

Reduktive Aktivierung des Metallaheterocyclobutadienkomplexes $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{---CH---CPh---S}]$

Th. Fässler, G. Huttner ^{*}, D. Günauer, S. Fiedler und B. Eber

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. Mai 1989)

Abstract

The compound $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{---CH---CPh---S}]$ (**1a**) may be described as an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ derivative of a 1,2-ferrathiacyclobutadiene ligand. The CO groups of **1a**, which are very difficult to substitute by thermal activation, are readily exchanged when compared with $\text{P}(\text{OMe})_3$, by reductive electrocatalysis. Reductive initiation of substitution is also possible by the reduction of **1a** with Na/Hg or t-BuLi. The mechanism of the reductively-initiated formation of the products **1b** and **1c**, in which one or two carbonyl groups, respectively, of **1a** are replaced by $\text{P}(\text{OMe})_3$ as well as the formation of a monosubstituted derivative of **1a**, in which an axial CO group of the heterometallacyclobutadiene ligand is replaced by $^t\text{BuP}(\text{OMe})_2$ (**1d**) is discussed with respect to electrochemical, spectroscopic and structural data. $^t\text{BuLi}$ can activate **1a** not only by single electron transfer: the addition of $^t\text{Bu}^-$ at the sulfur center of **1a** leads to an anionic CO-insertion product, which, by subsequent alkylation, may be trapped as $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^4\text{-(CO)}_3\text{Fe---C(OEt)---CH---C(Ph)---S(t-Bu)}]$ (**2b**). Insertion of CO in **1a** is also initiated by Na/Hg reduction; oxidative work up with I_2 gives $\text{Fe}(\text{CO})_3[\eta^4\text{-(CO)}_3\text{Fe---S---C(Ph)---CH---C=O}]$ (**3**). Thermal activation readily decarbonylates **3** to give **1a**. The individual results are consistently described in a common reaction scheme. The structures of **1d**, **2** and **3** have been determined by X-ray diffraction studies.

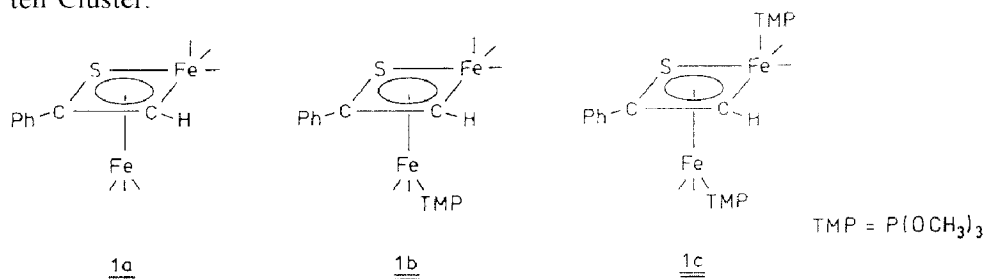
Zusammenfassung

Die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{---CH---CPh---S}]$ (**1a**) kann als $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Derivat eines 1,2-Ferrathiacyclobutadien Liganden aufgefasst werden. Die CO-Gruppen von **1a**, die bei thermischer Aktivierung nur schwer zu substituieren sind, lassen sich reduktiv elektrokatalytisch leicht gegen $\text{P}(\text{OMe})_3$ austauschen. Die reductive Einleitung der Substitution gelingt auch durch Reduktion von **1a** mit Na/Hg oder

¹BuLi. Der Mechanismus der reaktiv eingeleiteten Bildung der Produkte **1b** und **1c**, in denen eine bzw. zwei Carbonylgruppen von **1a** durch P(OMe)₃ ersetzt sind, sowie die Bildung eines Monosubstitutionsderivates von **1a**, in dem eine axiale CO-Gruppe des Heterometallacyclobutadien Liganden durch ¹BuP(OMe)₃ ersetzt ist, wird anhand elektrochemischer, spektroskopischer und strukturanalytischer Befunde diskutiert. ¹BuLi vermag **1a** nicht nur durch Einelektronenübertragung zu aktivieren; die Addition von t-Bu⁻ an das Schwefelzentrum von **1a** führt zu einem anionischen CO-Insertionsprodukt, das durch nachfolgende Alkylierung als Fe(CO)₃[η⁴-(CO)₃Fe≡C(OEt)≡CH≡C(Ph)-S(¹Bu)] (**2b**) abgefangen werden kann. CO-Insertion in **1a** wird auch durch Reduktion mit Na/Hg ausgelöst; oxidative Aufarbeitung mit I₂ ergibt Fe(CO)₃[η⁴-(CO)₃Fe≡S≡C(Ph)≡CH-C=O] (**3**). **3** wird thermisch leicht zu **1a** decarbonyliert. Die Einzelergebnisse lassen sich in einem gemeinsamen Reaktionsschema konsistent deuten. Der Bau von **1d**, **2** und **3** wird durch Röntgenstrukturanalyse belegt.

Einleitung

Die Verbindung **1a** [1] entspricht mit einem idealisiert tetragonalen, pyramidalen Gerüst im Rahmen des lokalisierten Modells der 18-Elektronenregel einem gesättigten Cluster.



Als *nido*-oktaedrische Verbindung hat sie im vollständig delokalisierten Modell von Wade [2] die richtige Elektronenzahl. Ihre Struktur [1] wird am besten in einem partiell lokalisierten Modell verständlich, bei dem der Fe(CO)₃≡CH≡CPh≡S-Cyclus als Metallaheterocyclobutadien gesehen wird [1,3–5]. In jedem dieser Modelle erscheint die Verbindung **1a** im Einklang mit ihrer Beständigkeit und ihrer relativen Reaktionsträgheit [3] als gesättigt. Es ist daher zu erwarten, dass **1a** weder sehr leicht ein Elektron abgeben, noch ein Elektron aufnehmen würde. Wenn es dennoch gelänge **1a** zum Radikal-Kation **1a**⁺⁺ oder -Anion **1a**⁻ umzusetzen, so sollten diese Spezies labil und reaktiv sein. Wir berichten hier über elektrochemische und präparative Untersuchungen an **1a** [1] und seinen Derivaten **1b**, **1c** [3], welche die hier aufgestellten Hypothesen belegen.

Cyclovoltammetrie und elektrokatalytische Substitution von **1**

Bei 25°C sind sowohl Oxidation als auch Reduktion von **1a** nach den Ergebnissen der Cyclovoltammetrie irreversibel (Fig. 1). In Acetonitril als Lösungsmittel und bei höheren scan-Geschwindigkeiten wird die Reduktion von **1a** quasireversibel ($I_{\text{Red}} \gg I_{\text{Ox}}$). Erst bei -20°C wird die Reduktion von **1a** auch bei einer scan-

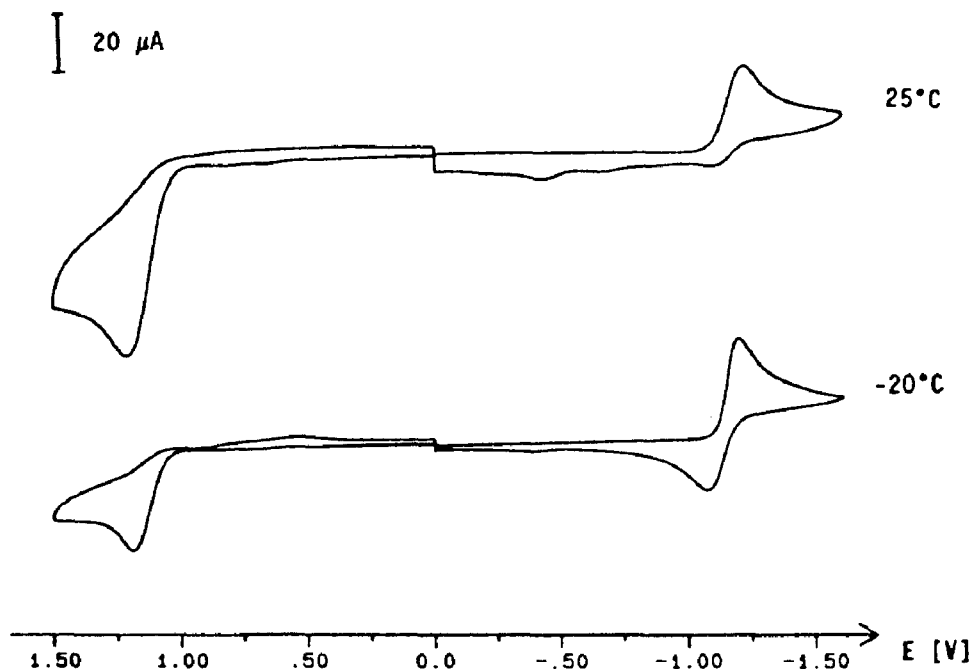


Fig. 1. Cyclovoltammogramm von **1a**: $1 \cdot 10^{-3}$ molar in 0.1 molarer $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung, Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s bei 25 und -20°C . Potentiale und eingesetzte Elektroden vgl. Tab. 1.

Geschwindigkeit von 50 mV/s reversibel. Die Oxidation bleibt bei dieser Temperatur irreversibel (Fig. 1). Qualitativ analog verhalten sich die Derivate **1b**, **1c**.

Wie erwartet verschieben sich sowohl die Oxidations- als auch die Reduktionspotentiale bei zunehmender Substitution von Carbonylliganden durch TMP (TMP = $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$) nach negativen Potentialen (Tab. 1). Dennoch ist auch bei **1c**, dessen irreversible Oxidation bereits bei +0.66 V stattfindet, der Oxidationsprozess nicht reversibel. Die Reversibilität des Reduktionsvorganges nimmt mit steigender Substitution zu, so dass **1c**, von den drei Verbindungen **1a–1c** bereits 25°C , bei sonst gleichen Bedingungen, das grösste Verhältnis $I_{\text{Ox}}/I_{\text{Red}}$ zeigt. Die beobachtete Abfolge der Reduktionspotentiale **1a–1c** liess es möglich erscheinen, **1a** elektroka-

Tabelle 1

Cyclovoltammetrische Daten ^a von **1a**, **1b** und **1c** (TMP = $\text{P}(\text{OMe})_3$)

Verbindung	Reduktion			Oxidation 22°C E_p^b
	22°C E_p^{Red}	-20°C $E_{1/2}$	ΔE	
$\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CH}\equiv\text{CPh}\text{S}]$ (1a)	-1.19	-1.14	90 mV	+1.22
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{TMP})[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CH}\equiv\text{CPh}\text{S}]$ (1b)	-1.47	-1.40	130 mV	+0.90
$\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{TMP})[\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{TMP})\text{CH}\equiv\text{CPh}\text{S}]$ (1c)	-1.69 ^c	-1.64	170 mV	+0.66 ^d

^a Cyclovoltammogramme: Substanz $1 \cdot 10^{-3}$ molar in 0.1 molarer $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung, Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV/s, Potentiale in Volt gegen ges. Kalomelektrode an Glassy Carbon Elektrode. ^b E_p entspricht dem Maximum des irreversiblen Übergangs bei 200 mV/s. ^c Rückoxidationspeak bei -1.56 und 1.34 V. ^d Rückreduktionspeak bei +0.01 und +0.13 V.

