Clustergerüsts Fragmentierung in ein unübersichtliches und nicht näher untersuchtes Gemisch einkerniger Eisenkomplexe ein.

Während Lösungen der Cluster **2a** und **b** nur wenig lufteinflusslich sind, lassen sich die Derivate **2c** und **d** nur unter striktem Ausschluß von Sauerstoff und Wasser handhaben.

Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 1, Tab. 1, 2) von **2a** zeigte, daß in dieser Verbindung der Trifluormethylisocyanid-Ligand in einer bisher noch nicht beobachteten Koordinationsweise vorliegt. Er fungiert als $\mu_3\text{-}\eta^2$ -überbrückender Ligand als sechs Elektronen-Donor. Die N=C-Bindung steht senkrecht auf der kurzen Eisen-Eisen-Bindung zwischen Fe1 und Fe3. Das Isocyanid-Kohlenstoffatom ist an alle drei Eisenatome koordiniert, doch ist der Abstand Fe2–C4 [174.6(4) pm] deutlich kürzer als die Abstände zu den übrigen Eisenatomen [Fe1–C4 199.6(4), Fe3–C4 201.3(4) pm]. Das Stickstoffatom des Isocyanid-Liganden hingegen ist nur an die beiden Eisenatome Fe1 und Fe3 gebunden. Als Folge der $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Koordination liegt der C–N-Abstand der Isocyanid-Bindung mit 130.9(6) pm zwischen einer C=N-Doppelbindung und einer C–N-Einfachbindung. Der C=N-Abstand im $\mu_2\text{-}\eta^1$ -koordinierten Trifluormethylisocyanid-Liganden in **1a** ist mit 128(1) pm³⁾

Abb. 1. Struktur (SCHAKAL²²) von **2a** im KristallTab. 1. Atomparameter in **2a**

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> e^{-3}
Fe1	0.0543(1)	0.2259(1)	0.2102(1)	3.18
Fe2	0.3745(1)	0.3117(1)	0.2337(1)	3.14
Fe3	0.2436(1)	0.0680(1)	0.2724(1)	3.48
P1	0.4033(2)	0.5342(2)	0.2317(1)	4.06
C1	0.6282(7)	0.7258(6)	0.2094(5)	5.73
C2	0.2314(9)	0.5622(9)	0.0597(6)	8.20
C3	0.3361(11)	0.6379(8)	0.4112(6)	8.48
C4	0.2502(5)	0.2796(5)	0.3182(3)	3.11
C5	0.0994(7)	0.2381(7)	0.4528(5)	5.14
C11	-0.1303(6)	0.1093(6)	0.1885(5)	4.50
C12	0.0698(6)	0.1966(6)	0.0793(4)	3.98
C13	-0.0293(6)	0.3908(6)	0.2151(4)	4.28
C21	0.5709(6)	0.3224(6)	0.3003(4)	4.26
C22	0.4230(6)	0.2642(6)	0.1098(4)	4.57
C31	0.1133(7)	-0.0860(6)	0.2763(5)	5.32
C32	0.2896(6)	-0.0061(6)	0.1524(5)	4.63
C33	0.4223(7)	0.0333(6)	0.3516(4)	4.61
O1	0.5648(4)	0.5797(4)	0.2034(3)	5.35
O2	0.2747(5)	0.6030(5)	0.1681(5)	7.83
O3	0.4171(8)	0.6421(5)	0.3379(5)	10.45
O11	-0.2464(5)	0.0368(5)	0.1759(4)	6.59
O12	0.0719(5)	0.1755(5)	-0.0064(3)	5.70
O13	-0.0832(5)	0.4933(5)	0.2148(4)	7.23
O21	0.6969(5)	0.3284(5)	0.3470(3)	6.53
O22	0.4589(6)	0.2344(6)	0.0326(3)	7.44
O31	0.0279(6)	-0.1808(5)	0.2790(5)	8.75
O32	0.3141(6)	-0.0605(5)	0.0756(3)	6.53
O33	0.5384(5)	0.0117(5)	0.3968(4)	6.86
N1	0.1413(4)	0.2114(4)	0.3541(3)	3.40
F1	-0.0255(5)	0.1488(5)	0.4526(3)	8.22
F2	0.0564(5)	0.3643(4)	0.4746(3)	7.68
F3	0.2140(5)	0.2241(6)	0.5228(3)	9.64

