

## REVERSIBLE ALKIN-ADDITION AN RP-VERBRÜCKTE CARBONYLEISEN-CLUSTER

KONRAD KNOLL, GOTTFRIED HUTTNER\* und LASZLO ZSOLNAI

*Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, P.B. 5560,  
 D-7750 Konstanz (B.R.D.)*

(Eingegangen den 29. November 1985)

### Summary

The clusters  $(\mu_3\text{-RP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  (**1**) photochemically add alkynes  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$  across their bridging phosphorus centers to yield  $(\mu_3\text{-}\eta^4\text{-RPCR}'=\text{CR}'\text{PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  (**2**). Thermal activation of **2** opens two different reaction channels: Complexes **2** may split into  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$  and **1** in a thermally induced reversion of their photoinitiated formation reaction; in another pathway they may lose  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  to yield  $(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(\text{PFe})\text{RPCR}'=\text{CR}'\text{PR})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (**3**). Complex **3** is an  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  derivative of the butterfly type with the  $\mu_2$ -bridging phosphorus centers linked by an  $\text{R}'\text{C}=\text{CR}'$  moiety. The reverse transformation  $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{2}$  is induced by  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  as an “ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ” source.

Compounds **2** undergo a CO substitution reaction with  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$  to give  $(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RPCR}'=\text{CR}'\text{PR})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R}'\text{C}\equiv\text{CR}')\text{Fe}_3(\text{CO})_7$  (**4**) which, upon heating, also transforms into **3**. The above reactions  $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{3}$  and  $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{4} \rightarrow \mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{2}$  present a rare example of a complete closed set of cluster transformations. An analogous subset of reactions is also verified for the arsenic homologues of **1**, **2** and **4**.

### Zusammenfassung

Die Cluster  $(\mu_3\text{-RP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  (**1**) addieren photochemisch Alkine  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$  über ihre Brückenphosphor-Zentren unter Bildung von  $(\mu_3\text{-}\eta^4\text{-RPCR}'=\text{CR}'\text{PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  (**2**). Thermische Aktivierung von **2** öffnet zwei verschiedene Reaktionswege: Die Komplexe **2** spalten, in Umkehrung ihrer photochemisch eingeleiteten Synthese,  $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$  unter Rückbildung von **1** ab; in einer zweiten Reaktionsweise spalten sie  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  unter Bildung von  $(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-}(\text{PFe})\text{RPCR}'=\text{CR}'\text{PR})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (**3**) ab. In **3**, einem  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Derivat vom “Butterfly”-Typ, sind die  $\mu_2$ -Brückenphosphor-Zentren durch eine  $\text{R}'\text{C}=\text{CR}'$ -Einheit miteinander verbunden. In Umkehrung der Bildung von **3** lässt sich die Reaktion  $\mathbf{3} \rightarrow \mathbf{2}$  mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  als “ $\text{Fe}(\text{CO})_3$ ”-Quelle durchführen.

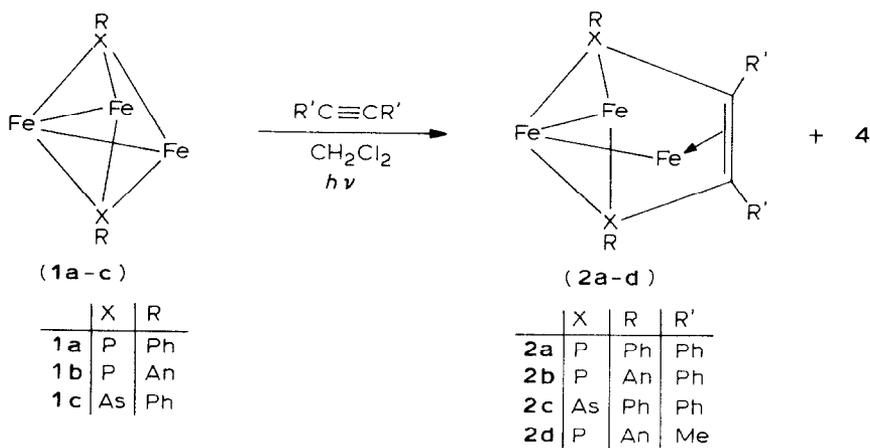
Die Komplexe **2** ergeben mit  $R'C\equiv CR'$  unter CO-Substitution ( $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RPCR}'=\text{CR}'\text{PR}$ )( $\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R}'\text{C}\equiv\text{CR}'$ ) $\text{Fe}_3(\text{CO})_7$  (**4**), das beim Erwärmen seinerseits in **3** übergeht. Die Reaktionen  $1 \rightleftharpoons 2 \rightleftharpoons 3$  und  $2 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightleftharpoons 2$  sind das seltene Beispiel einer vollständig geschlossenen Folge von Cluster-Umwandlungen. Eine analoge Teilfolge wird für die Arsen-Homologen von **1**, **2** und **4** bestätigt.

## Einleitung

Reaktionen von Alkinen mit Carbonylverbindungen gehören zu den sehr lange bekannten und eingehend untersuchten metallorganischen Umsetzungen [1]. Die Reaktionen einfacher Carbonylverbindungen verlaufen stets unter Eliminierung von CO; man kann daher in allen Fällen als einleitenden Reaktionsschritt eine Substitution von CO durch das Alkin annehmen. Vor kurzem haben wir über eine Reaktion berichtet, bei der ein Alkin in die P-Fe-Bindung des elektronisch gesättigten  $\mu_3\text{-RP}$ -verbrückten Carbonylisen-Clusters ( $\mu_3\text{-RP}$ ) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$  eingeschoben wird, ohne dass eine Carbonylgruppe eliminiert wird [2]. Wir fanden nun in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})_2$  Clustersysteme, welche Alkine als Brücke zwischen den beiden RP-Gruppen addieren. Erst bei grösserem Alkin-Überschuss treten zusätzlich Reaktionen ein, welche dem Einbau eines weiteren Alkins in das Clustergerüst unter CO-Substitution entsprechen. Die Thermolyse solcher Alkin-Komplexe verläuft zum Teil unter Eliminierung der Alkine und Rückbildung des Edukts; zum Teil führt sie unter Abspaltung von "Fe(CO)<sub>3</sub>" zu Zweikernkomplexen des Bisphosphidliganden  $\text{RPCR}'=\text{CR}'\text{PR}$ .

### Addition von Alkinen an die Brückenatome von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-XR})_2$ (X = P, As) (**1**)

Die zweifach RX-verbrückten Komplexe **1** [3] entstehen unter anderem als stabile Endprodukte bei der Thermolyse verschiedener homo- und heterometallischer  $\mu_3\text{-RP}$ -verbrückter Cluster [4]. Sie sind nicht sehr reaktiv und setzen sich mit Alkinen wie  $\text{Ph}_2\text{C}_2$  oder  $\text{Me}_2\text{C}_2$  bis 110°C nicht um [5]. Aktiviert man Reaktionsgemische aus **1** und diesen Alkinen dagegen photochemisch, so beobachtet man eine langsame Reaktion, die zu **2** als Hauptprodukt führt.