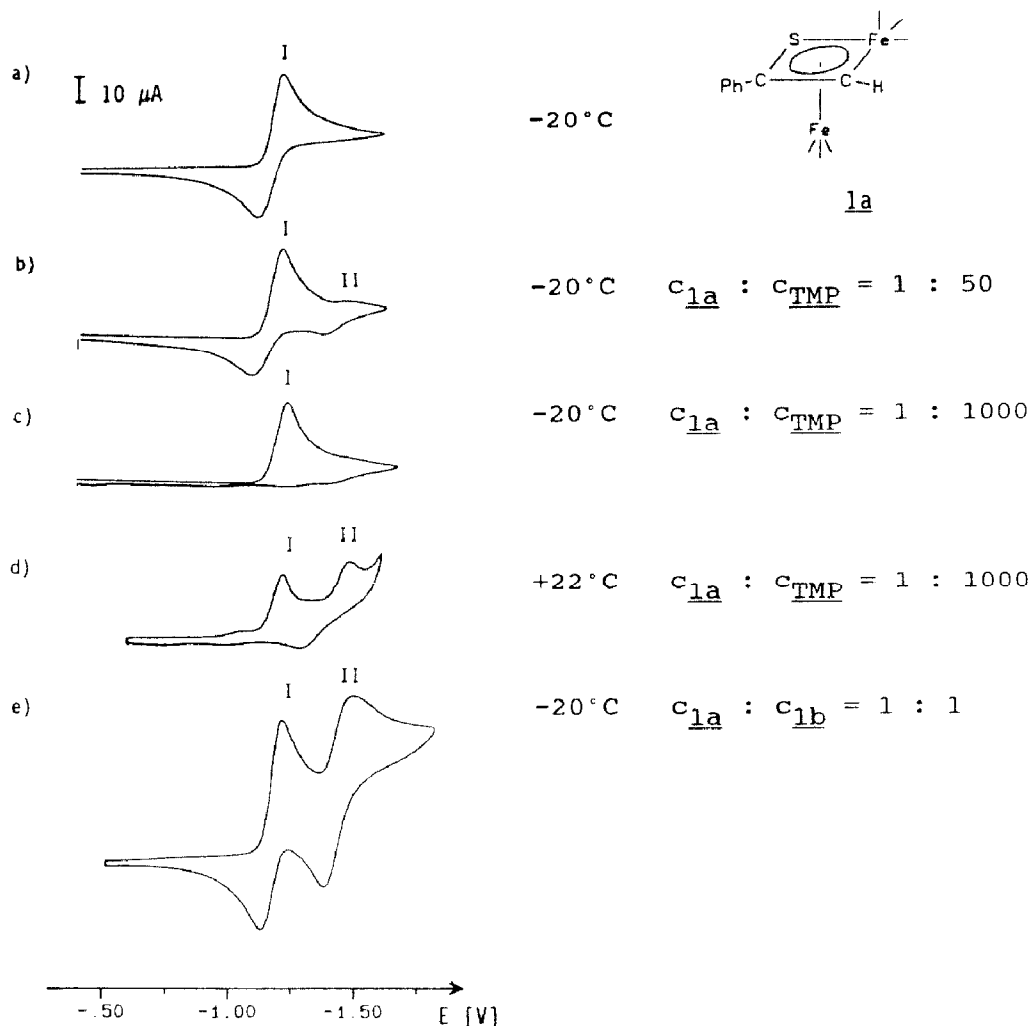
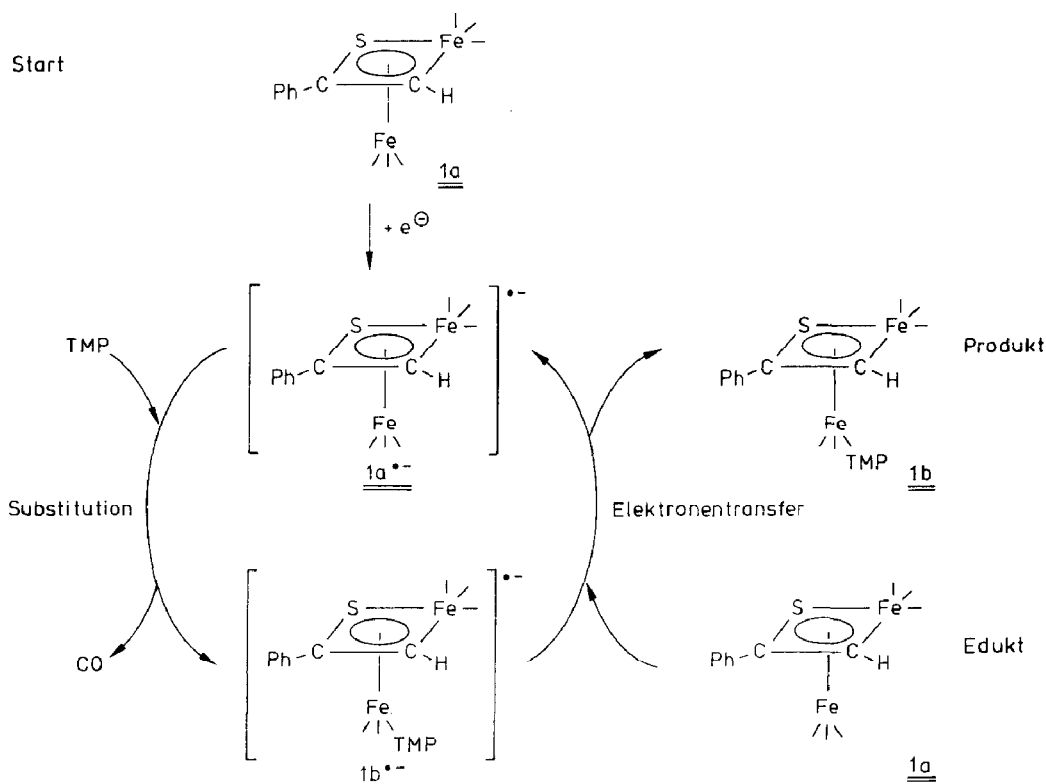


Fig. 2. Cyclische Voltammogramme in 0.1 molarer Bu_4NPF_6/CH_3CN -Lösung, Spannungsvorschubgeschwindigkeit 50 mV/s, Potentiale in Volt gegen ges. Kalomelektrode (mit Elektrolytschlüssel) an einer Glassy Carbon Elektrode. (a) **1a**, $1 \cdot 10^{-3}$ -molar, $-20^\circ C$; (c) **1a** mit ca. 50-fachem molaren Überschuss an TMP, $-20^\circ C$; (b) **1a** mit ca. 1000-fachem Überschuss an TMP, $-20^\circ C$; (d) **1a** mit ca. 1000-fachem Überschuss an TMP, $+22^\circ C$; (e) **1a** und **1b**, $-20^\circ C$. Signal I (bzw. Signal II) entspricht dem Reduktionspeak der Verbindung **1a** (bzw. **1b**).

talytisch mit TMP zu substituieren [6]. Um dies zu überprüfen wurde **1a** zunächst bei $-20^\circ C$ einer Elektrolyse unterworfen. Es konnte gezeigt werden, dass **1a** in einem Einelektronenschritt reduziert wird (vgl. Exp. Teil).

Zur Überprüfung, ob **1a**⁻ gegenüber TMP substitutionslabil ist, wurden Cyclovoltammogramme von **1a** im Beisein unterschiedlicher TMP-Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen (Fig. 2).

Figur 2 zeigt unter (a) das Cyclovoltammogramm von **1a** und unter (e) das Cyclovoltammogramm einer äquimolaren Mischung aus **1a** und **1b**. Unter (b) ist das Cyclovoltammogramm abgebildet, das entsteht, wenn 10^{-3} -molare Lösungen von **1a** (CH_3CN) bei $-20^\circ C$ mit einem 50-fachen molaren Überschuss an TMP versetzt werden. Das mit II bezeichnete Signal deutet die Entstehung von **1b** an. Bei einem



Schema 1. Elektrokatalytische Bildung von **1b**.

ca. 1000-fachen Überschuss an TMP erhält man das Cyclovoltammogramm (c) (Fig. 2). Das bei der Reduktion gebildete Radikalanion **1a**^{•-} (I, Fig. 2) reagiert nun vollständig ab (fehlender Rückoxiationspeak zu **1a**). Die Bildung von **1b** bleibt nahezu vollständig aus; vermutlich ist hier die Substitution rascher als die Rückübertragung eines Elektrons auf **1a**, so dass höher substituierte Produkte entstehen, deren Rückoxidation erst bei noch niedrigeren Potentialen beobachtet werden könnte. Wird derselbe Versuch bei 22°C ausgeführt, so erhält man das Cyclovoltammogramm (d) (Fig. 2, Peak II und der zu ihm gehörende Rückoxiationspeak bei ca. -1.3 V). **1a** wird auch bei diesen Bedingungen vollständig verbraucht.

Nach diesen cyclovoltammetrischen Untersuchungen erscheinen für eine präparative elektrokatalytische Substitution Bedingungen geeignet, bei denen der Elektronentransfer von **1b**^{•-} auf **1a** rasch genug ist, um Zweitsubstitution zu verhindern. Solche Bedingungen wurden bei +22°C mit einem ca. 50-fachen molaren Überschuss an TMP gefunden. Für die quantitative Umsetzung von **1a** zu **1b** und **1c** war bei einem Potential, bei dem die Reduktion von **1a** eben beginnt, unter diesen Bedingungen nur 2% der für die vollständige Reduktion von **1a** → **1a**^{•-} notwendigen Ladungsmenge erforderlich. Die Ausbeute an **1b** bzw. **1c** lag bei 79 bzw. 17%. Zersetzung zu unlöslichen Produkten wurde nicht beobachtet. Insgesamt belegen die Beobachtungen die in Schema 1 wiedergegebene Reaktionshypothese.