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel in **2a**

Fe1 - Fe2	275.7(1)	Fe2 - C4	174.6(4)
Fe1 - Fe3	247.7(1)	Fe3 - C4	201.3(4)
Fe1 - C4	199.6(4)	Fe3 - N1	197.9(4)
Fe1 - N1	200.2(4)	C4 - N1	130.9(6)
Fe2 - Fe3	269.0(1)	C5 - N1	143.1(6)
Fe2 - P1	214.2(2)		
Fe3 - Fe1 - Fe2	61.6(0)	Fe3 - C4 - N1	69.4(3)
Fe3 - Fe2 - Fe1	54.1(0)	Fe1 - N1 - Fe3	77.0(1)
Fe2 - Fe3 - Fe1	64.4(0)	Fe1 - N1 - C4	70.7(3)
Fe2 - C4 - Fe1	94.7(2)	Fe3 - N1 - C4	72.3(3)
Fe3 - C4 - Fe1	76.3(2)	Fe1 - N1 - C5	139.4(4)
Fe3 - C4 - Fe2	91.1(2)	Fe3 - N1 - C5	138.1(4)
Fe1 - C4 - N1	71.1(3)	C4 - N1 - C5	130.1(4)
Fe2 - C4 - N1	157.9(4)		

deutlich kürzer. Der Phosphit-Ligand ist am Eisenatom Fe2 koordiniert und steht *trans* zum Eisenatom Fe3. Das Dreieck der Eisenatome weist eine sehr kurze (Fe1 - Fe3) und eine zwei lange Eisen-Eisen-Bindungen auf. Ein auf die gleiche Weise koordinierter Isocyanid-Ligand am Eisen-Cluster wurde in Nonacarbonyl(μ_3 - η^2 -*tert*-butylisocyanid)triessen gefunden⁴. Eine ähnliche Koordination der Dreifachbindung tritt z. B. auch in Nonacarbonyl(μ_3 - η^2 -benzonitril)triessen⁵, $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5)$ ^{6a}, $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta_2\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{C-C}_2\text{H}_5)$ ^{6b} und in dem Anion⁷ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-C}\equiv\text{C-OC(O)CH}_3)]^-$ auf.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **2a** - **d** sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Entsprechend der langen C = N-Bindung beobachtet man die NC-Valenzschwingung bei sehr niedrigen Wellenzahlen. Erstaunlicherweise wird die sehr breite Resonanz des Isocyanid-Kohlenstoffatoms im ¹³C-NMR-Spektrum dieser Verbindungen bei wesentlich höherem Feld beobachtet, als wir dies für einen dreifach überbrückenden Isocyanid-Liganden erwartet hätten. Bei einer μ_2 -Koordination wie in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\mu_2\text{-CNCF}_3)$ ^{2a} und **1a** - **d** findet man die entsprechenden Resonanzen bei etwa $\delta = 270$. Die isostrukturellen Alkin-Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RC}\equiv\text{CR})$ ⁸ ergeben für das μ_3 -überbrückende Kohlenstoffatom des Alkin-Liganden chemische Verschiebungen um $\delta = 215$. In allen Verbindungen **2a** - **d** beobachtet man bei Raumtemperatur nur zwei Resonanzen für die Carbonyl-Kohlenstoffatome, von denen das Tieffeldsignal durch Kopplung mit dem ³¹P-Kern des Phosphan- bzw. Phosphit-Liganden in ein Dublett aufgespalten ist. Dies belegt die bezüglich der Carbonyl-Liganden nichtstarre Struktur der Verbindungen bei Raumtemperatur. Im ¹³C-NMR-Spektrum von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CN-}t\text{Bu})$ ⁴ treten ebenfalls nur zwei Resonanzen für die Carbonyl-Kohlenstoffatome auf.

Bisherige Untersuchungen zur Reaktivität des koordinierten Trifluormethylisocyanids beschränkten sich auf die Reaktion terminaler CNCF₃-Liganden mit Nucleophilen^{9,10}. Die ungewöhnlichen μ_3 - η^2 -Bindungsverhältnisse des Trifluormethylisocyanid-Liganden sind vergleichbar mit der Situation bei der Bindung kleiner Substratmoleküle an katalytischen Oberflächen. Metall-Cluster wurden mehrfach als stark vereinfachte Modelle für Reaktionen an Metalloberflächen heterogener Katalysatoren vorgeschlagen¹¹ und zeigen teilweise selbst katalytische Aktivität¹².

Ausgehend von diesen Überlegungen wurde von den vier zur Verfügung stehenden Verbindungen exemplarisch **2a** mit molekularem Wasserstoff umgesetzt. Dabei bildet sich bereits unter milden Bedingungen praktisch quantitativ der μ_3 - η^2 -*N*-(Trifluormethyl)formimidoyl-Hydrido-Eisen-Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{L})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HC = NCF}_3)(\mu_2\text{-H})$ (**3a**). Dieser kann als Zwischenprodukt einer Hydrierung von Trifluormethylisocyanid aufgefaßt werden. Eine schrittweise Hydrierung wird, wie auch für $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CN-}t\text{Bu})$ ⁴, erreicht, wenn man **2a** zuerst mit NaBH₄ zum anionischen Eisencluster **4a** umsetzt. **4a** reagiert bereitwillig mit Trifluoressigsäure zum Cluster **3a**. Komplexe des *N*-(Trifluormethyl)formimidoyl-Liganden wurden kürzlich erstmals synthetisiert¹⁰, doch enthalten diese den Liganden in der η^1 -Koordination.