An = *p*-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
 Fe ≡ Fe(CO)<sub>3</sub>

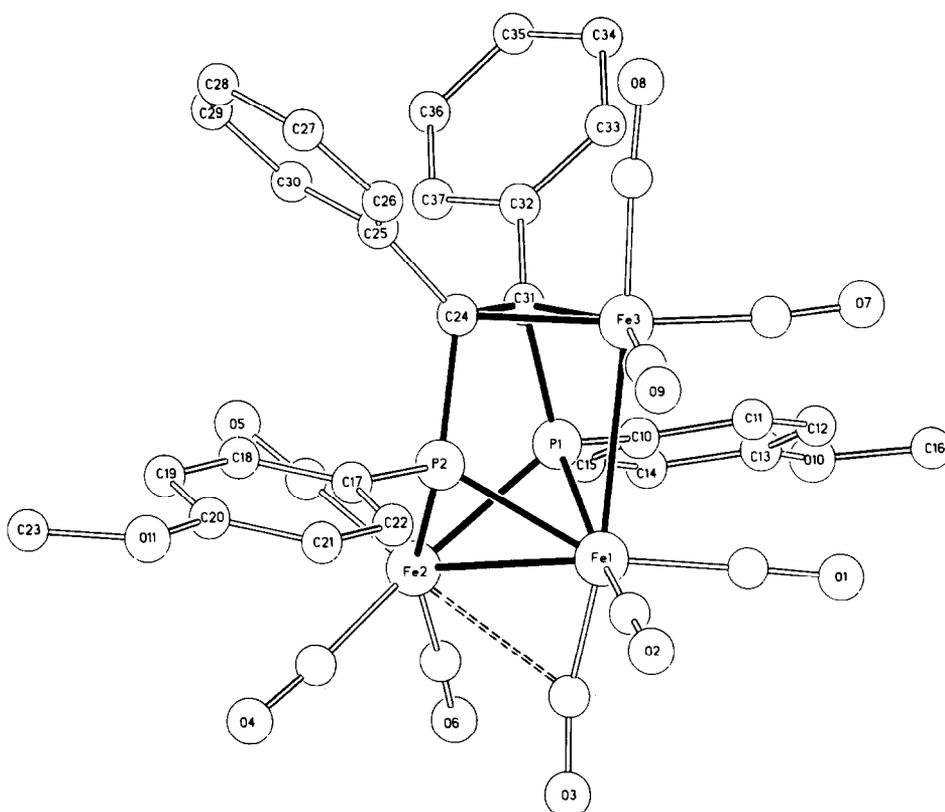


Fig. 1. Ansicht der Struktur von **2b** [6].

In **2** (Fig. 1, Tab. 1) ist die Alkineinheit an die Brückenatome X addiert. Alle  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen der Edukte **1** sind in **2** erhalten; auch liegen wie in den Edukten zwei Metall-Metall-Bindungen vor. Während aber in den Edukten **1** jede der drei  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen mit beiden Brückenatomen X eine Bindung ausbildet, hat im Produkt eine der terminalen  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen diese Bindungsbeziehungen aufgegeben; elektronisch wird sie durch die Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -System der  $\text{R}_2\text{C}_2$ -Brücke abgesättigt.

Die photochemische Bildung von **2** lässt sich in folgender Modellvorstellung deuten: Bei der Belichtung von **1** werden die Elektronen des Clusters so entkoppelt, dass ein Diradikal entsteht, in dem die Hauptgruppenelemente X die radikalischen Zentren sind. Die Alkin-Dreifachbindung wird an die beiden Radikalzentren addiert. Dass weder Polymere noch alkinverbrückte höherkernige Komplexe entstehen, kann innerhalb des Modells auch dann verstanden werden, wenn die Reaktion des postulierten Diradikals mit dem Alkin nicht synchron verläuft: Entropische Effekte begünstigen auch bei stufenweiser Reaktion die Bildung des Produkts **2**. Wenn dieses Modell auch bislang nicht durch den Nachweis der postulierten aktivierten Spezies gesichert ist, so bildet es doch ein heuristisch nützliches Denkschema. Auch lässt es verstehen, dass **1** für die Reaktion mit Alkinen nur photochemisch, nicht aber thermisch aktiviert werden kann.

TABELLE 1

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) DER VERBINDUNG **2b** [6]<sup>a</sup>

Abstände		Winkel	
Fe(1)–Fe(2)	261.5(3)	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	103.3(1)
Fe(1)–Fe(3)	278.3(3)	Fe(2)–Fe(1)–P(1)	54.0(1)
Fe(1)–P(1)	224.1(3)	Fe(2)–Fe(1)–P(2)	54.4(1)
Fe(1)–P(2)	222.8(4)	Fe(1)–Fe(2)–P(1)	54.4(1)
Fe(2)–P(1)	223.0(3)	Fe(1)–Fe(2)–P(2)	54.0(1)
Fe(2)–P(2)	224.0(4)	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	71.6(1)
Fe(1)–C(3)	172(1)	Fe(1)–P(2)–Fe(2)	71.6(1)
Fe(2)–C(3)	248(2)	Fe(1)–Fe(3)–C(24)	84.3(3)
Fe(3)–C(24)	203(1)	Fe(1)–Fe(3)–C(31)	83.7(3)
Fe(3)–C(31)	204.2(9)	C(24)–Fe(3)–C(31)	42.0(4)
Fe–C(CO) <sup>b,c</sup>	178	Fe(3)–C(24)–C(31)	69.5(5)
P(1)–C(10)	181(1)	Fe(3)–C(31)–C(24)	68.5(5)
P(1)–C(31)	178(1)	C(10)–P(1)–C(31)	112.0(5)
P(2)–C(17)	180(1)	C(17)–P(2)–C(24)	110.4(5)
P(2)–C(24)	178.8(9)	P(1)–C(31)–C(24)	109.3(5)
C(24)–C(31)	146(2)	P(2)–C(24)–C(31)	108.7(7)
C–C <sup>b,d</sup>	137	Fe(1)–C(3)–O(3)	165.1(9)
C(3)–O(3)	117(1)	Fe(2)–C(3)–O(3)	120.4(9)
C(CO)–O(CO) <sup>b,c</sup>	113		

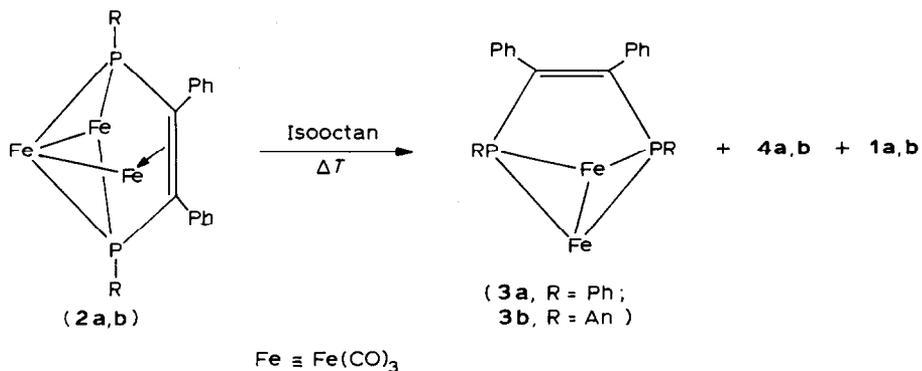
<sup>a</sup> In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.<sup>b</sup> Mittelwert. <sup>c</sup> Terminale CO-Gruppen. <sup>d</sup> Phenyl- und Anisylringe.

Die einzelnen Komplexe **1** unterscheiden sich deutlich in ihrer Reaktivität bezüglich der photochemischen Bildung von **2**. Die phosphorverbrückten Komplexe **1a, b** erfordern lange Reaktionszeiten und geben Ausbeuten von nur etwa 40% an **2**. Der Komplex  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{t-BuP})_2$  reagiert als ein untersuchtes Beispiel eines Alkylderivats von **1** unter den Bedingungen, die von **1a, b** zu **2a, b** führen, nicht. Auch nach 20 h Bestrahlung bildet dieser Cluster im Beisein von Tolan keinen Komplex vom Typ **2**; vielmehr kann er unverändert zurückerhalten werden. Im Rahmen des oben aufgestellten Reaktionsmodells ist diese Beobachtung darauf zurückzuführen, dass die Arylreste in **1a, b** die aktivierte biradikalische Spezies wesentlich besser stabilisieren können als der Tertiär-butylrest. Mit einer ähnlichen Argumentation lässt sich innerhalb des diskutierten Modells verstehen, dass Dimethylacetylen weniger selektiv mit **1** reagiert als Diphenylacetylen: Bei der Bildung von **2** aus **1** wirkt **1** als Donor, der zwei Elektronen in ein LUMO des Alkins überträgt. Dimethylacetylen ist sicher ein schlechterer Akzeptor als Diphenylacetylen, so dass die Bildung von **2** aus **1** und Dimethylacetylen (18% Ausbeute) weniger bevorzugt erscheint.

Wesentlich "leichter" als mit den phosphorverbrückten Edukten **1a, b** verläuft die Bildung von **2** bei dem Arsen-Homologen von **1a**, dem Cluster **1c**. Hier ist das Edukt nach ca. einem Drittel der Bestrahlungszeit, die für die Umsetzung von **1a, b** zu **2a, b** notwendig ist, vollständig verbraucht. Die Ausbeute an **2c** liegt bei 63%. Innerhalb des diskutierten Reaktionsmodells ist der selektivere Reaktionsablauf auf die unterschiedliche Reaktivität von Arsen und Phosphor hinsichtlich der Bildung des Diradikals zurückzuführen.