In einem initiiierenden Schritt wird **1a** elektrochemisch zu **1a**^{•-} umgesetzt (Schema 1). Das katalytische Wechselspiel entspricht im Wesentlichen dem Elektronentransfer

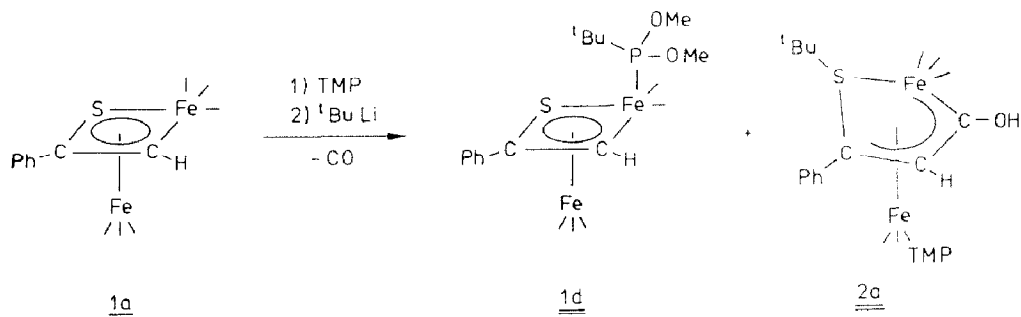
zwischen dem aus $1a^{--}$ entstehenden $1b^{--}$ und dem Edukt $1a$. Als Produkt wird hierbei $1b$ gebildet. Die Bildung des Nebenproduktes $1c$ ist auf eine analoge Elektronenübertragung des aus $1b^{--}$ entstehenden $1c^{--}$ und $1b$ zurückzuführen. Der in Schema 1 skizzierte Mechanismus hat eine Reihe von Analoga in der metallorganischen Chemie [6].

Durch chemische Reduktion eingeleitete Umwandlungen von 1

Das Ergebnis der elektrokatalytischen Substitution von $1a$ (s. o.) ist auch von präparativem Interesse, da das Monosubstitutionsprodukt von $1a$, die Verbindung $1b$, bei thermischer Aktivierung von $1a$ (100°C [3]) nur als Nebenprodukt von $1c$ entsteht. Insgesamt legen die oben beschriebenen Versuche nahe, das Verhalten von $1a$ bei seiner Aktivierung mit chemischen Reduktionsmitteln zu untersuchen.

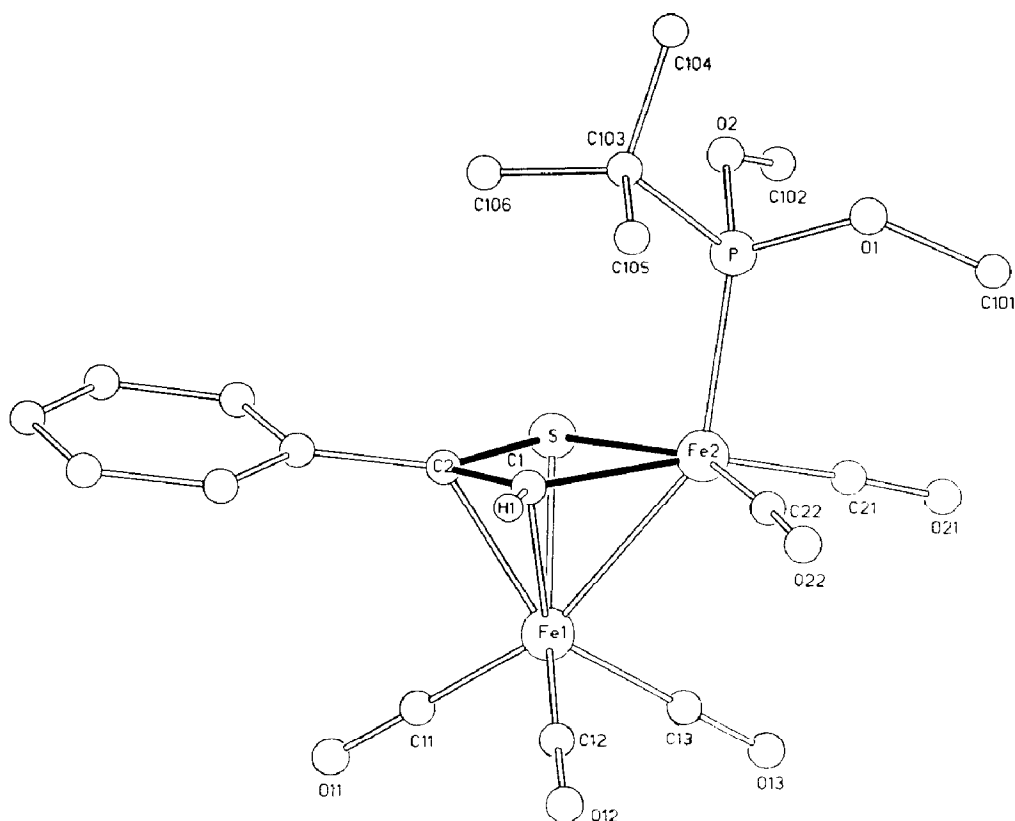
In Übereinstimmung mit den elektrochemischen Befunden reagiert $1a$ mit TMP schon zwischen 0 und 10°C rasch unter Bildung von $1b$, wenn die Reaktionsmischung kurzzeitig über Na/Hg gerührt wird. Die Ausbeute an $1b$ beträgt hierbei 58%. Die relativ kleine Ausbeute ist verständlich, da Na/Hg von seinem Redoxpotential her nicht nur $1a$, sondern auch dessen Substitutionsderivate reduzieren kann. Diese Reduktion von $1b$ ist offenbar langsam genug um die Isolierbarkeit von $1b$ zu gewährleisten. Von den bei der Reaktion gebildeten Nebenprodukten lässt sich $1b$ chromatographisch leicht abtrennen; als lösliches Nebenprodukt entsteht die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TMP})_2$ [7].

Die Aktivierung von $1a$ lässt sich auch mit $^t\text{BuLi}$ als Reduktionsmittel erreichen. Werden Gemische von $1a$ im Beisein von TMP mit $^t\text{BuLi}$ versetzt, so bildet sich die Verbindung $1d$. Der $^t\text{BuP}(\text{OMe})_2$ -Ligand von $1d$ wird dabei vermutlich durch Substitution von OMe gegen ^tBu aus $\text{P}(\text{OMe})_3$ und $^t\text{BuLi}$ in einer unabhängigen Reaktion gebildet.



Während die analytischen und spektroskopischen Daten $1d$ als Produkt der Substitution einer CO-Gruppe von $1a$ durch $^t\text{BuP}(\text{OMe})_2$ ausweisen, ist das $\nu(\text{CO})$ -Spektrum von $1d$ von dem für $1b$ beobachteten sehr verschieden (Exp. Teil). Dies legt die Vermutung nahe, dass sich der Substitutionsort in $1d$ von dem in $1b$ unterscheidet. In $1b$ war die Substitution der facial koordinierten Eisen-carbonylgruppe durch eine Strukturanalyse nachgewiesen worden [3]. Nach den Ergebnissen der Strukturanalyse von $1d$ (Fig. 3, Tab. 2 [8*]) befindet sich der

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

Fig. 3. Struktur von **1d** [8].

eingetretene Ligand, in der Tat anders als bei **1b**, in axialer Stellung am ringständigen Eisen von **1c**.

Die Verbindungen **1b** und **1c** [3] sind ebenso wie **1a** [10] fluktuierende Moleküle: Einer der an ihnen beobachteten dynamischen Prozesse lässt sich durch den bei Raumtemperatur rasch erfolgenden Austausch zwischen facial koordiniertem und ringständigen Eisen beschreiben [3,10].

Die NMR-Spektren von **1d** (siehe Exp. Teil) zeigen, dass die Gerüststruktur dieses Moleküls zwischen 298 und 233 K nicht fluktuiert: Man beobachtet in diesem Temperaturbereich nur ein lagekonstantes und sich auch nicht verbreiterndes

Tabelle 2

Abstände (pm) und Winkel (Grad) ^a der Verbindung **1d**

Fe(1)–Fe(2)	254.4(2)	Fe(2)–S	229.4(2)	S–Fe(2)–C(1)	70.6(2)
S–C(2)	174.0(7)	C(2)–C(3)	151(1)	C(2)–C(1)–Fe(2)	105.5(5)
C(2)–C(1)	140(1)	C(1)–Fe(2)	192.4(7)	S–C(2)–C(1)	102.4(5)
Fe(1)–S	224.6(3)	Fe(1)–C(1)	212.1(8)	P–Fe(2)–S	100.0(1)
Fe(1)–C(2)	205.6(7)	Fe(2)–P	218.9(3)	Fe(2)–S–C(2)	81.5(2)
P–C(103)	182.9(8)	P–O(1)	158.6(6)	C(1)–C(2)–C(3)	130.2(7)
P–O(2)	157.6(8)			P–Fe(2)–C(1)	102.0(2)
				S–C(2)–C(3)	126.4(6)

^aIn Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

³¹P-NMR-Signal; für **1b** werden hingegen bei tiefer Temperatur drei Signale entsprechend dem Vorliegen dreier verschiedener Isomere gefunden [3]. Die unterschiedlichen Substitutionsorte, die für **1b** und **1d** durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen wurden [3], sind vermutlich ebenso wie das unterschiedliche dynamische Verhalten der beiden Verbindungen, auf den ungleichen Raumbedarf der Liganden zurückzuführen. Die erhebliche Sperrigkeit des ^tBuP(OMe)₂-Liganden in **1d** wirkt sich auch auf das Erscheinungsbild der ¹H-NMR-Spektren von **1d** aus. Für die beiden diastereotopen OMe-Gruppen des Liganden erwartet man auch bei "freier" Drehbarkeit des Liganden um die Fe–P-Achse zwei Signale, die bei allen Temperaturen (233–298 K) als zwei deutlich voneinander abgesetzte Dubletts (³J(PH) = 12 Hz) erscheinen. Von diesen beiden Dubletts bleibt dasjenige, welches bei höherem Feld auftritt (233 K, δ = 3.74 ppm) im ganzen Temperaturbereich unverändert scharf. Das andere (233 K, δ = 3.84 ppm) zeigt beim Erhöhen der Temperatur von 233 K aus eine deutliche Vergrößerung der Linienbreite. Bei 263 K wird Koaleszenz für dieses Signal beobachtet, bei 298 K ist das Dublett nahezu wieder ebenso scharf wie das Dublett der über den ganzen Temperaturbereich mit kleiner Linienbreite zu beobachtenden OMe-Gruppe. Das Signal der ^tBu-Gruppe zeigt über den gemessenen Temperaturbereich mit fallender Temperatur nur eine schwache Linienverbreiterung.