Tab. 3. Spektroskopische Daten von **2a**–**d** (*J* in Hz)

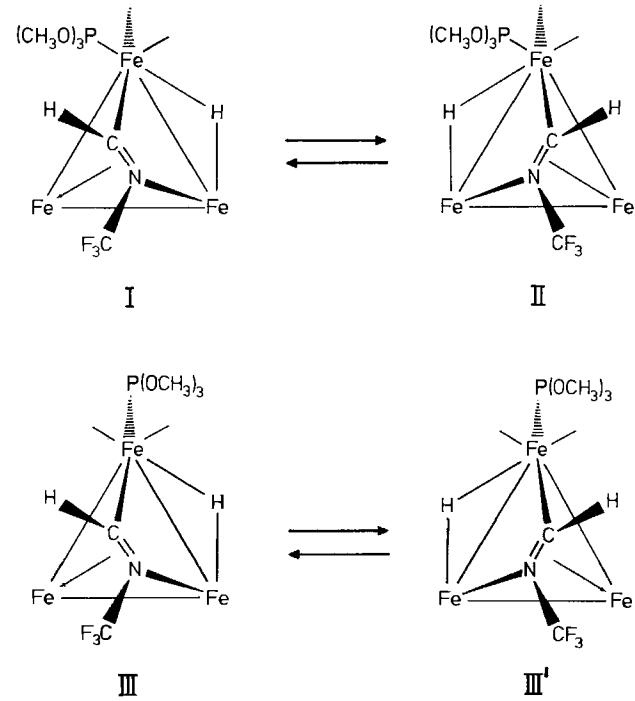
	IR ^{a)}	¹⁹ F-NMR ^{b)} (³¹ P-NMR)	¹ H-NMR ^{b)}	¹³ C-NMR ^{b)}
2a	2075 (s) 2033 (vs) 2022 (vs) 1996 (vs) 1981 (sh) 1964 (w) 1487 (w)	–51.8 (178.9)	3.7 ³ J _{PH} = 12.5	53.1 CH ₃ ; ² J _{PC} = 4.8 124.5 CF ₃ ; ¹ J _{CF} = 264 195.1 CN; ² J _{PC} = 22 209.4 CO 213.4 CO; ² J _{PC} = 27
2b	2074 (m) 2032 (vs) 2021 (s) 1984 (m) 1979 (m) 1962 (sh) 1477 (w)	–52.2 (170.7)	1.33 4.06 ³ J _{PH} = 7.1 ³ J _{HH} = 7.3	15.9 CH ₃ ; ³ J _{PC} = 7.3 62.6 CH ₂ ; ² J _{PC} = 4.9 124.4 CF ₃ ; ¹ J _{CF} = 263 184.4 CN; ² J _{CP} = 22 209.4 CO 213.8 CO; ² J _{CP} = 27
2c	2089 (w) 2070 (s) 2027 (vs) 2014 (vs) 1988 (s) 1973 (m) 1484 (w)	–52.0 (32.2)	1.59 ² J _{PH} = 9.7	22.5 CH ₃ ; ¹ J _{PC} = 30.5 209.8 CO 215.0 CO; ² J _{PC} = 18.3
2d	2009 (vs) 2024 (vs) 2011 (vs) 1982 (vs) 1975 (vs) 1953 (m) 1481 (w)	–51.9 (68.4)	1.23 1.8 ³ J _{PH} = 17.1 ³ J _{HH} = 6.5 ² J _{PH} = 6.5	7.9 CH ₃ ; ² J _{PC} = 2 22.8 CH ₂ ; ¹ J _{PC} = 27 124.5 CF ₃ ; ¹ J _{CF} = 264 209.8 CO 216.1 CO; ² J _{PC} = 17

^{a)} In CF₂ClCFCl₂. — ^{b)} In CDCl₃.