### Thermolyse von 2 zu 3

Beim Erwärmen auf Temperaturen oberhalb 110°C spalten die Cluster 2 eine  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe unter Bildung der zweikernigen Komplexe 3 ab.



Die Struktur der Verbindungen 3 ist ausser durch spektroskopische und analytische

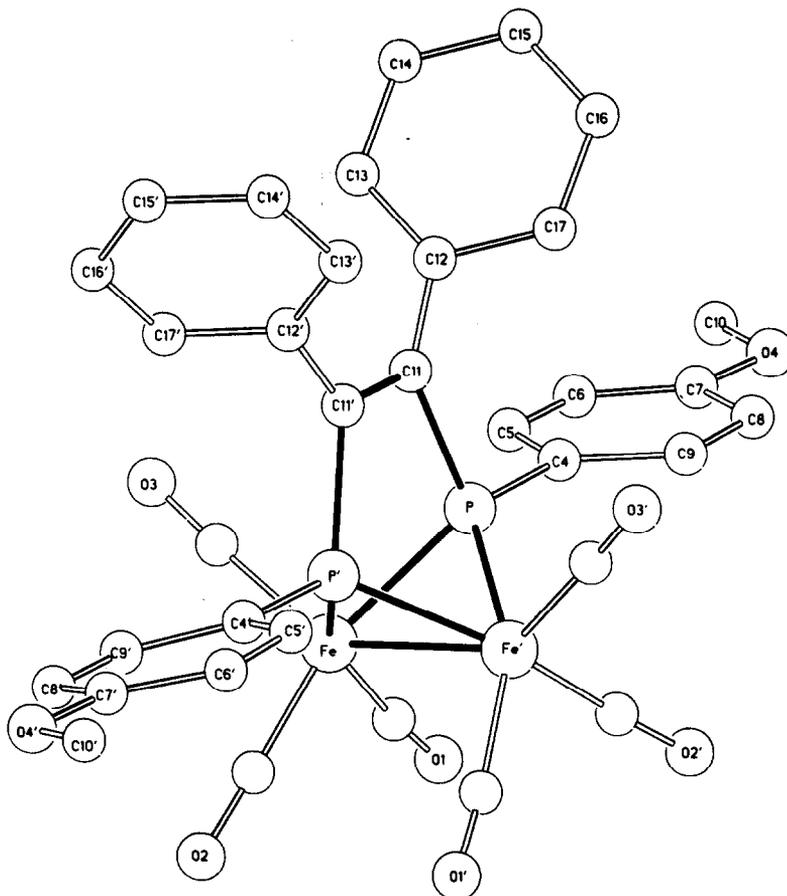


Fig. 2. Ansicht der Struktur von 3b.

Daten auch durch eine Röntgenstrukturanalyse von **3b** gesichert. Wegen der Fehlordnung des als Solvat im Kristall eingeschlossenen Toluols konnte die Verfeinerung bislang nur bis zu  $R_1 = 15\%$  getrieben werden [8].

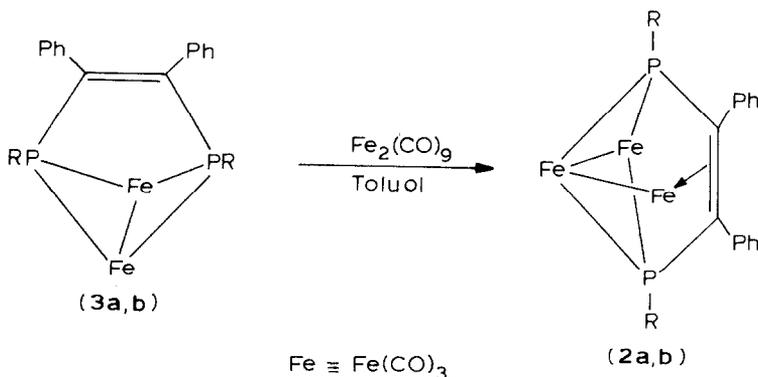
Die Gerüststruktur von **3b** (Fig. 2) konnte jedoch auch bei diesem Verfeinerungsstand zweifelsfrei analysiert werden. Die Verbindungen **3** gehören zu der grossen Gruppe der Verbindungen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{Dreielektronenligand wie } \text{R}_2\text{P, RS, Hal}$ ). Die beiden Phosphidbrücken von **3** gehören dabei dem durch Addition des Alkins an die RP-Gruppen von **1** gebildeten Bisphosphidalken-Liganden an. Der Strukturvergleich von **3** und **2** macht deutlich, dass bei der Bildung von **3** aus **2** diejenige  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe abgespalten wird, welche keine Bindungsbeziehung zu den Brückenphosphorzentren hat. Zugleich erkennt man, dass **3** als Vier-elektronenligand wirken kann, der die eine in **2** zusätzlich gebundene  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe elektronisch abzusättigen vermag (vgl. Fig. 1). Während zwei Elektronen aus der die Phosphorzentren verbrückenden Alken-Einheit stammen, müssen die übrigen zwei aus einem Eisen-zentrierten Donor-Orbital kommen [9]. Ein Komplex vom Typ **3** wurde schon früher als Produkt der Umsetzung von Tetraphenyl-1,2-diphosphacyclobuten(3) mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  beschrieben [10a]; als zu **3** isoelektronische Verbindung ist  $(\mu_2\text{-}\eta^2\text{-(SFe)S-CPh=CPh-S)Fe}_2(\text{CO})_6$  auch strukturanalytisch charakterisiert [10b].

Die für die phosphidverbrückten Komplexe **2a, b** beobachtete Umwandlung in die zweikernigen Cluster **3** lässt sich für das arsenhomologe **2c** nicht realisieren. Bei der Thermolyse von **2c** entstehen vorwiegend unlösliche Zersetzungsprodukte. Aufschlussreich ist die Fragmentierung von **2c** im Massenspektrometer: Als Fragment der höchsten Massenzahl tritt  $1\text{c}^+$  auf; daneben beobachtet man entsprechend intensive Signale für Diphenylacetylen und seine Fragmente. Die Verbindungen **2a, b** zeigen demgegenüber Signale für die Molekülonen  $M^+$ ; intensive Signalgruppen werden weiter für die Fragmentierungsprodukte  $3\text{a, b}^+$  und ihre Fragmente beobachtet. Eine Abspaltung von Diphenylacetylen unter Rückbildung von **1a, b** ist nur als geringfügiger Nebenzerfallsweg zu beobachten (siehe auch exp. Teil). Eine einfache Erklärung für die Unterschiedlichkeit der Massenspektren von **2a, b** einerseits und **2c** andererseits kann aus der relativen Schwäche der As-C-Bindung im Vergleich zur P-C-Bindung abgeleitet werden [15].

Dass die zu **3a** homologe Arsen-Verbindung grundsätzlich stabil ist, wurde durch eine Synthese auf anderem Weg belegt [11].

#### Rückbildung von **2** aus **3**

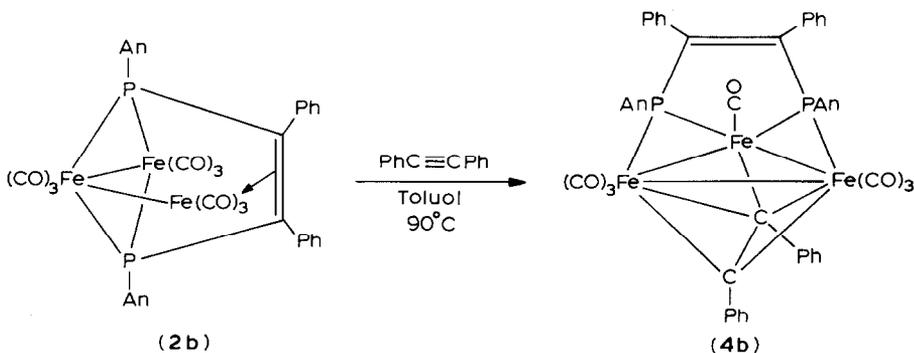
Die Komplexe **3** reagieren mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  unter Rückbildung von **2**.