Die hier geschilderten Phänomene belegen für eine der phosphorständigen OMe-Gruppen eine gehinderte Rotation um die Phosphor–Sauerstoff-Bindungsachse. Diese Beobachtungen lassen verschiedene Interpretation zu: Wäre die Rotation des ^tBuP(OMe)₂-Liganden um die Fe–P-Achse bei allen Beobachtungstemperaturen eingefroren, so sollte man für die ^tBu-Gruppe dieses Liganden bei allen Temperaturen ein scharfes Signal beobachten; die OMe-Gruppen haben wegen der Chiralität des Clustergerüsts, an das der ^tBuP(OMe)₂-Ligand gebunden ist, verschiedene chemische Umgebung, so dass etwa auch bei der Geometrie, die im Festkörper gefunden wird, eine OMe-Gruppe in der Rotation stärker behindert ist als die andere. Ein solches Modell ist jedoch sehr restriktiv: Auch bei annähernd freier Rotation des ^tBuP(OMe)₂-Liganden um die Fe–P-Achse sind die OMe-Gruppen stets in chemisch verschiedenen Umgebungen, was dazu führen könnte, dass eine von ihnen wesentlich stärker behindert ist als die andere. Die beobachtete schwache Verbreiterung des ^tBu-Signals mit fallender Temperatur macht diese weniger restriktive Deutung plausibel.

Ringerweiterungsprodukte von **1a**

Bei der Darstellung von **1d** entstehen mehrere Nebenprodukte; auf die Analyse dieses Substanzgemisches wurde wegen dessen Komplexität verzichtet. Bei einem der Ansätze wurde aus dem Nachlauf einer Chromatographiezone ein rotes Öl gewonnen, das sich durch mehrmaliges umkristallisieren aus n-Pentan/CH₂Cl₂ weiter reinigen liess. Aus einer n-Pentan/Toluol-Lösung dieses Öls konnte schliesslich ein dünnes Kristallplättchen von **2a** gewonnen werden. Der Bau der Verbindung **2a** wurde durch eine Strukturanalyse (Fig. 4, [11*]) gesichert, die Zusammensetzung des erhaltenen roten Öls konnte mikroanalytisch als **2a** · CH₂Cl₂ charakterisiert werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2a** (Exp. Teil) findet man zwei Signale für die ^tBu-Gruppe; im gleichen Integralverhältnis (1/5) werden auch zwei Dubletts für die CH₃-Gruppen des TMP-Liganden beobachtet. Im ³¹P-NMR-Spektrum von **2a** be-

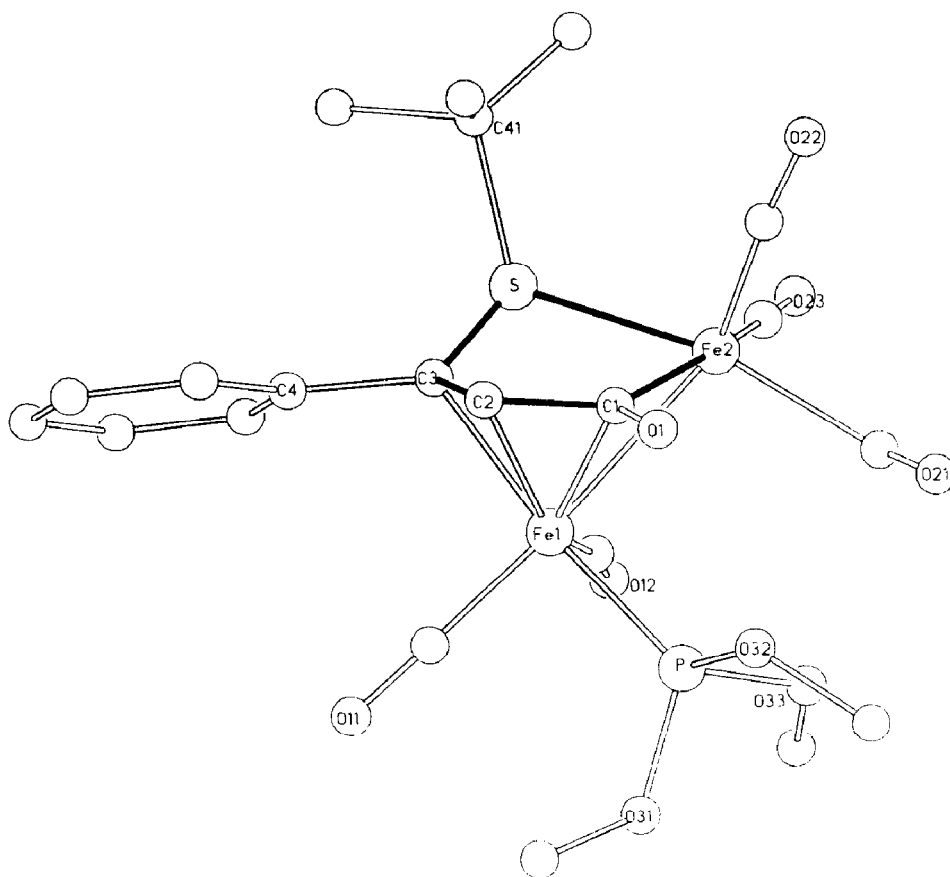
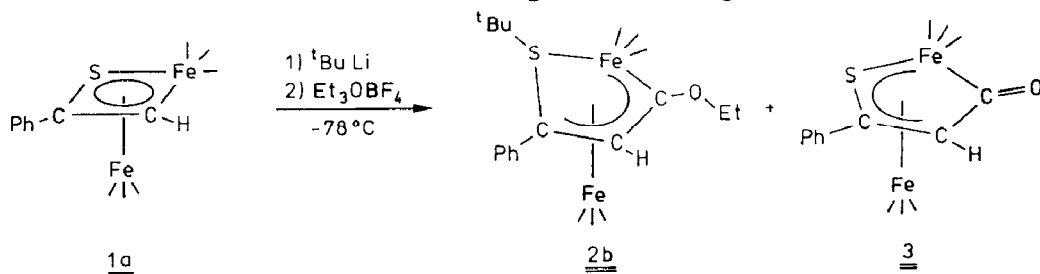
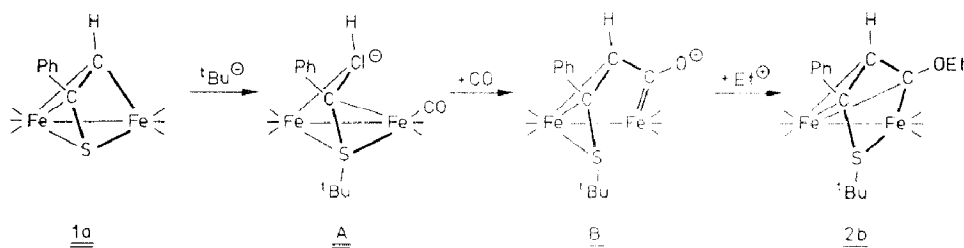


Fig. 4. Der Bau eines der Isomeren von **2a** [11].

obachtet man fünf Signale. Wenn auch die Erscheinungsbilder der NMR-Spektren ohne weitere Untersuchung nicht eindeutig aufeinander bezogen werden können, so zeigen sie doch, dass **2a** in mehreren isomeren Formen vorliegt. Dem entspricht das Ergebnis der Strukturanalyse eines Kristalls von **2a** [11]: Im Kristall findet man nebeneinander im relativen Mengenverhältnis 40/60 zwei Isomere von **2a**, von denen eines (Fig. 4) den TMP-Liganden am facial koordinierten Eisen (60%) trägt; im anderen Isomer besetzt der TMP-Ligand eine äquatoriale Position am ringständigen Eisen.

Die Entstehung von **2a** bei der Umsetzung von **1a** mit $t\text{BuLi}$ und TMP legt die Vermutung nahe, dass die Aktivierung von **1a** nicht nur, wie oben beschrieben, durch Eielektronenreduktion erfolgen kann, sondern auch durch formale nukleophile Addition eines Carbanions an den Schwefel von **1a**. Diese Hypothese wird durch die nachstehende Reaktionsfolge **1a** $\rightarrow$ **2b** belegt:



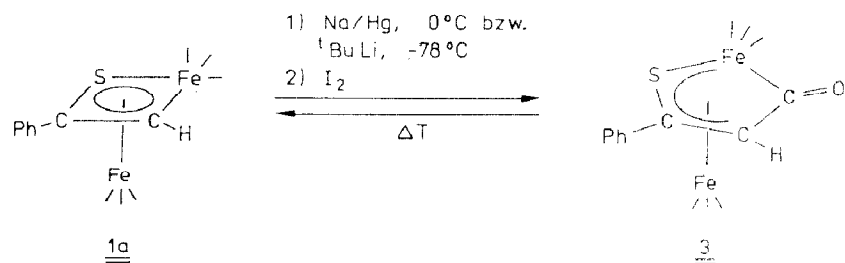


Schema 2. Reaktionshypothese zur Umwandlung **1a** → **2b**.

2b erweist sich als ein Derivat von **2a**, in dem die OH-Gruppe durch eine OEt-Gruppe ersetzt ist. Für die Bildung von **2b** aus **1a** erscheint ein Mechanismus wahrscheinlich, bei dem **1a** zunächst $t\text{Bu}^-$ am Schwefel addiert (bzgl. des Elektronenhaushalts entspricht die Addition eines Nukleophils an den Cluster einer Zweielektronenreduktion). Der damit zu postulierende Reaktionsablauf ist in Schema 2 skizziert.

Das Zwischenprodukt **A** (Schema 2) muss gegenüber **1a** eine Bindung geöffnet haben, um zwei Elektronen mehr im Clustergerüst unterbringen zu können. Eine Öffnung entsprechend dem Formelbild lässt die CH-Gruppe als carbanionisches Zentrum erscheinen, das im nächsten Schritt mit einer benachbarten CO-Gruppe eine Addition im Sinne der Bildung des cyclischen Acylmetallats (**B**) möglich macht. Die Sauerstoffalkylierung dieses Zwischenprodukts **B** führt dann zu **2b**. Bei der Synthese von **2b** entsteht als Nebenprodukt **3**, in dem eine CO-Gruppe zwischen die CH-Funktion und das Eisen des viergliedrigen Ringes von **1a** eingeschoben ist. Ein Vergleich der Festkörperstruktur von **2b** und **3** (Fig. 5, Tab. 3, Tab. 4 [8]) belegt, dass bezogen auf **1a** die CO-Gruppe in **3** und die COEt-Gruppe in **2b** an der gleichen Stelle in den Ring insertiert sind [12].