3a besitzt die gleiche Struktur wie die analogen Eisen-^{4,13)}, Ruthenium-¹⁴⁾ und Osmium-Cluster¹⁵⁾. Er liegt nach den ¹H-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren (Tab. 4) in Form des in Schema 2 skizzierten Isomerengemisches vor. Bei –50 °C findet man in den ¹⁹F-, ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren die den Isomeren **I**, **II** und **III** (**III'**) entsprechenden drei Signalsätze. Die Isomeren **III** und **III'** ergeben als Enantiomere nur einen Signalsatz, der sich auch bei Temperaturerhöhung nicht verändert. Alle Isomere zeigen im ¹H-NMR-Spektrum je eine Tieffeldresonanz für das Formimidoyl-Proton und eine Hochfeldresonanz für den μ_2 -Hydrido-Liganden. Die Zuordnung der Resonanzen zu den einzelnen Isomeren ist mit Hilfe der $J_{\text{H},\text{31P}}$ -Kopplungskonstante zwischen dem Phosphit-Liganden und dem μ_2 -Hydrido-Liganden möglich. Die Signale der zweifelsfrei zuzuordnenden Isomeren **III** (**III'**) besitzen eine große $J_{\text{H},\text{31P}}$ -Kopplungskonstante von 31.3 Hz. In diesen Isomeren nehmen der Phosphit-Ligand und der μ_2 -Hydrido-Ligand die *cis*-Position ein. Folglich ist der Signalsatz mit der vergleichbaren Kopplungskonstante $J_{\text{H},\text{31P}} = 33.8$ Hz dem Isomeren **II** mit den Liganden in der *cis*-Position zuzuordnen. Im Isomeren **I** sind der Phosphit- und Hydrido-Ligand *trans*-ständig, und $J_{\text{H},\text{31P}}$ ist mit 7.6 Hz wesentlich kleiner.

Die Isomeren **I** und **II** liegen bei –50 °C im Verhältnis 5:95 vor. Das Verhältnis der Isomere (**I**, **II**):(**III**, **III'**) hängt von der Darstellungsmethode ab. So enthält das durch Reaktion von **2a** mit NaBH₄ und Trifluoressigsäure bei Temperaturen unterhalb Raumtemperatur dargestellte **3a** nur Spuren des Isomeren **III**, während das durch Reaktion mit

Schema 2



H₂ bei 80 °C erhaltene Produkt ein Isomerenverhältnis (**I**, **II**):(**III**, **III'**) von 2.2:1 aufweist. Die Reaktion mit NaBH₄ verläuft folglich unter Erhalt der Koordinationsposition des Phosphit-Liganden. Die Zuordnung der übrigen Resonan-

zen erfolgt aufgrund der Isomerenverhältnisse. Die Signale der Formimidoyl-Protonen sind durch Kopplung mit dem Phosphoratom des Phosphit-Liganden in ein Dublett aufgespalten. Die Kopplungskonstanten betragen für **I** und **II** 14.1 bzw. 3.7 Hz. Im Isomeren **III**, **III'** wird nur die sehr kleine Kopplungskonstante von ca. 0.7 Hz beobachtet. Die Fluoratome der CF_3 -Gruppe koppeln weder mit den Protonen noch mit dem Phosphoratom. Das ^{13}C -NMR-Spektrum (-50°C) des Isomeren **II**, der durch Reaktion mit NaBH_4 und Trifluoressigsäure erhalten Probe, zeigt die Resonanz des Formimidoyl-Kohlenstoffatoms bei $\delta = 175.3$, die durch Kopplung mit dem Phosphoratom in ein Dublett aufgespalten ist. Die Carbonyl-Kohlenstoffatome geben Anlaß für eine Reihe von Signalen zwischen $\delta = 203$ und 213, wobei es jedoch nicht gelingt, zwischen möglichen Kopplungen zum Phosphoratom und einzelnen Singulets zu unterscheiden. Auf jeden Fall ist die Zahl der Signale kleiner als die Zahl der chemisch unterschiedlichen Carbonyl-Kohlenstoffatome, so daß das Molekül auch bei -50°C ein bezüglich der Carbonylgruppen dynamisches Verhalten aufweist. Dies äußert sich auch darin, daß einige Resonanzen sehr breit sind. Das gleiche Verhalten wurde von Howell et al. für $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HC=N-}i\text{Pr})^{13}$ beobachtet. Die Signale der übrigen Isomere sind aufgrund der geringen Mengen hierbei nicht auffindbar. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des durch Reaktion mit Wasserstoff erhaltenen Isomeren-gemisches, das ca. 30% des Isomeren **III** enthält, gestaltet sich naturgemäß etwas unübersichtlicher. Dennoch gelingt es, eine Signalzuordnung für die Resonanzen von **III** zu treffen. Das Formimidoyl-Kohlenstoffatom ergibt ein Singulett

bei $\delta = 173.3$. Resonanzen für die Carbonyl-Kohlenstoffatome (Tab. 4) finden sich zwischen $\delta = 206$ und 215. Auch hierbei ergibt sich wiederum die Schwierigkeit, zwischen durch Kopplung mit dem Phosphoratom hervorgerufener Dublettaufspaltung und einzelnen Signalen zu unterscheiden.