Vermutlich verläuft die Reaktion über die primäre Addition von "Fe(CO)<sub>4</sub>" an die nicht koordinierte CC-Doppelbindung von **3**. Zweiter Schritt ist dann die Decarbonylierung dieser Fe(CO)<sub>4</sub>-Gruppe unter Bildung der zweiten Fe-Fe-Bindung von **2**. Für auf anderem Wege erhaltenes **3a** [10a] war die Umsetzung mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> schon beschrieben worden [10a]. Die Reaktionsstufe **2** konnte dabei, vermutlich wegen der hohen Reaktionstemperatur (150°C), nicht beobachtet werden; **3a** reagierte hierbei, scheinbar unmittelbar, zu **1a** [10a].

#### Reaktion von Diphenylacetylen mit **2**

Bei den bisher beschriebenen Reaktionen war stets ein als **4** bezeichnetes Nebenprodukt erhalten worden, das als braunviolettes mikrokristallines Pulver anfällt. Analytische und spektroskopische Daten zeigen, dass **4** zwei Diphenylacetyleneinheiten im Molekül neben drei Eisencarbonylgruppen und zwei XR-Einheiten enthält. Dementsprechend kann **4** aus **2** mit einem Überschuss von Diphenylacetylen gezielt erhalten werden, was am Beispiel **2b** → **4b** gezeigt wurde.



Von **4** konnten bisher keine für die Röntgenstrukturanalyse brauchbaren Einkristalle erhalten werden. Durch Übersichten von Methylenchloridlösungen von **4** mit Methanol bilden sich zwar innerhalb weniger Tage morphologisch gutaussehende Einkristalle von **4**; wegen ihrer ausserordentlichen Weichheit konnten diese Kristalle bisher jedoch nicht unbeschädigt zur Messung gebracht werden. Die Analyse des Baus von **4** stützt sich daher auf spektroskopische Daten.

Die  $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren von **4** zeigen ein Muster, das nahezu mit dem für die Verbindung **3** beobachteten Muster identisch ist, sich von dem der Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>-Gerüste in **1** oder **2** aber stark unterscheidet. Gegenüber den Absorptionen von **3** sind die Absorptionen von **4** im Mittel um etwa 25 cm<sup>-1</sup> langwellig verschoben. Die – von der kurzwelligen Seite gezählte – zweite Bande ist in den Verbindungen **4** zudem deutlich intensiver als in **3**. Im ganzen lassen diese Beobachtungen zunächst auf das Vorliegen eines Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Fragments schliessen, das sterisch ähnlich fixiert ist wie dasjenige in **3**. Die relative Intensitätssteigerung der zweiten Bande in **4** (**4a**: 1994, **4b**: 1992, **4c**: 1989 cm<sup>-1</sup>) deutet darauf hin, dass diese Bande in **4** von einer weiteren, in **3** nicht vorhandenen Carbonylgruppe stammt. Der oben gegebene Strukturvorschlag ist mit diesen Beobachtungen konsistent.

400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindungen **2b**, **3b** und **4b** (Tab. 3; 90 MHz-Spektren aller neu synthetisierten Verbindungen siehe Tab. 2) erlauben in Verbindung mit <sup>1</sup>H-Homo-Entkopplungsexperimenten eine eindeutige Zuordnung

TABELLE 2

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN 2, 3 UND 4 (NMR:  $\delta$ (ppm); IR:  $\nu$ (cm<sup>-1</sup>))

Verb.	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup>	<sup>31</sup> P-NMR <sup>b</sup>	IR- $\nu$ (CO)-Stretkschwingungen <sup>c</sup>
2a	6.9–7.6 (M)	122.7	2063s, 2034vs, 2016m, 2012s, 2001s, 1979m, 1969m, 1956sh
2b	3.75 (S, 6H) 6.7–7.5 (M, 18H)	122.5	2060s, 2031vs, 2013sh, 2009s, 1997s, 1975m, 1996m, 1953w
2c	7.0–7.4 (M)		2059s, 2030vs, 2009s, 1995s, 1975m, 1965m, 1955w, 1930w
2d	1.55 (DD, 6H, $J_1$ 7.0 Hz, $J_2$ 6.9 Hz); 3.89 (S, 3H); 7.09 (M, 2H); 7.87 (M, 2H)	121.1	2060s, 2026vs, 2011s, 1995s, 1981m, 1969m, 1960m, 1955sh
3a	6.45–6.56 (M, 4H); 6.83–6.91 (M, 6H); 7.14–7.55 (M, 10H)	153.7	2057s, 2018vs, 1995s, 1972m, 1962w
3b	3.68 (S, 6H); 6.43–6.54 (M, 4H); 6.65–6.75 (M, 4H); 6.83–6.90 (M, 6H); 7.20–7.43 (M, 4H)	153.4	2055s, 2016vs, 1992s, 1969m, 1959w
4a	6.56–6.86 (M, 10H); 7.13–7.94 (M, 20H)	224.1	2042s, 1994vs, 1970m, 1943m, <sup>d</sup> 1934sh
4b	3.81 (S, 6H); 6.59–6.95 (M, 14H); 7.25–8.02 (M, 14H)	222.9	2040s, 1992vs, 1960m, 1940m, <sup>d</sup> 1931sh
4c	6.71–6.84 (M, 4H); 6.87–6.91 (M, 6H), 7.13–7.97 (M, 20H)		2037s, 1989vs, 1969sh, 1940m, <sup>d</sup> 1930sh

<sup>a</sup> CDCl<sub>3</sub>, 25°C, 90 MHz-Spektren. <sup>b</sup> Toluol, 0°C. <sup>c</sup> n-Pentan. <sup>d</sup> THF.

TABELLE 3

400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-DATEN DER VERBINDUNGEN 2b, 3b UND 4b ( $\delta$ (ppm), in CDCl<sub>3</sub>)

Gruppe <sup>a</sup>	4b	3b	2b
OCH <sub>3</sub>	3.81 (S, 6H)	3.68 (S, 6H)	3.75 (S, 6H)
<i>Ringe 1</i>			
H <sub><math>\alpha</math></sub>	7.79 (M, 4H)	7.33 (M, 4H)	7.37 (M, 4H)
H <sub><math>\beta</math></sub>	6.85 (M, 4H)	6.73 (M, 4H)	6.75 (M, 4H)
<i>Ringe 2</i>			
H <sub><math>\alpha</math></sub>	6.66 (M, 4H)	6.51 (M, 4H)	7.13 (M, 4H)
H <sub><math>\beta</math></sub> + H <sub><math>\gamma</math></sub>	6.87–6.95 (M, 6H)	6.87–6.91 (M, 6H)	6.98–7.06 (M, 6H)
<i>Ring 3 <sup>b</sup></i>			
H <sub><math>\alpha</math></sub>	7.58 (D, 2H)		
H <sub><math>\beta</math></sub>	7.40 (T, 2H)		
H <sub><math>\gamma</math></sub>	7.28 (T, 1H)		
<i>Ring 4 <sup>b</sup></i>			
H <sub><math>\alpha</math></sub>	7.97 (D, 2H)		
H <sub><math>\beta</math></sub>	7.57 (T, 2H)		
H <sub><math>\gamma</math></sub>	7.47 (T, 1H)		

<sup>a</sup> Die Numerierung der Ringe entspricht derjenigen in Fig. 3. <sup>b</sup> <sup>3</sup>J(HH) beträgt generell 7.8 Hz; die Dubletts und Triplets sind zusätzlich durch <sup>4</sup>J(HH)-Kopplungen in der Grössenordnung von 1.5 Hz aufgespalten.