Die Bildung von **3** als Nebenprodukt von **2b** ist auf die reduzierende Wirkung von $t\text{BuLi}$ zurückzuführen: **3** wird in besseren Ausbeuten erhalten, wenn man **1a** zunächst mit $t\text{BuLi}$ reduziert und das Reaktionsprodukt dann mit I_2 oxidiert. Die Bildung einer anionischen Spezies bei der Umsetzung von **1a** mit $t\text{BuLi}$ lässt sich dabei IR-spektroskopisch belegen (siehe Exp. Teil). Die anschließende Oxidation mit I_2 führt zu **3**. Anstelle von $t\text{BuLi}$ als Reduktionsmittel kann ebenso Na/Hg für die Reduktion von **1a** eingesetzt werden. Oxidation des anionischen Zwischenprodukts (IR-Spektrum wie oben) mit I_2 liefert auch hier **3**.



Aufschlussreich für die Frage nach dem Mechanismus für die reduktive Aktivierung von **1a** ist die Beobachtung, dass **3** sehr leicht thermisch decarbonyliert wird. Dieser Prozess setzt in Lösung bereits bei 30°C ein. Die Umkehrung dieser Decarbonylierung, die direkte Bildung von **3** aus **1a** durch CO-Insertion, lässt sich dagegen nicht erreichen. Lösungen von **1a** nehmen auch bei CO-Partialdrücken von

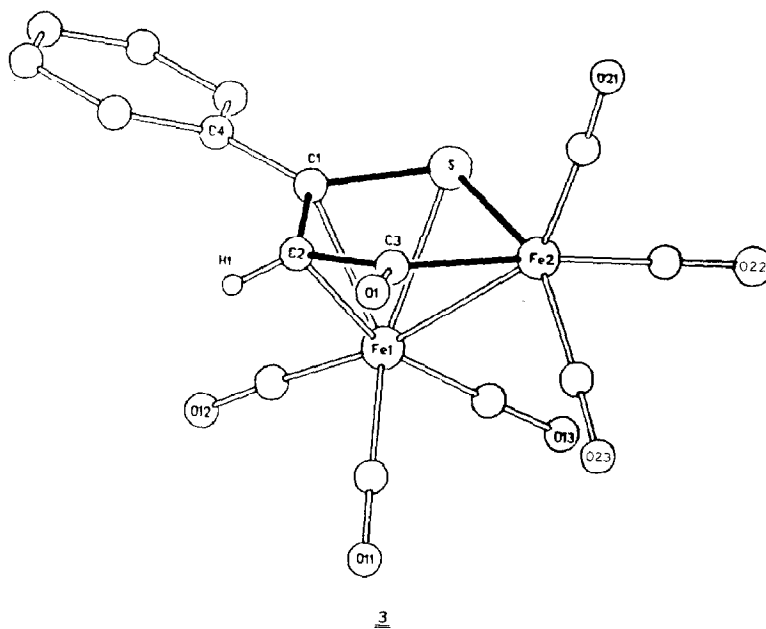
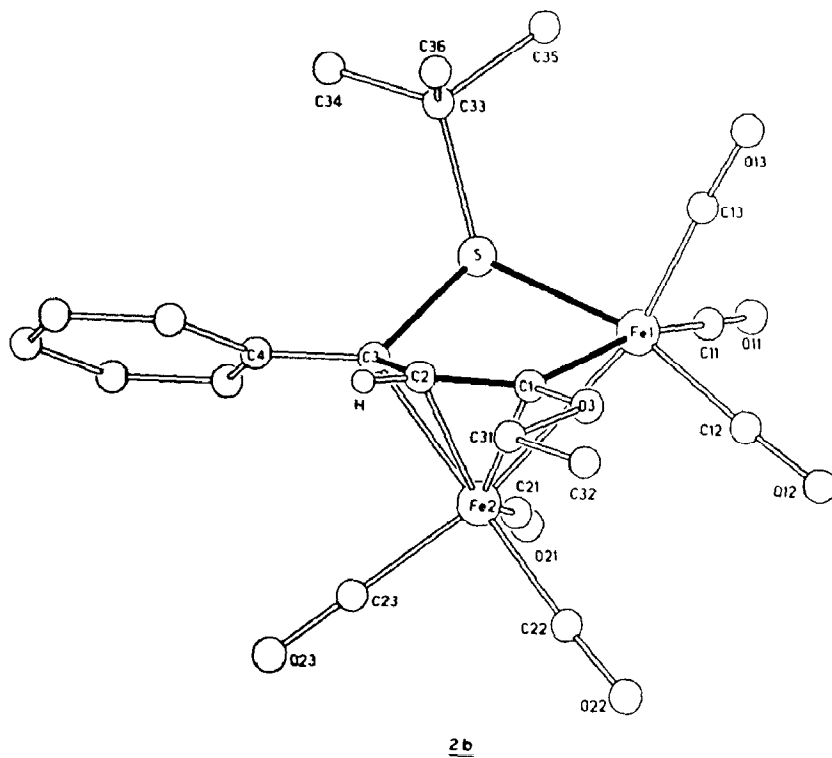


Fig. 5. Struktur der Verbindung **2b** und **3** [8].

Tabelle 3

Abstände (pm) und Winkel (Grad) ^a der Verbindung **2b**

Fe(1)–C(1)	201(2)	C(1)–C(2)	128(2)
C(2)–C(3)	148(2)	C(3)–S	186(1)
Fe(1)–S	226.9(6)	C(1)–O(3)	140(2)
O(3)–C(31)	147(2)	C(3)–C(4)	141(2)
S–C(33)	182(2)	Fe(2)–Fe(1)	262.3(3)
Fe(2)–C(1)	206(1)	Fe(2)–C(2)	205(2)
Fe(2)–C(3)	205(2)		
C(3)–S–Fe(1)	94.9(6)	S–Fe(1)–C(1)	85.1(6)
C(2)–C(3)–C(4)	127(1)	S–Fe(1)–C(1)	85.1(6)
Fe(1)–C(1)–C(2)	119(1)	S–C(3)–C(2)	107.8(9)
C(1)–Fe(1)–C(11)	159.7(7)		

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Abstand von der idealisierten Ebene durch Fe(1), C(1), C(2) und C(3) (pm): Fe(1) 2.6, C(1) – 6.8, O(3) – 1.1, C(2) 7.8, C(3) – 3.6, C(4) 1.5, Fe(2) – 168.0, C(31) 2.9, C(32) – 1.6, S 72.6. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen Fe(1), C(1), C(2), C(3) und Fe(1), S, C(3) beträgt 32°.

60 bar kein CO auf; **1a** bleibt unter diesen Bedingungen bei 20, 40 und 80 °C unverändert (Reaktionszeit 30 h). Die Reaktion **1a** → **3** erfolgt nur bei Aktivierung von **1a** durch primäre Reduktion. Ein mechanistisches Schema, das beide der durch Reduktion initiierten Reaktionen von **1a**, nämlich seine reduktiv katalysierte Substitution (s. o.), wie auch die Bildung von **3**, deuten kann, besteht in der Annahme der primären Öffnung einer Fe–C-Bindung von **1a**, auch beim Elektronentransfer unter Bildung des zu **A** (Schema 2) strukturell analogen radikalischen Zwischenprodukts **C** (Schema 3).

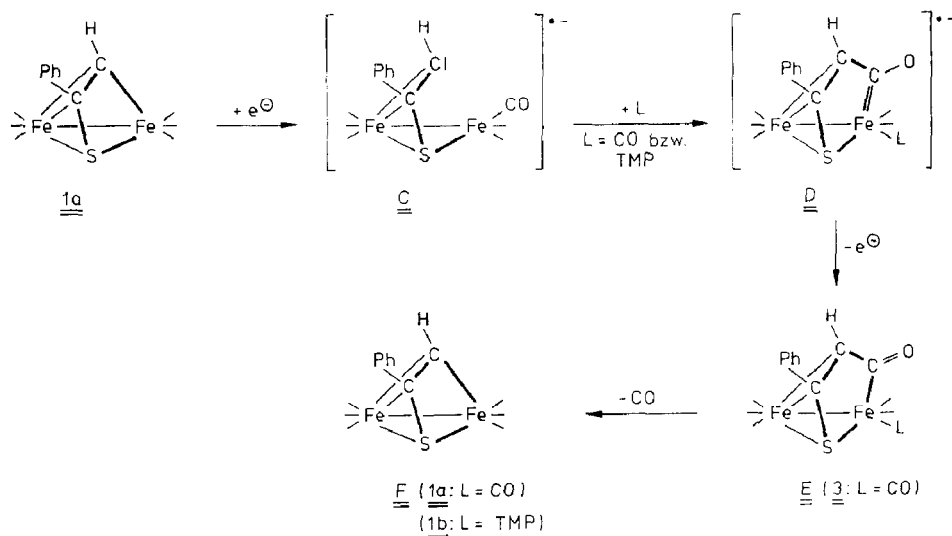
C addiert einen Zweielektronenliganden **L** (**L** = TMP oder CO) unter Bildung von **D**, das nach Elektronenabgabe zu **E** stabilisiert wird. Im Falle **L** = CO wird **E** als die Verbindung **3** isoliert. **E** verliert leicht eine CO-Gruppe und bildet **F**. Dies ist für **L** = CO in der Umwandlung **3** → **1a** nachgewiesen (s. o.). Für **L** = TMP erklärt das Schema die Bildung des Substitutionsprodukts **1b**.