Beim Erwärmen kommt es in den ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren zur Koaleszenz der Signale der Isomeren **I** und **II**. Bei Raumtemperatur erfolgt auf der NMR-Zeitskala schnelle Isomerisierung der Cluster **I** und **II** bzw. **III** und **III'**, was in den ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren zu je zwei Signalsätzen Anlaß gibt. Bis zu $+60^\circ\text{C}$ zeigen die Signale in den ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren keinerlei Anzeichen einer erneuten Linienvorbreiterung, so daß eine Isomerisierung **I**, **II** in **III**, **III'**, wenn überhaupt, nur sehr langsam erfolgt. Durch eine Linienformanalyse¹⁶ (Abb. 2) läßt sich die freie Aktivierungsenthalpie für die Reaktion **II** \rightarrow **I** zu $\Delta G^\ddagger(273\text{ K}) = 58\text{ kJ mol}^{-1}$ bestimmen. Die Differenz der freien Bildungsenthalpien der Isomeren **I** und **II** ergibt sich aus dem Isomerenverhältnis bei 223 K zu ca. 5.5 kJ mol^{-1} . Howell et al.¹³ erhielten für $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-HC=N-}i\text{Pr})$ eine Aktivierungsenergie von 52 kJ mol^{-1} .

3a kann somit als stabiles Zwischenprodukt einer Hydrierung von Trifluormethylisocyanid aufgefaßt werden. Die Hydrierung eines an ein $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Fragment koordinierten Acetonitril-Liganden wurde von Kaesz et al. eingehend untersucht¹⁷. Eine analoge, jedoch schrittweise Hydrierung von Trifluoracetonitril an Osmium-Clustern gelang Mays et al.¹⁸. Die schrittweise Hydrierung des Isocyanid-Liganden⁴ in $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-CN-}t\text{-C}_4\text{H}_9)$ wurde von Bruce et al. be-

Tab. 4. Spektroskopische Daten von **3a** (J in Hz)

	IR ^{a)}	^{19}F -NMR ^{b)}	^1H -NMR ^{b)}	^{31}P -NMR ^{b,c)}	^{13}C -NMR ^{b)}
25°C					
3a	2078 (m)	-59.4	-26.66 ($\mu\text{-H}$) $^2J_{\text{PH}} = 28.7$ 8.73 (HC=NCF ₃) $^3J_{\text{PH}} = 5.2$	172 br	
I/II	2063 (w) 2050 (vw) 2035 (vs)				
III/III'	2018 (vs) 2003 (s) 1994 (m) 1983 (m) 1963 (m) 1950 (m)	-58.06	-26.04 ($\mu\text{-H}$) $^2J_{\text{PH}} = 30.7$ 8.83 (HC=NCF ₃) $^3J_{\text{PH}} = 0.7$	163.0	
-50°C					
I		-59.2	-26.52 ($\mu\text{-H}$) $^2J_{\text{PH}} = 7.6$ 8.87 (HC=NCF ₃)	162.7 $^2J_{\text{PH}} = 7.6$ $^3J_{\text{PH}} = 14.1$	
II		-59.4	-26.51 $^2J_{\text{PH}} = 33.8$ 8.74 (HC=NCF ₃) $^3J_{\text{PH}} = 3.7$	172.3 $^2J_{\text{PH}} = 33.8$ $^3J_{\text{PH}} = 3.7$	52.42 (CH ₃) ^{d)} 122.8 (CF ₃) $^1J_{\text{CF}} = 263$ 175.3 (CH=N) $^2J_{\text{CP}} = 18.3$
III/III'		-58.1	-26.04 $^2J_{\text{PH}} = 31.3$ 8.87 (HC=NCF ₃) $^3J_{\text{PH}} = 0.7$	163.0 $^2J_{\text{PH}} = 31.3$	52.63 (CH ₃) ^{e)} 122.4 (CF ₃) $^1J_{\text{CF}} = 265$ 173.28 (CH=N)

^{a)} In *n*-Hexan. — ^{b)} In CD_2Cl_2 . — ^{c)} Mit selektiver Entkopplung der Methylprotonen. — ^{d)} CO: 203.4, 204.5, 207.1, 208.5, 210.6, 211.1, 212.5. — ^{e)} CO: 206.02, 206.10, 207.95, 208.40, 213.88, 214.37.