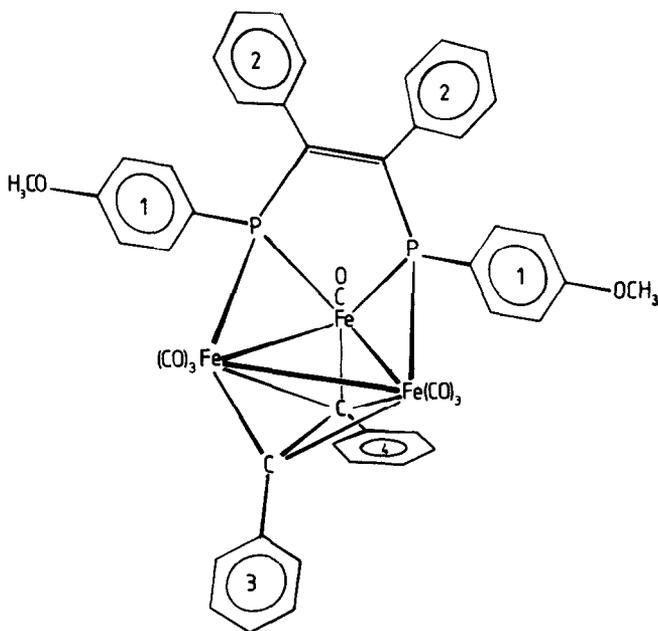


Fig. 3. Strukturvorschlag für die Verbindung **4b**.

der Signalgruppen zu den chemisch nichtäquivalenten Ringprotonen, die sich in nahezu allen Fällen als vollständig separierte Multipletts zu erkennen geben (Tab. 3).

Das Kernresonanzspektrum von **4b** (Tab. 3) belegt, dass in **4b** drei verschiedene Arten von acetylenständigen Phenylgruppen vorliegen. Die Signale zweier äquivalenter Phenylgruppen (Ringe 2, Tab. 3, Fig. 3) liegen in dem Bereich, in dem auch die Phenylprotonen des brückengebundenen Tolangruppe in **3b** Resonanzen zeigen. Die Resonanzen eines weiteren Phenylrings finden sich zwischen 7.28 und 7.58 ppm, eine Verschiebung, die für end-on und side-on koordiniertes Tolan charakteristisch scheint (vgl. **2** und  $(\eta^2\text{-}\mu_3\text{-PhCCPh})(\mu_3\text{-t-BuP})\text{Fe}_3(\text{CO})_8$  [12]). Die ungewöhnlich starke Tieffeldverschiebung (7.47–7.97 ppm) insbesondere der  $\alpha$ -Protonen der Phenylgruppe 4 (Tab. 3, Fig. 3) könnte durch die konjugative Wechselwirkung mit dem Eisendreieck und dem daraus resultierenden paramagnetischen Beitrag erklärt werden. Die relative Tieffeldverschiebung von  $\text{H}_\alpha$  im Anisylrest von **4b** um 0.4 ppm gegenüber **2b** und **3b** deutet ebenso wie die relative Lage des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals (s.u.) auf ein geschlossenes Metalldreieck hin.

Für den gegebenen Strukturvorschlag spricht im Zusammenhang mit diesen Daten die Beobachtung, dass **4** thermisch unter Bildung von **3**, d.h. unter Abspaltung von PhCCPh und "Fe(CO)" fragmentiert werden kann. Wäre bei der Bildung von **4** aus **2** eine C–C-Kopplung eingetreten, so sollte die beobachtete Fragmentierung nicht erfolgen können. Für eine symmetrische Struktur in einem im Sinne von **4** angegebenen Formelbild (Fig. 3) spricht weiter die Beobachtung nur eines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals (Tab. 2) bei **4a** und **4b**. Die Lage des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals ist eine weitere Stütze des Strukturvorschlags. Erfahrungsgemäss verschieben sich  $^{31}\text{P}$ -

NMR-Signale von Brückenphosphorzentren mit der Anzahl von Metall–Metall-Bindungen in einem Cluster nach tiefem Feld [13]. So zeigen die Cluster **1** ihre  $^{31}\text{P}$ -Resonanz um 320 ppm [14]. In den Clustern **2** und **3**, in denen die Phosphorbrücken nur mit einer Metall–Metall-Bindung in Wechselwirkung stehen, beobachtet man Shifts um 120 ppm (**2**) und 150 ppm (**3**). Die Phosphorresonanzsignale von **4** liegen hierzu tieffeldverschoben um  $\delta$  220 ppm. Auch das deutet auf die für **4** gefolgerte geschlossene Metalldreiecksfläche hin.

Einen zusätzlichen Hinweis auf das Zutreffen der für **4** angegebenen Formel liefert die Massenspektrometrie (s. exp. Teil): Als Peak mit der höchsten Massenzahl beobachtet man nicht  $M^+$ , sondern  $M^+ - \text{CO}$  (Tab. 8). Diese Beobachtung ist aufschlussreich, wenn man sie mit dem Verhalten von **3** im Massenspektrometer vergleicht: Für **3** beobachtet man den Peak für das Molekülion  $M^+$ , wenn überhaupt, nur als sehr schwaches Signal. Ungleich stärker tritt als nächstleichteres Fragment auch hier  $M^+ - \text{CO}$  auf (Tab. 7). Eine Deutung für dieses Verhalten lässt sich aus der Annahme ableiten, dass die zunächst nicht-koordinierte Mehrfachbindung der  $\text{Ph}_2\text{C}_2$ -Brücke nach der Abspaltung von einer CO-Gruppe das entstandene Fragmentation durch Koordination stabilisiert. Die geometrischen Voraussetzungen hierfür sind bei **4** noch günstiger als bei **3**. Das Auftreten von  $M^+ - \text{CO}$  als starkem Signal spricht bei **4** daher für das Vorliegen einer  $\text{RPhC}=\text{CPhXR}$ -Brücke.

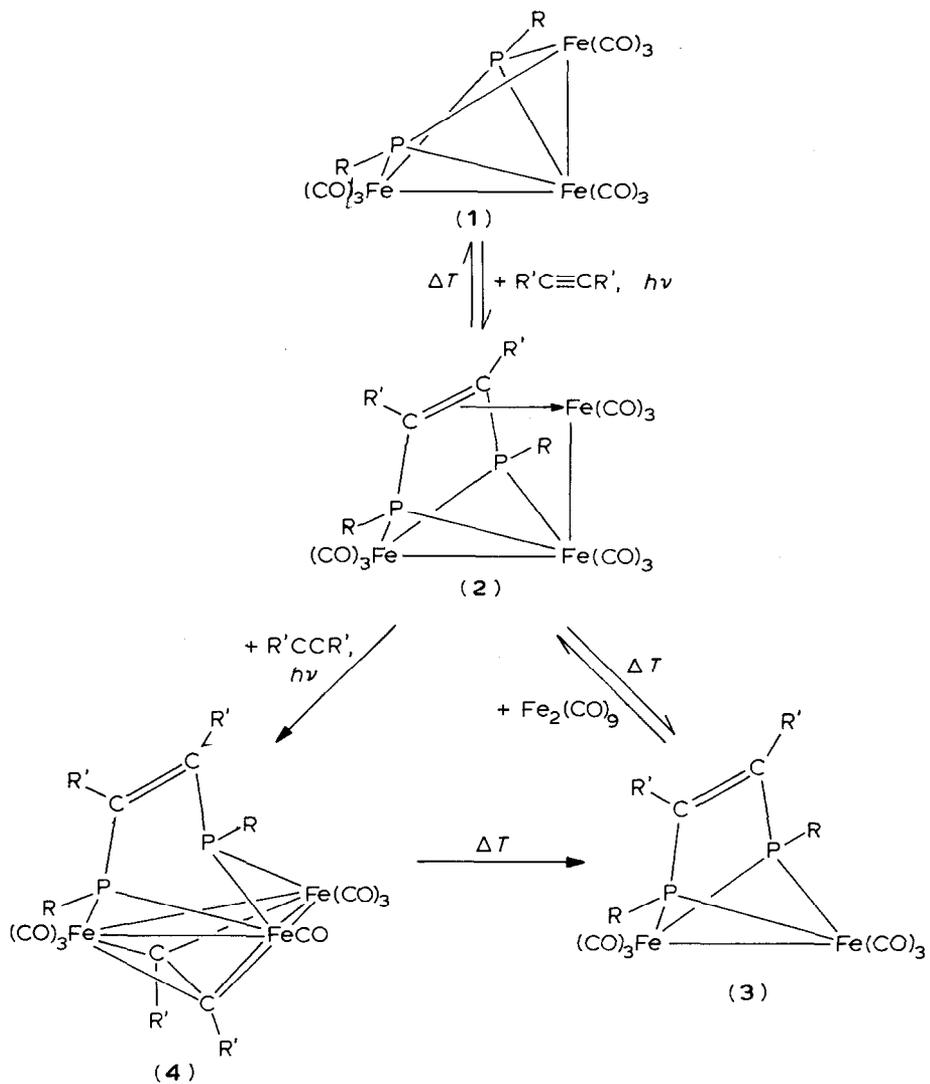
#### *Präparative Wechselbeziehungen zwischen 1, 2, 3 und 4*

Bei der Synthese von **2** aus **1** war die begleitende Bildung von **4** beobachtet worden (s.v.). Sie entspricht der Reaktion von **2** mit weiterem Diphenylacetylen. Da die Reaktionen stets mit einem erheblichen Überschuss an Diphenylacetylen durchgeführt werden, ist verständlich, dass bei Verlängerung der Reaktionsdauer die Ausbeute an **4** zu Lasten der Ausbeute an **2** ansteigt.