Tabelle 4

Abstände (pm) und Winkel (Grad) ^a der Verbindung **3**

Fe(1)–Fe(2)	262.3(2)	Fe(1)–S	223.2(3)
Fe(1)–C(1)	211.8(7)	Fe(1)–C(2)	216.3(6)
Fe(2)–C(3)	196.9(8)	C(2)–C(3)	147.0(9)
C(1)–C(2)	140(1)	S–C(1)	171.7(8)
Fe(2)–S	220.1(2)	C(1)–C(4)	147.7(9)
C(3)–O(1)	122.1(8)		
S–Fe(2)–C(3)	87.1(2)	C(1)–S–Fe(2)	101.7(2)
S–C(1)–C(2)	113.2(5)	C(2)–C(3)–Fe(2)	111.3(5)
S–C(1)–C(4)	122.2(6)	C(2)–C(1)–C(4)	124.5(7)
O(1)–C(3)–C(2)	119.7(7)	O(1)–C(3)–Fe(2)	128.6(5)
Fe(1)–S–Fe(2)	72.6(1)	S–Fe(2)–C(21)	104.3(3)

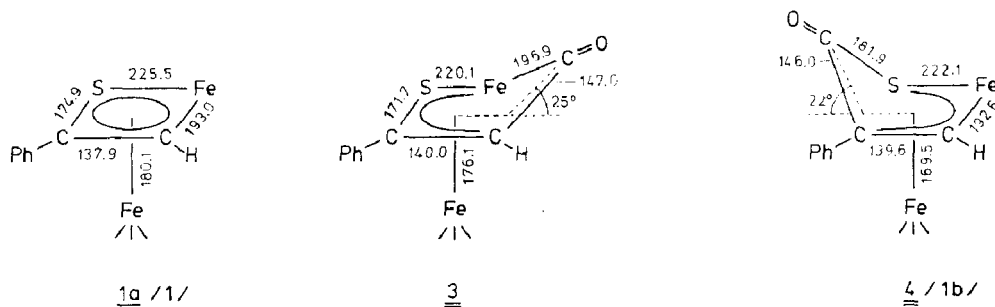
^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Abstand von der idealisierten Ebene durch Fe(2), S, C(1), C(2) (pm): Fe(2) – 1.0, S 1.7, C(1) – 2.4, C(2) 1.6, C(4) – 12.1, C(3) – 40.4, O(3) – 78.5, Fe(1) 176.1



Schema 3. Reaktionshypothese zur Aktivierung von **1a** durch Einelektronen-Reduktion.

Eine zu Komplex **3** isomere Verbindung **4** wurde früher schon beschrieben [1b]. Die Verbindung **3** und **4** leiten sich von **1a** beide durch Einschlebung von CO in den viergliedrigen Ring ab. Bei **3** ist die CO-Gruppe in eine Fe–C-Bindung eingeschoben, bei **4** ersetzt die CO-Gruppe eine C–S-Bindung von **1a**. In beiden Fällen ist das facial koordinierende Ringfragment nahezu eben (**3**: Tab. 4, **4**: [1b]); die Abstände im Ring sind ausgeglichen und liegen im Abstandsbereich zwischen Einfach- und Doppelbindung der jeweiligen Elementkombinationen. Da zudem die kohlenstoffständigen Substituenten nahezu in der – von den vier facial koordinierenden Bausteinen des Rings aufgespannten – Ebene liegen, ist die Beschreibung des koordinierten Ringteils durch das Modell eines Vier-Zentren 4π -Systems durch die Strukturen gerechtfertigt [1a,4]. Im weiteren Sinne sind die Verbindungen **3** und **4** insofern Analoga zu Cyclopentadienoneisenkomplexen [13]. Der Winkel zwischen der von der CO-Gruppe und ihren Substituentenatomen aufgespannten Ebene und der Ebene des koordinierten Ringteils ist in **3** und **4** (vgl. Schema 4) nahezu gleich.

In Gegensatz zu **3**, das schon bei 30 °C unter Bildung von **1a** decarbonyliert (s. o.), ist **4** bis über den Schmelzpunkt hinaus (110 °C) beständig. Seine ringständige CO-Gruppe lässt sich auch photochemisch nicht eliminieren; mehrstündiges Be-



Schema 4. Strukturvergleich von **1a** [1], **3** und **4** [1b]. Abstände in pm.

strahlen von Lösungen von **4** (CH_2Cl_2 oder THF) führt lediglich zu Zersetzung. Auch in Gegenwart von Me_3NO wird keine zu **1a** führende Decarbonylierung von **4** beobachtet. **4** zersetzt sich hierbei unter Bildung unlöslicher Produkte. Mechanistische Deutungsversuche für dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten werden davon ausgehen müssen, dass in **3** die CO-Gruppe einem ringständigen Eisen benachbart ist, während sie in **4** Bestandteil eines Thiocarboxylatbausteins ist. Der Vergleich des als Ligand aufgefassten fünfgliedrigen Ringes von **4** mit Cyclopentadienon [13] lässt erwarten [14], dass **4** sich relativ leicht reduzieren lässt. Die Ligandeneinheit von **4** lässt sich als homokonjugiertes Derivat des cyclischen 4π -Systems auffassen; auch von daher würde die Reduzierbarkeit von **4**, wie sie für **1a** gefunden wurde, plausibel erscheinen. In der Tat zeigt **4** ein Cyclovoltammogramm mit zwei jeweils reversiblen Reduktionssignalen, welche der umkehrbaren Bildung von $4^{\cdot-}$ und 4^{2-} aus **4** entsprechen ($4 \rightarrow 4^{\cdot-}$, $E_{1/2} = -0.47$ V; $4^{\cdot-} \rightarrow 4^{2-}$, $E_{1/2} = -0.70$ V; Bedingungen: Elektrolyt: 0.1 molare $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung; Geschwindigkeit: 50 mV/s; Elektroden: Pt; Standard: ges. Kalomel-Elektrode; Temperatur: 25°C). Beim Versuch, **4** chemisch mit LiAlH_4 zu reduzieren erhält man dagegen nur $(\mu_3\text{-S})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ [15] neben wenig $(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [16].

Schlussfolgerungen

Aus den oben beschriebenen Untersuchungen lassen sich folgende Aussagen ableiten:

- (1) Die reduktive Aktivierung *nido*-oktaedrischer Cluster (z. B. **1a**) eröffnet Reaktionswege, die anderen Aktivierungsmethoden verschlossen bleiben.
- (2) Einelektronenreduktion einerseits und Zweielektronenübertragung durch Addition von Nukleophilen andererseits, induzieren an **1a** Reaktionsabläufe, welche viele Gemeinsamkeiten haben. Die elektrochemisch ausgelöste Substitution an **1a** kann als Additions-Eliminierungssequenz verstanden werden; dieser Substitutionsverlauf ist für diamagnetische Carbonylmetallcluster in Detail nachgewiesen [17].
- (3) Die Strukturanalogie zwischen oberflächlich gesehen sehr verschiedenen Verbindungen wie Cyclopentadienontricarbyloleisen und **3** bzw. **4** lässt sich in einem Modell sehr gut begreifen, in dem Teile eines Clusters als π -Ligand aufgefasst werden.
- (4) Die Rotation einer phosphorständigen OMe-Gruppe in einem Cluster-ständigen $\text{RR}'\text{POMe}$ -Liganden (**1d**) kann bei ausreichender sterischer Hinderung bereits bei 260 K eingefroren sein.

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. Die zur Synthese verwendeten Reagenzien sind im Handel erhältlich, Verbindung **1a** wurde nach Lit. Zit. 1 dargestellt.

IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G; CaF_2 -Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 312, SS 20 Datensystem, Direkteinlasssystem Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C . NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ^1H :

TMS intern; ^{31}P : $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\delta = 139$ ppm). Zur Temperierung wurde für das Gerät Bruker AC 200 eine Temperatureinheit des Typs B-VT 1000 verwendet. CHN-Analysen: Analysator CHN-O-Rapid der Firma Heraeus. Ultraschallbad der Fa. Bender & Hobein, Laboson 200. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

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

Cyclovoltammogramme: Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einem zuvor ausgeheiztem 'Universal Mess- und Tritiergefäß' mit Thermostatmantel (Vol. 5–90 ml) der Fa. Metrohm unter nachgereinigter Argonatmosphäre (Reinigung wie Stickstoff) durchgeführt. Acetonitril und CH_2Cl_2 (Fa. Merck, Reinheitsgrad Uvasol) wurden mit Argon gesättigt und unter Argonatmosphäre über Calciumhydrid (CH_3CN) bzw. Molekularsieb (3 Å, CH_2Cl_2) aufbewahrt. Das verwendete Leitsalz $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ wurde aus Essigester/Pentan (5/1) umkristallisiert, mit Pentan gewaschen, am Hochvakuum (ca. 10^{-2} mbar) bei 60°C getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Gegenelektrode: Pt-Draht ($\varnothing$: 0.8 mm); Die Arbeitselektroden – Scheibenelektrode ($\varnothing$: 3 mm, Platin bzw. Glassy Carbon), Typ RDE 628 der Fa. Metrohm – wurden vor jeder Messung frisch poliert. $E_{1/2}$ und E_p gemessen gegen gesättigte Kalomelektrode (Radiometer K401) bzw. bei Temperaturen unterhalb von 0°C gegen gesättigte Kalomelektrode (EG&G Princeton Applied Research, GO115) mit Elektrolytschlüssel. Das Standardredoxpaar $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ besitzt unter den Messbedingungen an der Platinelektrode gegen die ges. Kalomelektrode mit Elektrolytschlüssel das Potential $E_{1/2} = 0.39$ V, $^D E = 70$ mV. Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG&G Princeton Applied Research. X-Y-Schreiber: BBC Goerz, Servagor (XT 733).

Die coulometrischen Messungen wurden in einer H-Zelle (Anoden- und Kathodenraum durch G4-Fritte getrennt) durchgeführt. Als Arbeitselektrode diente für die Reduktion Hg (5 cm^2), als Gegenelektrode wurde ein Zinkstab (3.2. mm $\varnothing$, Fa. Alfa Products), als Referenzelektrode ein Pt-Draht (0.8 mm $\varnothing$, Fa. Degussa) verwendet.

Coulometrie von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{---CH---CPh---S}]$ (1a)

In der mit Argon gespülten H-Zelle wurden 70 ml einer Lösung von **1a** (119.6 mg, 0.29 mmol) in 0.1 molarer $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei -20°C und einem Potential von -1.5 V elektrolysiert. Bei diesem Potential floss zunächst ein kathodischer Strom von 7.6 mA, der nach 1 h und der Aufnahme von 34.43 C auf den konstanten Wert von 1.2 mA abfiel. Der relativ hohe Grundstrom von 1.2 mA (Grundstrom einer reinen $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung ca. 0.3 mA) zeigt, dass partiell elektrochemisch aktive Zersetzungsprodukte entstanden waren.