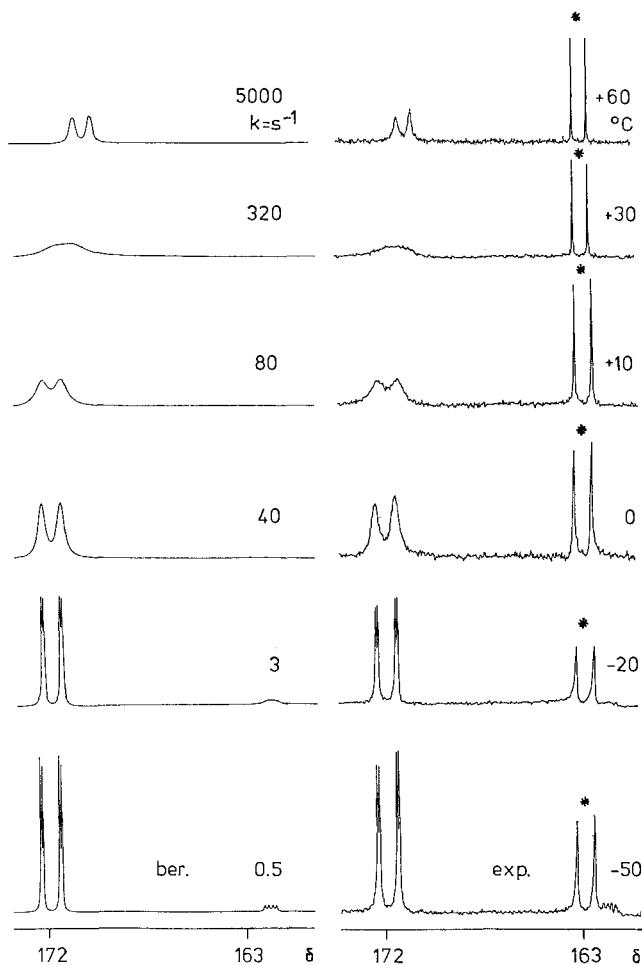


Abb. 2. Gemessene und berechnete (DNMR5¹⁶) temperaturabhängige ³¹P-NMR-Spektren von **3a**. Die mit * gekennzeichneten Signale gehören zu den Isomeren **III**, **III'**

schrieben. Infolge der nahezu quantitativen Reaktion von **3a** mit molekularem Wasserstoff leistet die von uns gefundene Reaktion einen Beitrag zur Modellierung von Hydrier schritten von Substraten an Metalloberflächen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. J. Fuchs danken wir für seine Hilfe bei der Kristallstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

¹H-, ¹⁹F-, ¹³C- und ³¹P-NMR: FX 90 Q der Fa. Jeol. — IR: Perkin-Elmer 883. — MS: Varian MAT 771. — Zur Handhabung gasförmiger und leichtflüchtiger Verbindungen wurde eine herkömmliche Glasvakuumapparatur benutzt. Die Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10} \cdot (\mu_2\text{-CNCF}_3)_2$ (**1a**–**d**) [$\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$ **a**, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ **b**, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ **c**, $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ **d**] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt³.

Cluster 2: 0.20–0.33 mmol **1** werden in 25 ml *n*-Heptan gelöst. Die grüne Lösung wird 20–45 min bei 80–95 °C gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch langsam rotbraun färbt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird unter Argon über eine G4-Fritte filtriert.

Octacarbonyl-($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}$ trifluormethylisocyanid)-(trimethylphosphit)-trieisen (2a**):** Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird das rote Filtrat über Kieselgel chromatographiert ($l = 9$ cm, $d = 2$ cm). Elution mit Petrolether (40–60 °C)/Dichlormethan (10:1) ergibt **2a** in der

roten Produktfraktion. Das Eluat wird i. Vak. eingeengt und das Produkt bei –20 °C aus *n*-Hexan auskristallisiert. Ausb. 104 mg (52%) rote Kristalle, Schmp. 78–79 °C. — MS (80 eV): m/z (%) = 611 (5) [M^+], 583 (10) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 555 (22) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 527 (6) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 499 (4) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 471 (15) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 443 (20) [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$], 415 (17) [$\text{M}^+ - 7 \text{CO}$], 387 (100) [$\text{M}^+ - 8 \text{CO}$] und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{Fe}_3\text{NO}_{11}\text{P}$ (610.7) Ber. C 25.57 H 1.49 N 2.29
Gef. C 25.93 H 1.96 N 2.40
Ber. 610.7913 Gef. 610.7901 (MS)

Octacarbonyl(triethylphosphit)-($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}$ trifluormethylisocyanid)-trieisen (2b**):** Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird unter Argon über Kieselgel chromatographiert ($l = 5$ cm, $d = 2$ cm). Elution mit Petrolether (40–60 °C) ergibt das Produkt in der ersten roten Fraktion (die zweite Fraktion wird anhand des ¹H-NMR-Spektrums als **1** identifiziert). Das Eluat wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand bei 78 °C aus *n*-Hexan auskristallisiert. Ausb. 94 mg (72%), Schmp. 35–36 °C. — MS (80 eV): m/z (%) = 653 (3) [M^+], 625 (6) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 597 (17) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 513 (11) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 485 (32) [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$], 457 (34) [$\text{M}^+ - 7 \text{CO}$], 429 (100) [$\text{M}^+ - 8 \text{CO}$] und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{Fe}_3\text{NO}_{11}\text{P}$ (652.8) Ber. C 29.44 H 2.32 N 2.15
Gef. C 29.32 H 2.45 N 2.20
Ber. 652.8383 Gef. 652.8382 (MS)