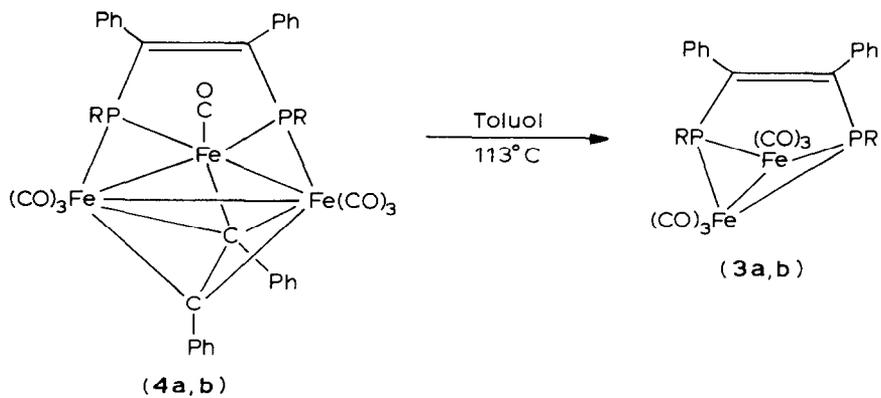
Bei der Umsetzung von **2** zu **3** war als Nebenprodukt **1** beobachtet worden. Thermisch initiierte Bildung von **1** aus **2** entspricht der Umkehrung der photochemisch initiierten Synthese von **2** aus **1** (s.v.). Sie zeigt, dass die Aktivierungsbarriere für die Abspaltung von  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  aus **2** unter Bildung von **3** nicht sehr viel kleiner sein kann als die Barriere zur Eliminierung von Diphenylacetylen aus **2** unter Rückbildung von **1**. Dieser Befund ist interessant, da man mit Bindungsenthalpiewerten argumentierend eigentlich ausschliesslich die Abspaltung von  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  erwarten würde [15]. Die Beobachtung der Rückbildung von **1** und Alkin aus **2** lässt darauf schliessen, dass das photochemisch gebildete Addukt **2** thermodynamisch relativ zu den getrennten Komponenten instabil ist. Diese Aussage entspricht der beobachteten hohen thermodynamischen Stabilität von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{RP})_2$ , das häufig als Zersetzungsprodukt RP-verbrückter Cluster auftritt (s.v.).

Dass bei der Umsetzung von **2** zu **3** auch **4** als Nebenprodukt gebildet wird, findet seine einfache Erklärung in der eben diskutierten Freisetzung von  $\text{PhCCPh}$  aus **2** und der oben beschriebenen Reaktion von **2** mit  $\text{Ph}_2\text{C}_2$  zu **4**.

Die Beobachtung der präparativen Umwandlung von **4** in **3** vervollständigt die Palette der Wechselbeziehungen zwischen den Clustern **1**, **2**, **3** und **4**, die in Schema 1 zusammenfassend dargestellt ist.



SCHEMA 1. Umwandlungen im System 1, 2, 3, 4.



## Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten werden unter Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (70–230 mesh) wird am Hochvakuum ( $10^{-2}$  mbar) von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die zur Synthese verwendeten Alkine sind im Handel erhältlich; Eduktkomplexe werden nach Literaturmethoden hergestellt.

Die photochemischen Reaktionen werden in einer wassergekühlten Duran-50-Glasapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 der Fa. Dema) bei 10°C durchgeführt.

IR-Spektren: Zeiss IR-Spektrophotometer IMR 40, CaF<sub>2</sub>-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 312, SS 200 Datensystem, Direkteinlasssystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker HX 90 FT-Gerät, 25°C (Standard TMS intern); JEOL JNM-GX 400 FT-NMR-Gerät. <sup>31</sup>P-NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT-Gerät, 0°C (Standard rel.ext. 85% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mit  $\delta(\text{P(OMe)}_3)$  139 ppm). CHN-Elementaranalysen: Carlo Erba CHN-Analysator.

Eisen und Phosphor wurden nach klassischen colorimetrischen Methoden bestimmt; die Arsenanalysen erfolgten potentiometrisch nach Abtrennung des Arsens als AsCl<sub>3</sub>.

### Darstellung der Verbindungen 2a–d und 4a–c

Entsprechend den Mengenangaben und Reaktionszeiten in Tab. 4 werden die Cluster 1 [3] zusammen mit dem Alkinderivat in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und bestrahlt. Die zunächst gelb-rote Lösung färbt sich allmählich intensiv bräunlich-rot. Man engt auf ca. 3 ml ein und bringt den Rückstand auf eine gekühlte Säule (30 × 1.5 cm, –25°C, Kieselgelfüllung). Mit geeigneten n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Mischungen (Tab. 4) können 2 und 4 eluiert werden. Die Cluster 2 werden aus n-Pentan/Toluol, die Komplexe 4 aus Methanol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert.

TABELLE 4

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN 2a–d UND 4a–c

Edukt		Reakt. Zeit (h)	Produkt mg (%)	Laufmittel <sup>a</sup> Farbe	Produkt mg (%)	Laufmittel <sup>a</sup> Farbe
Cluster mg (mmol)	Alkin g (mmol)					
<b>1a</b> 636(1)	(PhC) <sub>2</sub> 2 (11.2)	12	<b>2a</b> 280 (34)	(3.3/1) orange-rot	<b>4a</b> 10 (1)	(2/1) braun
<b>1b</b> 696 (1)	(PhC) <sub>2</sub> 2 (11.2)	12	<b>2b</b> 350 (40)	(2/1) orange-rot	<b>4b</b> 20 (2)	(1/1) braun
<b>1c</b> 217 (0.3)	(PhC) <sub>2</sub> 1 (5.6)	4	<b>2c</b> 170 (63)	(4/1) rot	<b>4c</b> 60 (20)	(3/1) braun
<b>1b</b> 104 (0.15)	(MeC) <sub>2</sub> 0.5 (9.3)	3	<b>2d</b> 20 (18)	(3/1) orange-rot	–	

<sup>a</sup> n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

TABELLE 5  
THERMOLYSE DER VERBINDUNGEN **2a, b**

Edukt (mg)	Produkt mg (%)	Laufmittel <sup>a</sup> Farbe	Produkt mg (%)	Laufmittel <sup>a</sup> Farbe	Produkt mg (%)	Laufmittel <sup>a</sup> Farbe
<b>2a</b> 326	<b>1a</b> 40 (16)	(4/1) orange-rot	<b>3a</b> 90 (33)	(3/1) gelb	<b>4a</b> 110 (29)	(2/1) braun
<b>2b</b> 350	<b>1b</b> 50 (18)	(3/1) orange-rot	<b>3b</b> 100 (34)	(2/1) gelb	<b>4b</b> 120 (30)	(1/1) braun

<sup>a</sup> n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

#### Thermolyse der Verbindungen **2a, b**

0.4 mmol **2** (Tab. 5) werden in 100 ml iso-Octan 3 h am Rückfluss gekocht. Dabei hellt sich die zunächst intensiv rote Lösung allmählich auf und ist am Ende der Reaktion gelb. Die abgekühlte Lösung gibt man einschliesslich der braunen Flocken, die sich gebildet haben, zur Chromatographie auf eine Säule (30 × 2 cm, Kieselgel, -25°C). Zonen, Laufmittel und Ausbeuten sind Tab. 5 zu entnehmen. Die Komplexe **3a, b** fallen nach Kristallisation als hellorangefarbene Kristalle an.