Elektrokatalytische Substitution an $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{---CH---CPh---S}]$ (1a)

In die mit Argon gespülte H-Zelle wurden 122 mg (0.3 mmol) **1a** und 1.8 ml TMP (50-facher molarer Überschuss) in 70 ml 0.1 molarer $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung gegeben und über dem als Kathode geschalteten Hg gerührt. Die elektrokatalytische Reaktion wurde durch einem kathodischen Strom von 0.85 mA (Potential -1.0 V) gestartet. Nachdem 2.3% der theoretischen Ladungsmenge (bzgl. der Einelektronenreduktion **1a** $\rightarrow$ **1a** $^-$) erreicht waren (25 min, kathodischer Strom 0.33 mA), wurde das System sich selber überlassen. Der Verlauf der Substitutionsreak-

tion wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Nach 1 h bei Raumtemperatur konnte kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion des verbleibenden Rückstands mit n-Pentan/Toluol (1/1) wurden die festen Bestandteile des Extrakts über Kieselgel (5×1.5 cm) filtriert. Mit n-Pentan/Toluol (1/1) eluiert man zunächst **1b**, mit THF schliesslich **1c**. Kristallisation aus n-Pentan/Toluol-Lösung ergibt 120 mg **1b** (79%) und 30 mg **1c** (17%). Bei -20°C und einem Potential von -1.5 V (kathodischer Strom 8.5 mA bis 5% der theoretischen Ladungsmenge übertragen war) erhält man unter sonst gleichen Bedingungen neben unlöslichen Zersetzungsprodukten nur das Disubstitutionsprodukt **1c** in schlechten Ausbeuten.

Der Nachweis der Produkte **1b** und **1c** erfolgte durch Vergleich der IR- und Massenspektren mit authentischem **1b** und **1c** [3].

Reduktiv induzierte Ligandsubstitution an 1a

(a) Mit Natriumamalgam als Reduktionsmittel

350 mg (0.9 mmol) **1a** und 0.16 ml (1.3 mmol) TMP werden in 50 ml Et_2O gelöst und auf -30°C gekühlt. Die kalte Lösung wird zu dem in einem Schlenkrohr vorgelegten Natriumamalgam (0.8 g Na in 10 ml Hg) gegeben (das Na/Hg erstarrt dabei zunächst) und mit einem Magnetührer kräftig gerührt bis eine starke Farbtintensivierung der ursprünglich orangefarbenen Lösung stattfindet (ca. 10 min). Während der Reaktion wird das Schlenkgefäss in einem Eisbad gekühlt, so dass die Reaktionslösung eine Temperatur von 10°C nicht überschreitet. Die Lösung wird von ausgefallenen Feststoffen und dem Natriumamalgam dekantiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der verbleibende Rückstand in wenig n-Pentan/Toluol aufgenommen. Chromatographie über eine Kieselgelsäule (30×1.5 cm, -30°C) ergibt mit n-Pentan/Toluol (1/1) eine intensiv rote Zone, welche nach Umkristallisation aus n-Pentan bei -30°C 250 mg (55% bezogen auf **1a**) **1b** ergibt. Anschließend eluiert man noch eine kleine rote Zone, die wenig $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TMP})_2$ [7] enthält.

Elementaranalyse von **1b**: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{PS}$ (Molmasse 509.91) Ber. (Gef.) C, 37.68 (37.86); H, 2.96 (3.07) %. Schmp.: 74°C . Der spektroskopische Nachweis der Produkte **1b** und **1c** erfolgte durch Vergleich der IR-, ^1H -NMR- und Massenspektren mit dem auf andere Weise dargestellten **1b** und **1c** [3].

(b) Mit $^t\text{BuLi}$ als Reduktionsmittel

500 mg (1.2 mmol) **1a** und 0.3 ml (2.4 mmol) TMP werden in 70 ml Et_2O gelöst und auf -78°C gekühlt. Nach Zugabe von 2 ml $^t\text{BuLi}$ (1.8 molar in n-Pentan) lässt man die Lösung innerhalb 3 h auf -30°C erwärmen. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnahme in wenig n-Pentan/Toluol (5/1) wird über Kieselgel (Säule: 30×1.5 cm, -30°C) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol (3/2) eluiert man zunächst eine orangefarbene Zone, die nach sehr langsamer Kristallisation aus n-Pentan bei -80°C 150 mg (23% bez. **1a**) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(^t\text{BuP}(\text{OMe})_2)(\text{HCCPh})(\text{S})$ (**1d**) als dünne rote Plättchen ergibt. Eine zweite rote Fraktion läuft mit reinem Et_2O . Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Pentan}$ ergibt 30 mg (4% bez. **1a**) **2a** als rotes Öl welches noch ein Moläquivalent CH_2Cl_2 enthält. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch langsames Abkühlen einer n-Pentan/Toluol-Lösung auf -80°C in Form dünner roter Plättchen erhalten.

Elementaranalyse von **1d**: $C_{19}H_{21}Fe_2O_7PS$ (Molmasse 536.10) Ber. (Gef.) C, 42.57 (42.47); H, 3.95 (3.92) %. Schmp.: 84 °C.

Spektroskopische Daten von **1d**: IR-Spektrum (n-Pentan, $\nu(CO)$ -Bereich, (cm^{-1})): 2053vs, 2002vs, 1986s, 1943. 1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , δ (ppm)): 233 K: 1.12 (D, $^3J(PH) = 16$ Hz, 9H), 3.74 (D, $^3J(PH) = 12$ Hz, 3H), 3.84 (D, $^3J(PH) = 12$ Hz, 3H), 7.32–7.50 (M, 5H), 7.90 (S, 1H). 298 K: 1.17 (D, $^3J(PH) = 16$ Hz, 9H), 3.78 (D, $^3J(PH) = 12$ Hz, 3H), 3.80 (D, $^3J(PH) = 12$ Hz, 3H), 7.25–7.45 (M, 5H), 7.68 (S, 1H). ^{31}P -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , δ (ppm)): 234.1. Massenspektrum (m/e (rel. Int.)): M^+ 536 (1); $M^+ - nCO$ ($n = 1-5$) 508 (4), 480 (22), 452 (6), 424 (5), 396 (100); $M^+ - 5CO - S$ 364 (6); ($M^+ - 5CO - Fe$ 339 (9); $M^+ - 5CO - HCCPh$ 294 (35); $M^+ - 5CO - Fe - HCCPh$ 338 (31); $Fe_2S(POMe)_2H_2^+$ 208 (13); $Fe(tBuP(OMe)_2)^+$ 206 (11); Fe_2SP^+ 175 (5); $tBuP(OMe)_2^+$ 150 (9); Fe_2S^+ 144 (9); $HCCPh^+$ 102 (50); $P(OMe)_2$ 93 (75).

Elementaranalyse von **2a** · CH_2Cl_2 : $C_{21}H_{25}Fe_2O_9PS \cdot CH_2Cl_2$ (681.03) Ber. (Gef.) C, 38.80 (38.93); H, 4.00 (3.73) %. **2a** fällt aus CH_2Cl_2 als rotes Öl an.

Spektroskopische Daten von **2a**: IR-Spektrum (n-Pentan, $\nu(CO)$ -Bereich, (cm^{-1})): 2058s, 2000vs(br), 1989sh. 1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , δ (ppm)): 1.11, 1.20¹⁾ je (D, $J(PH) = 16$ Hz, 9H); 3.70¹⁾, 3.87 je (D, $J(PH) = 12$ Hz, 9H), 4.78 (D, $J(PH) = 2$ Hz, 1H); 4.88 (D, $J(PH) = 4$ Hz); 7.41–7.50 (M, 3H); 7.92–8.03 (M, 2H). ^{31}P -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , δ (ppm)): 171.6¹⁾, 179.0, 224.5, 226.6, 227.7 (¹⁾Hauptprodukt).

Darstellung von $Fe(CO)_3[Fe(CO)_3 \cdots COEt \cdots CH \cdots CPh-S^tBu]$ (**2b**)

Die Verbindung **1a** wird in 50 ml Et_2O gelöst, bei $-78^\circ C$ mit $tBuLi$ ($tBuLi$ 1.8 molar in n-Pentan) versetzt (eingesetzte Mengen siehe unten) und 5 min gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag von orange nach braun (Das IR-Spektrum der braunen Reaktionslösung zeigt im $\nu(CO)$ -Bereich mehrere breite, schlecht aufgelöste Banden zwischen 1935 und 1985 cm^{-1}). Nach der Zugabe von festem Et_3OBF_4 lässt man die Reaktionslösung im Ultraschallbad während 30 min auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösungsmittel wird ohne zu heizen abgezogen, der Rückstand in ca. 10 ml n-Pentan/Toluol (5/1) aufgenommen und über Kieselgel chromatographiert (Säule: 30 × 1.5 cm, $-30^\circ C$). Mit n-Pentan/Toluol (1/1) eluiert man eine braunrote Zone, die die Verbindung $Fe(CO)_3[Fe(CO)_3 \cdots COEt \cdots CH \cdots CPh-S^tBu]$ (**2b**) enthält; das rote Insertionsprodukt $Fe(CO)_3[Fe(CO)_3 \cdots S \cdots CPh \cdots CH-C=O]$ (**3**) läuft mit Toluol/ Et_2O (10/1). Analysenreine Kristalle von **1d** und **3** erhält man durch vorsichtiges Überschieben einer Toluollösung mit n-Pentan und langsames Abkühlen auf $-80^\circ C$.

Eingesetzte Mengen und Ausbeuten

1a (mg, mmol)	$tBuLi$ (ml, mmol)	Et_3OBF_4 (mg, mmol)	Ausbeute (mg/%) ^a	
			2b	3
300, 0.7	0.4, 0.7	330, 1.7	95/26	60/19
300, 0.7	0.6, 1.1	2000, 10.5	200/54	Spuren

^a Bezogen auf **1a**.

Elementaranalyse von **1b**: $C_{21}H_{20}Fe_2O_7S$ (Molmasse 528.14) Ber. (Gef.) C, 47.76 (47.62); H, 3.82 (3.94) %. Schmp.: 138 °C.

Spektroskopische Daten von **2b**: IR-Spektrum (n-Pentan, $\nu(\text{CO})$ -Bereich, cm^{-1}): 2066vs, 2021vs, 2005vs, 1991vw, 1984s, 1971m, 1963w, 1941vw. ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , δ (ppm)): 0.86 (S, 9H), 1.49 (M, 3H), 4.00 (M, 1H), 4.33 (M, 1H), 5.80 (S, 1H), 7.33 (M, 4H), 7.79 (M, 1H). Massenspektrum (m/e (rel. Int. in %)): $M^+ - ^t\text{Bu}$ 471 (79); $M^+ - ^t\text{Bu} - n\text{CO}$ ($n = 1-7$) 443 (39), 415 (76), 387 (65), 359 (78), 331 (47), 303 (43), 275 (13); $M^+ - 7\text{CO} - \text{Me}$ 260 (38); $\text{Fe}_2\text{S}(\text{HCCPh})^+$ 246 (42); Fe_2S^+ 144 (87); HCCPh^+ 102 (94); C_6H_4^+ 76 (26); Fe^+ 56 (38); $^t\text{Bu}^+$ 57 (49); C_3H_5^+ 41 (100).