Octacarbonyl-($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}$ trifluormethylisocyanid)-(trimethylphosphan)-trieisen (2c**):** Das Filtrat wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand aus *n*-Hexan auskristallisiert. Ausb. 79 mg (59%) rote Kristalle, Schmp. 41–42 °C. — MS (80 eV): m/z (%) = 563 (33) [M^+], 535 (31) [$\text{M}^+ - \text{CO}$], 507 (10) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 479 (16) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 451 (21) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 423 (13) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 395 (6) [$\text{M}^+ - 6 \text{CO}$], 367 (34) [$\text{M}^+ - 7 \text{CO}$], 339 (100) [$\text{M}^+ - 8 \text{CO}$] und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{Fe}_3\text{NO}_8\text{P}$ (567.7) Ber. C 27.75 H 1.61 N 2.49
Gef. C 29.08 H 1.95 N 2.44

Octacarbonyl($\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}$ trifluormethylisocyanid)-(trimethylphosphan)-trieisen (2d**):** Das Filtrat wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand bei –78 °C aus *n*-Hexan auskristallisiert. Ausb. 120 mg (94%) rote Kristalle, Schmp. 62–63 °C. — MS (80 eV): m/z (%) = 605 (7) [M^+], 493 (6) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 381 (17) [$\text{M}^+ - 8 \text{CO}$], 286 (34) [$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{Fe}_3\text{P}^+$], 269 (64) [$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_3\text{FeNP}^+$], 174 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{FeP}^+$] und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{F}_3\text{Fe}_3\text{NO}_8\text{P}$ (604.8) Ber. C 31.78 H 2.50 N 2.32
Gef. C 31.92 H 2.88 N 2.35
Ber. 604.8535 Gef. 604.8528 (MS)

Octacarbonyl- μ_2 -hydrido-[$\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}$ *N*-(trifluormethyl)formimidoyl]-(trimethylphosphan)-trieisen (3a**)**

a) **Direkte Hydrierung von **2a**:** Eine Lösung aus 180 mg **2a** (0.29 mmol) in 50 ml *n*-Hexan wird in einem 100-ml-Glaskolben mit Teflonhahn unter Wasserstoff (1 bar) auf 85 °C erwärmt und 70 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. abgekühlt, i. Vak. eingeengt und das Rohprodukt über Kieselgel chromatographiert ($l = 4$ cm, $d = 2$ cm). Die Elution mit Petrolether (40–60 °C)/Dichlormethan (10:1) ergibt die rote Produktfraktion. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt **3a** als rotliches Öl. Ausb. 129 mg (72%). — MS (80 eV): m/z (%) = 613 (28) [M^+], 557 (45) [$\text{M}^+ - 2 \text{CO}$], 529 (20) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$], 501 (24) [$\text{M}^+ - 4 \text{CO}$], 473 (29) [$\text{M}^+ - 5 \text{CO}$], 417 (17) [$\text{M}^+ - 7 \text{CO}$], 389 (49) [$\text{M}^+ - 8 \text{CO}$], 277 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NF}_3\text{Fe}_3\text{O}_3\text{P}$] und weitere kleinere Fragment-Ionen.

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{Fe}_3\text{NO}_{11}\text{P}$ Ber. 612.8069 Gef. 612.8068 (MS)

b) *Schrittweise Hydrierung von **2a***: 140 mg (0.23 mmol) **2a** werden in 20 ml absol. mit Argon gesättigtem Tetrahydrofuran gelöst und bei -20°C mit 16 mg NaBH_4 versetzt. Nach 15 min bei -20°C wird die Reaktionslösung mit ca. 5 ml Trifluoressigsäure versetzt und anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. eingeengt und der Rückstand mit 150 ml Dichlormethan extrahiert. Die erhaltene rote Lösung wird über eine G3-Fritte filtriert, erneut i. Vak. eingeengt und das Produkt durch präparative Dünnschicht-Chromatographie (Kieselgel 1 mm, Merck, *n*-Pentan) gereinigt. Elution mit Petrolether ($40-60^{\circ}\text{C}$)/Dichlormethan (10:1) ergibt **3a** in der ersten Fraktion (die zweite Fraktion ist unumgesetztes **2a**). Ausb. 88 mg (62%) rotes Öl. Die spektroskopischen Daten stimmen bis auf das Isomerenverhältnis mit denen des durch direkte Hydrierung erhaltenen Produkts überein.