#### Umsetzung von **3a, b** mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>

0.1 mmol (**3a**: 67 mg; **3b**: 73 mg) der Verbindung **3** wird in 50 ml Toluol mit 364 mg (1 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, [16] 45 min bei 20°C gerührt. Die zunächst gelbe Suspension färbt sich in dieser Zeit intensiv rot. Man saugt über eine Fritte ab, engt das Filtrat auf 1 ml ein und chromatographiert über eine Säule (2 × 15 cm, -20°C). Mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**2a**: 3.3/1, **2b**: 2/1) kann **2** nach einem grünen Vorlauf (Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>) als orange-rote Zone eluiert werden. Die Ausbeute ist quantitativ.

#### Darstellung von **4a** aus **2a**

81 mg (0.1 mmol) **2a** und 1 g (5.6 mmol) (PhC)<sub>2</sub> werden zusammen mit 0.5 ml Toluol 6 h auf 90°C erhitzt. Die Reaktionsmischung färbt sich allmählich dunkelbraun. Man nimmt das Reaktionsprodukt in etwas CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Pentan auf und chromatographiert (Säule 20 × 2 cm, Kieselgel, -25°C). Mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3/1) kann **3a** als gelbe Zone eluiert werden (5 mg 7%), mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2/1) schliesslich **4a** als dunkelbraune Zone (80 mg, 84%).

#### Darstellung von **4b** aus **2b**

Analog werden 87 mg (0.1 mmol) **2b** mit 1 g (5.6 mmol) (PhC)<sub>2</sub> umgesetzt und aufgearbeitet. Mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2/1) läuft **3b** als gelbe Zone (5 mg, 7%). Mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) kann **4b** als dunkelbraune Zone eluiert werden (80 mg, 79%).

#### Thermolyse von **4a**

48 mg (0.05 mmol) **4a** werden in 10 ml Toluol 8 h am Rückfluss gekocht. Am Ende der Reaktion ist die Lösung gelb; gleichzeitig bildet sich ein feiner hellbrauner Niederschlag. Die Reaktionslösung wird über 1 cm Kieselgel filtriert und mit 5 ml Toluol nachgewaschen. Beim Einengen des Eluats erhält man 15 mg **3a** (45%).

*Thermolyse von 4b*

Analog werden 51 mg (0.05 mmol) **4b** der Thermolyse unterworfen. Ausbeute an **3a**: 15 mg (41%).

*Thermische Umsetzung von 1b mit PhC≡CPh*

139 mg (0.2 mmol) **1b**, 1 g (5.6 mmol) (PhC)<sub>2</sub> und 0.5 ml Toluol werden 14 h auf 125°C erhitzt. Das zugesetzte Toluol dient zur Homogenisierung des Reaktionsgemisches und verflüchtigt sich beim Aufheizen auf 125°C. Langsam tritt eine Farbänderung von orange-rot nach braun ein. Nach Abkühlen auf 20°C wird die feste Reaktionsmischung in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/n-Pentan aufgenommen und chromatographiert (Säule 20 × 2 cm, Kieselgel, -25°C). Mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3/1) laufen Spuren **1b** als gelbe Zone, mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2/1) folgt **3b** als gelbe Zone (25 mg, 17%), mit n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) kann schliesslich eine braune Zone eluiert werden. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene braune Pulver (50 mg) wandelt sich bei 20°C in vier Wochen vollständig in **4b** um. Analytische Daten und Schmelzpunkte der neu synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 6 zusammengestellt.

*Massenspektren*

Die Verbindungen **3a**, **b** sind als einzige Komplexe ohne thermische Zersetzung sublimierbar (180°C) und ergeben leicht interpretierbare Spcktren (Tab. 7). Nach

TABELLE 6

## CHARAKTERISIERUNG DER NEU SYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analyse (gef. (ber.) (%))				Schmp. (°C)
			C	H	Fe	P (As)	
<b>2a</b>	C <sub>35</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> Fe <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	814.033	51.96 (51.64)	2.25 (2.48)	20.79 (20.58)	7.83 (7.61)	120 (Zers.)
<b>2b</b>	C <sub>37</sub> H <sub>24</sub> O <sub>11</sub> Fe <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	873.942	50.58 (50.85)	2.45 (2.77)	19.45 (19.17)	7.18 (7.09)	130 (Zers.)
<b>2c</b>	C <sub>35</sub> H <sub>20</sub> O <sub>9</sub> Fe <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	901.790	46.40 (46.61)	2.01 (2.23)	16.88 (18.58)		120 (Zers.)
<b>2d</b>	C <sub>27</sub> H <sub>20</sub> O <sub>11</sub> Fe <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	749.942	42.82 (43.24)	2.43 (2.69)		7.99 (8.25)	172 (Zers.)
<b>3a</b>	C <sub>32</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> <sup>a</sup>	674.04	57.22 (57.02)	2.97 (2.99)	16.91 (16.57)		189
<b>3b</b>	C <sub>34</sub> H <sub>24</sub> O <sub>8</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> <sup>a</sup>	734.207	55.20 (55.62)	3.04 (3.29)	15.34 (15.21)	8.36 (8.44)	169
<b>4a</b>	C <sub>47</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	936.248	59.02 (60.30)	3.10 (3.23)	17.95 (17.89)	5.73 (6.62)	175 (Zers.)
<b>4b</b>	C <sub>49</sub> H <sub>34</sub> O <sub>9</sub> Fe <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	996.300	57.86 (59.07)	3.26 (3.44)			170 (Zers.)
<b>4c</b>	C <sub>47</sub> H <sub>30</sub> O <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	1024.284	53.29 (55.11)	2.69 (2.95)	16.88 (16.36)	15.13 (14.63)	170 (Zers.)

<sup>a</sup> Aus n-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> rekristallisiert.

TABELLE 7  
 MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN 3a, b

Ion	<i>m/e</i> (rel. Int., %)	
	3a	3b
$M^+$	674(2)	—
$M^+ - CO$	646(67)	706(41)
$M^+ - 2CO$	618(23)	678(10)
$M^+ - 3CO$	590(13)	650(5)
$M^+ - 4CO$	562(28)	622(14)
$M^+ - 5CO$	534(31)	594(27)
$M^+ - 6CO$	506(76)	566(79)
$M^+ - 6CO - CH_2O$	—	536(1)
$Fe_2(PCC_6H_5)_2^+$	352(100)	352(100)
$Fe_2(PC_6H_5)_2^+$	296(8)	—
$Fe_2(PC_6H_4OCH_3)_2^+$	—	388(52)
$Fe_2(PC_6H_4OCH_3)_2^+ - CH_3$	—	373(26)
$Fe(PC_6H_4OCH_3)_2^+$	—	332(7)
$Fe(PCC_6H_5)_2^+$	296(8)	296(6)
$Fe(PC_6H_5)_2^+$	272(15)	—
$Fe_3P_3^+$	174(10)	174(19)
$(CC_6H_5)_2^+$	178(1)	178(5)
$Fe_2^+$	112(0.1)	112(7)
$Fe^+$	56(0.1)	56(8)
$M^{2+} - 4CO$	(1)	(2)
$M^{2+} - 5CO$	(3)	(6)
$M^{2+} - 6CO$	(62)	(98)

sukzessivem CO-Verlust findet man als wichtigste Fragmentierung, die zum Base-Peak führt, den Verlust der beiden phosphorständigen Reste Ph bzw. An. Eine Abspaltung von  $PhC \equiv CPh$  tritt nicht in nennenswertem Umfang ein. Bemerkenswert intensiv treten zweifach geladene Ionen auf, deren Stabilisierung auf die Möglichkeit zur Verteilung der beiden positiven Ladungen über vier zum Teil konjugierte aromatische Systeme zurückgeführt werden kann.