Elementaranalyse von **3**: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_7\text{S}$ (Molmasse 441.96) Ber. (Gef.) C, 40.77 (40.48); H, 1.37 (1.39) %. Schmp.: 98°C .

Spektroskopische Daten von **3**: IR-Spektrum (n-Pentan, $\nu(\text{CO})$ -Bereich, cm^{-1}): 2083s, 2044vs, 2021s, 2013s, 2000m, 1643w. ^1H -NMR-Spektrum (Aceton- d_6 , δ (ppm)): 5.03 (S, 1H), 7.49 (m, 3H), 7.79 (M, 2H). Massenspektrum von **3** (m/e (rel. Int. in %)): M^+ 442 (3); $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-7$) 414 (15), 386 (14), 358 (14), 330 (19), 302 (19), 274 (48), 246 (100); $M^+ - 7\text{CO} - \text{Ph}$ 169 (8); Fe_2S^+ 144 (99); HCCPh^+ 102 (8); Fe^+ 56 (30).

Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CH}\equiv\text{CPh}\text{S}\text{CO}}]$ (**3**)

(a) Mit Na/Hg als Reduktionsmittel

200 mg (0.5 mmol) **1a** werden in 50 ml Et_2O bei 0°C 15 min über Natriumamalgalam (0.8 g Na in 10 ml Hg) gerührt. Die Reaktionslösung (IR-Spektrum: breite Absorptionsbanden mit Maxima bei 2036, 1987 und 1953 cm^{-1}) wird vom Amalgam dekantiert und mit 60 mg I_2 (in 10 ml Et_2O) versetzt. Nach weiteren 15 min Rühren wird das Lösungsmittel ohne zu erwärmen abgezogen, der Rückstand in ca. 10 ml n-Pentan/Toluol (10/1) aufgenommen und über Kieselgel chromatographiert (Säule: $30 \times 1.5\text{ cm}$, -30°C). Mit Toluol/ Et_2O (10/1) eluiert man das Produkt **3** (42 mg) mit 19% Ausbeute (bez. auf **1a**).

(b) Mit $^t\text{BuLi}$ als Reduktionsmittel

350 mg (0.85 mmol) **1a** werden in 50 ml Et_2O bei -78°C mit 1 ml $^t\text{BuLi}$ (1.8 molar in n-Pentan) versetzt. Nach 10 min Rühren (IR-Spektrum s.o.) werden 0.18 g Jod (in 10 ml Et_2O) zugegeben, 10 min bei -78°C und weitere 10 min ohne Kältebad gerührt. Die noch kalte Lösung wird vom Lösungsmittel befreit und wie unter (a) aufgearbeitet. Ausbeute an **3** 80 mg (20% bezogen auf **1a**).

IR- und ^1H -NMR-Spektren von **3** entsprechen denen des Nebenprodukts **3**, welches bei der Darstellung von **2b** anfällt (s. o.).

Thermolyse von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CH}\equiv\text{CPh}\text{S}\text{CO}}]$ (**3**)

150 mg **3** werden in 10 ml Toluol 1 h bei 70°C gerührt. Nach Filtration über 10 cm Kieselgel und Abziehen des Lösungsmittels erhält man das decarbonylierte Produkt **1a** quantitativ. Die Identifizierung von **1a** erfolgte durch Vergleich der IR- und ^1H -NMR-Spektren mit authentischem **1a**.

Umsetzungen von **1a** mit CO

200 mg **1a** werden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und 24 h bei Raumtemperatur in einem Autoklaven bei einem CO-Druck von 60 bar gehalten. Zusätzliches Erhitzen auf 80°C lässt **4** über 30 h hinweg unverändert.

Decarbonylierungsversuche an $Fe(CO)_3[S \equiv Fe(CO)_3 \equiv CH \equiv CPh-CO]$ (4)

(a) 200 mg **4** werden in einem Schlenkgefäß bei 110 °C geschmolzen. **4** bleibt während 90 min unverändert. Beim Erhitzen auf 160 °C tritt Zersetzung zu unlöslichen Feststoffen ein. 300 mg **4** werden in 15 ml Toluol während 2 h zum Sieden erhitzt. Nach 2 h tritt ebenfalls Zersetzung ein.

(b) 350 mg **4** werden in 200 ml CH_2Cl_2 (bzw. THF) bei –10 °C während 4 h bestrahlt. Es tritt Zersetzung zu unlöslichen Feststoffen ein.

(c) 300 mg **4** und 50 mg Me_3NO werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach 24 h bei 40 °C findet man nach chromatographischer Aufarbeitung nur Spuren von **4** wieder; **1a** wird dabei nicht gebildet.

Darstellung von $(\mu_3-S)Fe_3(CO)_9(\mu_2-H)_2$

1000 mg (2.3 mmol) **4** werden in 60 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge (85 mg) $LiAlH_4$ versetzt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur 1 h gerührt, anschliessend werden bei 0 °C 5 ml 30%-ige H_2SO_4 zugegeben. Die Lösung wird auf die Hälfte eingeeengt und zweimal mit je 150 ml n-Pentan extrahiert. Die vereinigten n-Pentanlösungen werden mit Na_2SO_4 getrocknet, vom Na_2SO_4 dekantiert und vom Lösungsmittel befreit; der verbleibende Rückstand wird in wenig n-Pentan/Toluol (10/1) auf eine Kieselgelsäule (50 × 3 cm, –30 °C) gegeben. Mit n-Pentan/Toluol (3/1) eluiert man nach wenig $Fe_3(CO)_9(\mu_3-S)_2$ [16], n-Pentan/Toluol (10/1), die orange-rote Produktzone, die 210 mg (20% bezogen auf **4**) $(\mu_3-S)Fe_3(CO)_9(\mu_2-H)_2$ [15] ergibt.

Elementaranalyse: $C_9H_2Fe_3O_9S$ (Molmasse 453.72). Ber. (Gef.) C, 23.83 (23.77); H, 0.44 (0.53). Schmp: 100–120 °C.

Das IR-Spektrum im $\nu(CO)$ -Bereich und das 1H -NMR-Spektrum sind identisch mit den in Lit. Zit. [15] angegebenen Spektren.

Dank

Wir danken der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau M. Scholz sind wir für die Hilfe bei der Anfertigung der Zeichnungen dankbar. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Frau G. Neubauer. Für die Durchführung der Elementaranalysen sind wir Frau Weiss, Frau Rumpf, Frau Schuhmann und Herrn Müller zu Dank verpflichtet.

Literatur

- (a) K. Knoll, Th. Fässler and G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 255; (b) Th. Fässler und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht; (c) G.N. Schrauzer, H. Kisch, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2501.
- K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1.
- Th. Fässler und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
- G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 743.
- T. Albright, J. Burdett und M. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore 1985.
- Eine Auswahl von Beispielen geben: H. Ohst und J. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2897; D. Astruc, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 643; St. W. Feldberg, Lj. Jetic, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 2439.
- H.L. Conder und V. Dahrensbourg, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 435.

8 **1d**: $C_{19}H_{21}Fe_2O_7PS$ (536.10), monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/n$ (14), $a = 1683.6(7)$, $b = 823.1(3)$, $c = 1711.2(6)$ pm, $\beta = 99.48(3)^\circ$, $V = 2339 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 298$ K, $2\theta =$ Bereich $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.5 < \dot{\omega} < 29.3$, 2560 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), $R_1 = 7.04\%$, $R_2 = 5.8\%$.

2b: $C_{21}H_{20}Fe_2O_7S$ (528.14), triklin, Raumgruppe (Nr.) $P\bar{1}$ (2), $a = 888.3(5)$, $b = 1187.6(9)$, $c = 1275(1)$ pm, $\alpha = 67.39(5)$, $\beta = 79.67(5)$, $\gamma = 75.80(5)^\circ$, $V = 1198 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 298$ K, $2\theta =$ Bereich $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.0 < \dot{\omega} < 29.3$, 1592 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), $R_1 = 8.91\%$, $R_2 = 8.4\%$. Aus der Differenzfourieranalyse konnte eine zweite Ringstruktur entnommen, jedoch nicht zugeordnet werden.

3: $C_{15}H_6Fe_2O_7S$ (441.92), triklin, Raumgruppe (Nr.) $P\bar{1}$ (2), $a = 816.8(5)$, $b = 1034.4(4)$, $c = 1103.1(5)$ pm, $\alpha = 99.12(3)$, $\beta = 94.96(4)$, $\gamma = 111.77(4)^\circ$, $V = 843 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 298$ K, 2θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.8 < \dot{\omega} < 29.3$, 1756 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), $R_1 = 4.28\%$, $R_2 = 4.6\%$.

Die Messung erfolgte auf einem Nicolet (Syntex) P3-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL Lit. Zit. [9]. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD53870, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 9 SHELXTL: G. M. Sheldrick, SHELXTL, Revision 5, Göttingen 1985.
- 10 J. Hickey, J. Huffmann und L. Todd, Inorg. Chim. Acta, 28 (1978) 77.
- 11 **2a**: $C_{21}H_{25}Fe_2O_9PS$ (595.43), monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1$ (4), $a = 808.1(3)$, $b = 1640(1)$, $c = 912.9(5)$ pm, $\beta = 104.31(4)^\circ$, $V = 1172 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 298$ K. Die Struktur von **2a** konnte auf Grund unzureichender Kristallqualität (Plättchen) und auf Grund einer Fehlordnung zwischen dem hier gezeigten Isomer (60%) und einem Isomer, bei dem ein TMP-Ligand eine äquatoriale Stellung am ringständigen Eisen besetzt, nur bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von 11.8% verfeinert werden. Der Gerüstbau von **2a** steht dennoch zweifelsfrei fest.
- 12 Eine zum Gerüst von **2b** isomere Gerüststruktur ist aus den Arbeiten von D. Seyferth et al. bekannt: D. Seyferth, J. Hoke und J. Dewan, Organometallics, 6 (1987) 895 und 1816; D. Seyferth, G. Womack und J. Dewan, Organometallics, 4 (1985) 398.
- 13 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. IV, Pergamon Press, Oxford 1982.
- 14 R. Dessy und R. Phol, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 1995.
- 15 L. Markó, J. Takaes, S. Papp und B. Markó-Monostory, Inorg. Chim. Acta, 45 (1980) L189.
- 16 W. Hieber und J. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem., 296 (1958) 91.
- 17 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jbril und M. Wasiucioneck, J. Organomet. Chem., 294 (1985) 91; J. Schneider und G. Huttner, Chem. Ber., 116 (1983) 917; J. Schneider, M. Minelli und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 294 (1985) 75.