*Kristallstrukturuntersuchung von $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{Fe}_3\text{NPO}_{11}$ (**2a**)*: Roter Kristall; ca. $0.55 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$; triklin; $P\bar{1}$; $a = 862.7(11)$, $b = 963.5(10)$, $c = 1356.6(11) \text{ pm}$, $\alpha = 100.48(8)$, $\beta = 99.88(9)$, $\gamma = 95.19(10)^{\circ}$; $V = 1.0837 \times 10^9 \text{ pm}^3$; $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.87 \text{ g cm}^{-3}$; Stoe-Vierkreis-Diffraktometer; Graphit-Monochromator; $\lambda(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 71.069 \text{ pm}$; $4^{\circ} \leq 2\Theta \leq 50^{\circ}$, $-10 \leq h \leq 10$, $0 \leq k \leq 11$, $-16 \leq l \leq 15$, 3830 Reflexe, davon 2860 mit $F_o > 3\sigma(F_o)$, empirische Absorptionskorrektur ($\mu = 21.3 \text{ cm}^{-1}$) mit dem Programm DIFABS¹⁹⁾, Strukturlösung mit Patterson-Methoden (SHELXS-86²⁰⁾); Full-Matrix-Least-Squares-Verfeinerung (SHELX-76²¹⁾) mit anisotropen Temperaturfaktoren für Fe, C, F, N, O. H-Atome der Methylgruppen als starre Gruppe, C—H 108 pm, mit gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor in die Verfeinerung miteinbezogen; 299 verfeinerte Parameter; $R = 0.043$, $R_w = 0.043$, $w = [\sigma^2(F_o) + 0.0004 \cdot F_o^2]^{-1}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54921, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 130797-36-3 / **1b**: 130761-27-2 / **1c**: 130761-28-3 / **1d**: 130761-29-4 / **2a**: 130761-30-7 / **2b**: 130761-31-8 / **2c**: 130761-32-9 / **2d**: 130761-33-0 / **3a(I)**: 130761-34-1 / **3a(II)**: 130854-42-1 / **3a(III)**: 130854-43-2 / **4a**: 130797-37-4

- ¹⁾ D. Lentz, *J. Organomet. Chem.* **381** (1990) 205; **377** (1989) 305, und zitierte Literatur.
- ²⁾ ^{2a)} I. Brüdgam, H. Hartl, D. Lentz, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 721. — ^{2b)} D. Lentz, *Chem. Ber.* **118** (1985) 560. — ^{2c)} D. Lentz, I. Brüdgam, H. Hartl, *J. Organomet. Chem.* **299** (1986) C 38.
- ³⁾ D. Lentz, R. Marschall, *Organometallics*, im Druck.
- ⁴⁾ M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 353; M. I. Bruce, T. W. Hambley, B. K. Nicholson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2385.
- ⁵⁾ E. Keller, D. Wolters, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1572.
- ⁶⁾ ^{6a)} J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand, W. Hübel, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 292. — ^{6b)} A. J. Carty, N. J. Taylor, E. Sappa, *Organometallics* **7** (1988) 405.
- ⁷⁾ J. A. Hriljac, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6010.
- ⁸⁾ D. Osella, R. Gobetto, P. Montangero, *Organometallics* **5** (1988) 1247.
- ⁹⁾ D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **123** (1990) 751.
- ¹⁰⁾ D. Lentz, R. Marschall, *Chem. Ber.* **123** (1990) 467.
- ¹¹⁾ P. Chini, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **2** (1968) 31; B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* **44** (1975) 43; E. L. Muettteries, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **84** (1975) 959; *Science* **196** (1977) 839; *Chem. Rev.* **79** (1979) 91; *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 83; R. Ugo, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **11** (1975) 225.
- ¹²⁾ G. Süss-Fink, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **36** (1988) 1110; E. L. Muettteries, M. J. Krause, *Angew. Chem.* **95** (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 135.
- ¹³⁾ J. A. S. Howell, P. Mathur, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 43.
- ¹⁴⁾ M. I. Bruce, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* **164** (1979) C 6.
- ¹⁵⁾ R. D. Adams, N. M. Golembeski, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2579.
- ¹⁶⁾ DNMR5 (D. S. Stephenson, G. Binsch, München 1978, Quantum Chemistry Programm Exchange, Indiana University); *J. Magn. Reson.* **32** (1978) 145.
- ¹⁷⁾ M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7238; 7255.
- ¹⁸⁾ Z. Dawoodi, M. Mays, K. Henrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 433.
- ¹⁹⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect A*, **39** (1983) 158.
- ²⁰⁾ G. M. Sheldrick, SHELXS-86, *A Programm for Crystal Structure Solution*, Göttingen 1986.
- ²¹⁾ G. M. Sheldrick, SHELX-76, *A Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976.
- ²²⁾ E. Keller, SCHAKAL, *A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.

[279/90]