In den Spektren von **2a–c** manifestieren sich die gleichen thermisch induzierten Abbaureaktionen, die bereits präparativ untersucht worden sind (s.v.). Das Aussehen der Massenspektren ist stark temperaturabhängig. Bei 180°C treten bei **2a, b** simultan die Spektren von **1a, b** und **3a, b** auf; den Base-Peak beobachtet man bei *m/e* 178 (Tolan). Die geringere Flüchtigkeit von **3a, b** bedingt, dass bei 250°C, wenn die Thermolyse vollständig ist, nur noch die Spektren von **3a, b** und nicht mehr die von **1a, b** und  $(PhC)_2$  registriert werden. Die Degradation ist also nicht elektronenstossinduziert, sondern erfolgt bereits im Probentiegel des Direkteinlasssystems. Im Falle von **2b** treten zusätzlich noch die Massen von  $Fe_3(CO)_7(PAn)_2(PhCCPh)$ , 818 (0.1) und  $Fe_3(CO)_6(PAn)_2$ , 790 (0.2) auf. Während die präparative Thermolyse von **2c** keine isolierbaren Produkte ergibt (s.v.), wandelt sich **2c** unter den Bedingungen der Massenspektrometrie bei 150°C glatt in **1c** und  $(PhC)_2$  um, deren Spektren ausschliesslich registriert werden können. Eine Verbindung von Typ **3** ist über den gesamten Temperaturbereich hinweg (bis 300°C) nicht nachweisbar. Im Unterschied zu **2a–c** spaltet **2d** kein Alkin (hier MeCCMe) unter Bildung von **1b** ab. Bei 170°C tritt neben den Signalen für das Molekülion von **2b**

TABELLE 8

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN **4a–c** IM BEREICH DER ELEKTRONENSTOSS-INDUZIERTEN DECARBONYLIERUNG

Ion	<i>m/e</i> (rel. Int., %)		
	<b>4a</b>	<b>4b</b>	<b>4c</b>
$M^+$	–	–	–
$M^+ - \text{CO}$	908(0.3)	968(0.3)	996(1)
$M^+ - 2\text{CO}$	880(0.1)	940(0.02)	968(1)
$M^+ - 3\text{CO}$	852(0.2)	912(0.04)	940(0.4)
$M^+ - 4\text{CO}$	824(3)	884(0.7)	912(0.9)
$M^+ - 5\text{CO}$	796(2)	856(0.6)	884(0.6)
$M^+ - 6\text{CO}$	768(0.2)	828(0.06)	856(0.05)
$M^+ - 7\text{CO}$	740(5)	800(1)	828(0.8)

und für Ionen, die durch dessen sukzessive Decarbonylierung entstehen, das Spektrum von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PAn})_2(\text{MeC}\equiv\text{CMe})$  auf. Die relativen Intensitäten entsprechen dieser Interpretation (Masse (rel.Int.)):  $M^+ 750$  (0.4),  $M^+ - \text{CO}$  722(0.1),  $M^+ - 2\text{CO}$  694(4),  $M^+ - 3\text{CO}$  666(3),  $M^+ - 4\text{CO}$  638(1),  $M^+ - 5\text{CO}$  bzw.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^+$  610(16),  $M^+ - 6\text{CO}$  bzw.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^+$  582(54),  $M^+ - 7\text{CO}$  bzw.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^+$  554(24),  $M^+ - 8\text{CO}$  bzw.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^+$  526(13),  $M^+ - 9\text{CO}$  bzw.  $\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^+$  498(27),  $\text{Fe}_2(\text{CO})(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^+$  470(6),  $\text{Fe}_2(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^+$  442(58),  $\text{Fe}_2(\text{PAn})(\text{PPh})(\text{MeCCMe})^+$  412(6),  $\text{Fe}_2(\text{PAn})_2^+$  388(100),  $\text{Fe}_2(\text{PAn})\text{PPh}^+$  373(27),  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^+$  108(10),  $\text{Fe}_2(\text{CO})_3(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^{2+}$  (5),  $\text{Fe}_2(\text{CO})_2(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^{2+}$  (10),  $\text{Fe}_2(\text{CO})(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^{2+}$  (10),  $\text{Fe}_2(\text{PAn})_2(\text{MeCCMe})^{2+}$  (43).

Die Verbindungen **4** erweisen sich als thermisch bedeutend stabiler als die Komplexe von Typ **2**. Die Cluster **4a–c** eliminieren erst bei 220°C  $(\text{PhC})_2$ , *m/e* 178, welches als Base-Peak erscheint, jedoch sind der  $M^+ - \text{CO}$ -Peak und nachfolgend sechs CO-Abspaltungen klar zu beobachten (Tab. 8). **4a–c** gemeinsam ist das schwach angedeutete Fragmentierungsmuster der Cluster **1a–c**, deren Auftreten durch zweifache thermische Abspaltung von  $(\text{PhC})_2$  erklärt werden kann; bei **4a, b** dominiert der auch präparativ verifizierte Aufbau zu **2a, b**. Das Spektrum von **4c** erlaubt im Bereich kleinerer Massen keine so eindeutige Interpretation wie die Spektren der phosphorhaltigen Derivate, doch können einzelne Massen Fragmenten zugeordnet werden:  $\text{Fe}_3(\text{AsPh})_2(\text{PhC})_2(\text{CO})_2$  706(0.1),  $\text{Fe}_3(\text{AsPh})_2(\text{PhC})_2$  650(0.1),  $\text{Fe}_2(\text{AsPh})_2$  594(0.1).

### Dank

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dipl. Chem. K. Evertz sind wir für die Aufnahme der 400 MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren dankbar. Frau M. Glas danken wir für die Durchführung der Elementar-Analysen.

### Literatur

- 1 W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager und T. Toeppel, Ann., 560 (1948) 1; frühe Literatur siehe: J. Wender und P. Pino (Hrsg.), Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Vol. 1 Interscience, New York, London, Sydney, 1968; neue Literatur siehe: G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.),

- Comprehensive Organometallic Chemistry, Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 1982.
- 2 K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 976.
  - 3 **1a**: P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609; S.L. Cook, J. Evans, L.R. Gray und M. Webster, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 367; **1a, b**: Lit. zit. 14; **1c**: M. Jacob und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 263;  $(\mu_3\text{-P-t-Bu})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ : Lit. zit. 14.
  - 4 G. Mohr, Dissertation Technische Universität München, 1978; J. Schneider, Dissertation Universität Konstanz, 1982.
  - 5 Bei 14stündigem Erhitzen einer Schmelze von **1b** und  $(\text{PhC})_2$  auf 125°C erhält man neben etwas **3b** eine braune Verbindung, die sich lediglich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und THF löst und sich als Feststoff innerhalb vier Wochen bei 20°C glatt in **4b** unwandelt (siehe auch exp. Teil).
  - 6 **2b**: Kristallisation aus n-Pentan/Toluol,  $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{O}_{11}\text{Fe}_3\text{P}_2$ ,  $P\bar{1}$ , *a* 983(1), *b* 1294(1), *c* 1484(1) pm,  $\alpha$  102.93(7),  $\beta$  100.78(8),  $\gamma$  75.38(8)°,  $V$   $1763.9 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, *T* 298 K, 3335 Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), Messung Nicolet (Syntex)-P3-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ ,  $\omega$ -scan:  $\Delta\omega = 1.0^\circ$ ,  $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ , Lösung und Verfeinerung SHELXTL, Lit. zit. 7,  $R_1 = 0.054$ ,  $\rho$  1.47 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  13.5 cm<sup>-1</sup>. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51682, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
  - 7 SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.
  - 8 **3b**: Kristallisation aus n-Pentan/Toluol,  $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{Fe}_2\text{P}_2 \cdot 1/2\text{C}_7\text{H}_8$ , *a* 1469.2(5), *b* 2548(2), *c* 4511(3) pm, orthorhombisch,  $V$   $16883 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, *T* 248 K.
  - 9 Vgl. z.B. F.W.B. Einstein, L.R. Martin, R.K. Pomeroy und P. Rushman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 345.
  - 10 (a) C. Charrier, J. Guilhem und F. Mathey, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 3; (b) H.P. Weber und R.F. Bryan, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 182.
  - 11 G. Sennyey, F. Mathey, J. Fischer und A. Mitschler, *Organometallics*, 2 (1983) 298.
  - 12  $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ : 7.05–7.29 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ); G. Huttner und K. Knoll, unveröffentlicht.
  - 13 J. Schneider und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucioneck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91.
  - 14 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
  - 15 Bindungsenthalpien: P–C(Ph)  $321 \pm 21$  kJ mol<sup>-1</sup>, As–C(Ph)  $285 \pm 17$  kJ mol<sup>-1</sup>, W.V. Steele, *J. Chem. Thermodynamics*, 11 (1979) 187; Fe–Fe 80–100 kJ mol<sup>-1</sup>.
  - 16 E.H. Bray und W. Hübel, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 178.