Über die Reaktionen von $K_2[Fe_2(CO)_8]$ mit Ph_3SnCl und Ph_2SnCl_2

On the Reactions of $K_2[Fe_2(CO)_8]$ with Ph_3SnCl and Ph_2SnCl_2

HELMUT BEHRENS, MATTHIAS MOLL, EDUARD SIXTUS und ERICH SEPP

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Z. Naturforsch. **32b**, 1114–1115 [1977]; eingegangen am 11. Juli 1977)

Bis(triphenylstannyl) Octacarbonyl Diiron, Bis(diphenylchlorstannyl) Octacarbonyl Diiron

$Ph_3Sn(OC)_4Fe-Fe(CO)_4SnPh_3$ and $ClPh_2Sn(OC)_4Fe-Fe(CO)_4SnPh_2Cl$ are formed by the reactions of dipotassium octacarbonyl diferrate(-I) with Ph_3SnCl and Ph_2SnCl_2 :

In den beiden vorstehenden Arbeiten¹ konnten wir zeigen, daß bei den Umsetzungen der Dekacarbonyldimetallate(-I) der VI. Nebengruppe mit GeX_4 , SnX_4 und InX_3 ($X=Cl, Br, I$) die Metall-Metall-Bindungen in den Anionen gelöst werden. Grundsätzlich andersartig verlaufen entsprechende Reaktionen mit Dikalium-octacarbonyl-diferrat(-I), das nach röntgenographischen Untersuchungen von CHIN, SMITH, WILSON und BEAU² eine unverbrückte Struktur mit D_{3d} -Symmetrie besitzt. So bilden sich bei den Umsetzungen dieser Anionen mit Ph_3SnCl oder Ph_2SnCl_2 Komplexe mit linearen $Sn-Fe-Fe-Sn$ -Bindungen, d.h. es erfolgt keine Spaltung der $Fe-Fe$ -Bindung in der Ausgangsverbindung:

Die Strukturaufklärung dieser beiden neuen Komplexe bereitete insofern Schwierigkeiten, als vom $Fe_2(CO)_8(SnPh_3)_2$ kein Massenspektrum erhalten werden konnte, während im Massenspektrum von

$Fe_2(CO)_8(SnPh_2Cl)_2$ das massenhöchste Ion das $Fe_2(CO)_8(SnPh_2)_2^+$ ist.

Die sorgfältigen massenspektroskopischen Untersuchungen, die auch auf die Methylverbindungen $Fe_2(CO)_8(SnMe_3)_2$ und $Fe_2(CO)_8(SnMe_2Cl)_2$ ausgedehnt wurden, ergaben, daß die Moleküle einer elektronenstoßinduzierten Abspaltung von 2 Me- bzw. 2 Cl-Radikalen unterliegen. Daher können bei diesen Verbindungen die massenhöchsten Ionen nicht die Molekülionen sein.

In den FIR- und Ramanspektren der Phenyl-derivate (Tab. I) beobachtet man bei $163-150\text{ cm}^{-1}$, die $(FeFe)$ -Valenzschwingung, deren Frequenzlage mit derjenigen im Octacarbonyl-diferrat-anion identisch ist. Das beweist somit eindeutig, daß bei den beschriebenen Umsetzungen keine Spaltung der $Fe-Fe$ -Bindung erfolgt. Unter Zugrundelegung von $Fe-Fe$ -Bindungen sind in den beiden Komplexen $Ph_3Sn(OC)_4Fe-Fe(CO)_4SnPh_3$ und $ClPh_2Sn(OC)_4Fe-Fe(CO)_4SnPh_2Cl$ prinzipiell 3 Isomere denkbar (Tab. II). Da in ihren IR-Lösungsspektren (Tab. I) jeweils nur 2 $\nu(CO)$ -Banden auftreten, liegen in beiden Verbindungen *trans-trans*-Isomere mit einer linearen $Sn-Fe-Fe-Sn$ -Verknüpfung vor. Damit scheiden Strukturen mit planaren Fe_2Sn_2 -Vierringen aus, wie sie von anderen Arbeitskreisen bei ähnlich zusammengesetzten Komplexen nachgewiesen werden konnten³⁻¹⁰.

Bei den auf gleichem Wege dargestellten Methyl-derivaten $Me_3Sn(OC)_4Fe-Fe(CO)_4SnMe_3$ und $ClMe_2Sn(OC)_4Fe-Fe(CO)_4SnMe_2Cl$ lassen sich auf-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. BEHRENS, Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-8520 Erlangen.

Tab. I. Charakteristische Banden in den Schwingungsspektren von $Fe_2(CO)_8(SnPh_3)_2$ und $Fe_2(CO)_8(SnPh_2Cl)_2$ (cm^{-1}).

$Fe_2(CO)_8(SnPh_3)_2$				$Fe_2(CO)_8(SnPh_2Cl)_2$			
fest KBr/PE	IR Lsg./CH ₂ Cl ₂	Raman Festkörper	Zuordnung	fest KBr/PE	IR Lsg./CH ₂ Cl ₂	Raman Festkörper	Zuordnung
2055 st 2022 Sch 1993 sst 1985 Sch	b	2065 st 2000 sst	$\nu(CO)$	2070 Sch 2060 st 2023 Sch 2000 sst 1985 Sch	b	2065 st 2001 sst	$\nu(CO)$
190 m 180 Sch 163 s		181 sst 151 st		336 sst 327 sst 180 Sch 170 st 150 s		338 s 327 s 183 sst 158 st	

Tab. II. Mögliche Isomere bei $Fe_2(CO)_8(SnR_3)_2$ und $Fe_2(CO)_8(SnR_2Cl)_2$ und die Anzahl ihrer $\nu(CO)$ -Absorptionen ($R = Ph, Me$).

Struktur	und	Pseudo-symmetrie	max. Anzahl der $\nu(CO)$ -Banden ohne Kopplung
		<i>cis-cis</i> C _s , C _s	4 (3 A' + A'')
		<i>cis-trans</i> C _s , C _{4v}	6 (3 A' + A'', A ₁ + E)
		<i>trans-trans</i> C _{4v} , C _{4v}	2 (A ₁ + E)

grund der $\nu(CO)$ -Absorptionen keine eindeutigen Strukturaussagen im Sinne von Tab. II machen, da in diesen Fällen offenbar Isomerengemische vorliegen.

Sämtliche Verbindungen der Zusammensetzung $Fe_2(CO)_8(SnR_3)_2$ und $Fe_2(CO)_8(SnR_2Cl)_2$ ($R = Ph, Me$) werden nach dem Abziehen des THF aus *n*-Hexan umkristallisiert. Die jeweiligen Analysen, Molmassenbestimmungen, Ausbeuten und Farben sind aus Tab. III ersichtlich.

Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie e. V., Fonds der Chemie, zu großem Dank verpflichtet.

Tab. III. Analysen, rel. Mol-Massen, Ausbeuten und Farben von $Fe_2(CO)_8(SnR_3)_2$ und $Fe_2(CO)_8(SnR_2Cl)_2$ ($R = C_6H_5, CH_3$).

Verbindungen	Analysen [%] gef. (ber.)					Rel. Mol-massen gef. (ber.)	Aus-beuten [%]	Farben
	C	H	Fe	Sn	Cl			
$Fe_2(CO)_8[Sn(C_6H_5)_3]_2$	51,31 (51,01)	3,06 (2,89)	10,56 (10,78)	22,59 (22,93)		1052 (1035,1)	75	gelb-braun
$Fe_2(CO)_8[Sn(C_6H_5)_2Cl]_2$	40,67 (40,33)	2,13 (2,10)	11,58 (11,72)	24,71 (24,94)	7,32 (7,44)	983 (951,8)	70	gelb-braun
$Fe_2(CO)_8[Sn(CH_3)_3]_2$	25,03 (25,33)	2,49 (2,70)	16,51 (16,77)	35,53 (35,80)		687 (663,1)	73	gelb-grün
$Fe_2(CO)_8[Sn(CH_3)_2Cl]_2$	20,52 (20,46)	1,50 (1,70)	15,56 (15,80)	33,48 (33,70)	9,96 (10,19)	735 (703,98)	81	gelb-grün

¹ H. BEHRENS, M. MOLL und E. SIXTUS, Z. Naturforsch. **32b**, 1105 [1977].

² H. B. CHIN, M. B. SMITH, R. D. WILSON und R. BEAU, J. Am. Chem. Soc. **96**, 5285 [1974].

³ F. HEIN und W. JEHN, Liebigs Ann. Chem. **684**, 4 [1965].

⁴ J. D. COTTON, S. A. R. KNOX, J. PAUL und F. G. A. STONE, J. Chem. Soc. A **1967**, 264.

⁵ T. J. MARKS und A. R. NEWMAN, J. Am. Chem. Soc. **95**, 769 [1973].

⁶ R. B. KING und F. G. A. STONE, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3833 [1960].

⁷ A. B. CORNWELL, P. G. HARRISON und J. A. RICHARDS, J. Organomet. Chem. **76**, C 26 [1974].

⁸ A. B. CORNWELL, P. G. HARRISON und J. A. RICHARDS, J. Organomet. Chem. **108**, 47 [1976].

⁹ J. D. COTTON, J. DUCKWORTH, S. A. R. KNOX, P. F. LINDLEY, J. PAUL, F. G. A. STONE und P. WOODWARD, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1966**, 253.

¹⁰ C. J. GILMORE und P. WOODWARD, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1972**, 1387.