

Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989) 297–308
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09783

Addition von Alkinen an die μ_3 -Brückenelemente von $(\mu_3\text{-X})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (X = RP, Se, Te) *

Th. Fässler, D. Buchholz, G. Huttner * und L. Zsolnai

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

(Eingegangen den 27. Dezember 1988)

Abstract

The compounds $(\mu_3\text{-X})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (R = ⁱPr, ^tBu) add alkynes (MeCCMe, PhCCH, PhCCPh) upon photochemical activation. In the resulting products $(\text{RPCR}'=\text{CR}''\text{PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**2a–f**) the two phosphorous centres are bridged by the alkyne entity. The double bond in the bridging unit is coordinated side-on to one of the $\text{Fe}(\text{CO})_3$ groups. The compounds $(\mu_3\text{-X})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (X = Se, Te) add PhCCH upon thermal activation to yield $(\text{XCPh}=\text{CHX})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (X = Se: **4a**, X = Te: **4b**). The syntheses and the properties of the compounds **2** and **4** are discussed. Their structures are illustrated by two examples, which were characterised by X-ray diffraction studies.

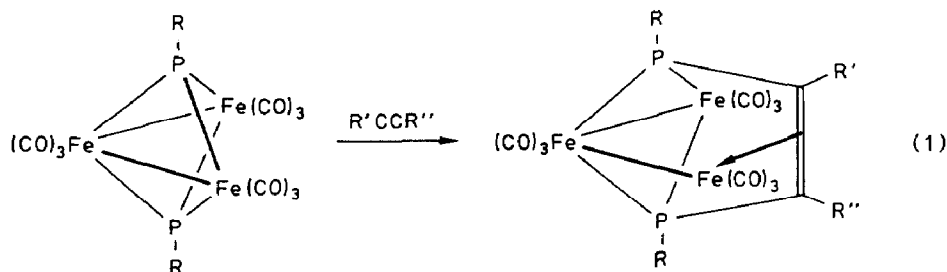
Zusammenfassung

Die Verbindungen $(\mu_3\text{-RP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (R = ⁱPr, ^tBu) addieren bei photochemischer Aktivierung Alkine (MeCCMe, PhCCH, PhCCPh). In den dabei entstehenden Verbindungen $(\text{RPCR}'=\text{CR}''\text{PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**2a–f**) sind die beiden Phosphorzentren durch die Alkineinheit überbrückt; die so in der Brückeneinheit entstehende Doppelbindung ist side-on an eine der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen koordiniert. Die Verbindungen $(\mu_3\text{-X})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (X = Se, Te) addieren unter thermischer Aktivierung PhCCH unter Bildung von $(\text{XCPh}=\text{CHX})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ (X = Se: **4a**, X = Te: **4b**). Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen **2** und **4** werden diskutiert. Ihre Strukturen werden an zwei Beispielen durch Strukturanalyse belegt.

Die für $(\mu_3\text{-RP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (R = Ph, An, NEt₂; An = *p*-CH₃OC₆H₄) beschriebene photochemisch ausgelöste Alkinaddition [1,2] schien zunächst mit Alkylsubstituenten am Phosphor nicht möglich zu sein [1]. Wir fanden nun, daß sich unter

* Herrn Prof. W. Sundermeyer zum 60. Geburtstag gewidmet.

veränderten Bedingungen die Verbindungen **1a** und **1b** photochemisch mit Diphenylacetylen, Butin-2 und Phenylacetylen umsetzen (Gl. 1). Alle sechs erwarteten Derivate **2a–f** konnten in guten Ausbeuten erhalten werden.



	R		R	R'	R''
1a	ⁱ Pr	2a	ⁱ Pr	Me	Me
1b	^t Bu	2b	ⁱ Pr	Ph	H
		2c	ⁱ Pr	Ph	Ph
		2d	^t Bu	Me	Me
		2e	^t Bu	Ph	H
		2f	^t Bu	Ph	Ph

Die Geschwindigkeit der Bildung von **2** hängt unter sonst gleichen Bedingungen geringfügig von der Art des phosphorständigen Restes R ab: **1a** reagiert etwas schneller als **1b**. Stark abhängig ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Art des Alkins: Diphenylacetylen reagiert am langsamsten, am schnellsten reagiert Dimethylacetylen. Die erreichbaren Ausbeuten an **2** sind dadurch begrenzt, daß bei längeren Bestrahlungszeiten weitere Produkte entstehen. Da, um zu präparativ interessanten Reaktionszeiten zu kommen, die Reaktionen immer mit einem hohen Überschuß an Alkin durchgeführt werden müssen, ist bei längerer Bestrahlungsdauer die Substitution von zwei CO-Gruppen von **2** durch eine Alkineinheit [1,2] eine notwendig eintretende, unerwünschte Folgereaktion. Die fortlaufende Kontrolle des Reaktionsablaufs durch IR-Spektroskopie führte zu den im experimentellen Teil angegebenen, für die Darstellung von **2** "optimierten" Reaktionszeiten.

Durch Strukturanalyse [3*] von **2d** wurde nachgewiesen, daß die Komplexe **2** den bereits früher für [(PhPCPh=CPhPPh)Fe₃(CO)₉] [1,2] ermittelten Bau zeigen (Fig. 1, Tab. 1).

Charakteristisch ist die Verknüpfung der beiden RP-Gruppen durch den Alkin-Baustein; der so gebildete ^tBuPCMe=CMeP^tBu-Ligand überbrückt mit beiden Phosphorzentren eine Fe₂(CO)₆-Gruppe. Die damit entstehende Teilstruktur (^tBuPCMe=CMeP^tBu)Fe₂(CO)₆ entspricht dem für (μ₂-RR'P)₂Fe₂(CO)₆-Komplexe [5] üblichen "Butterfly"-Typ. Die dritte Fe(CO)₃-Gruppe von **2d** ist an eines der Eisenzentren dieser Fe₂(CO)₆-Gruppe und an die olefinische Bindung des ^tBuPCMe=CMeP^tBu-Liganden gebunden.

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

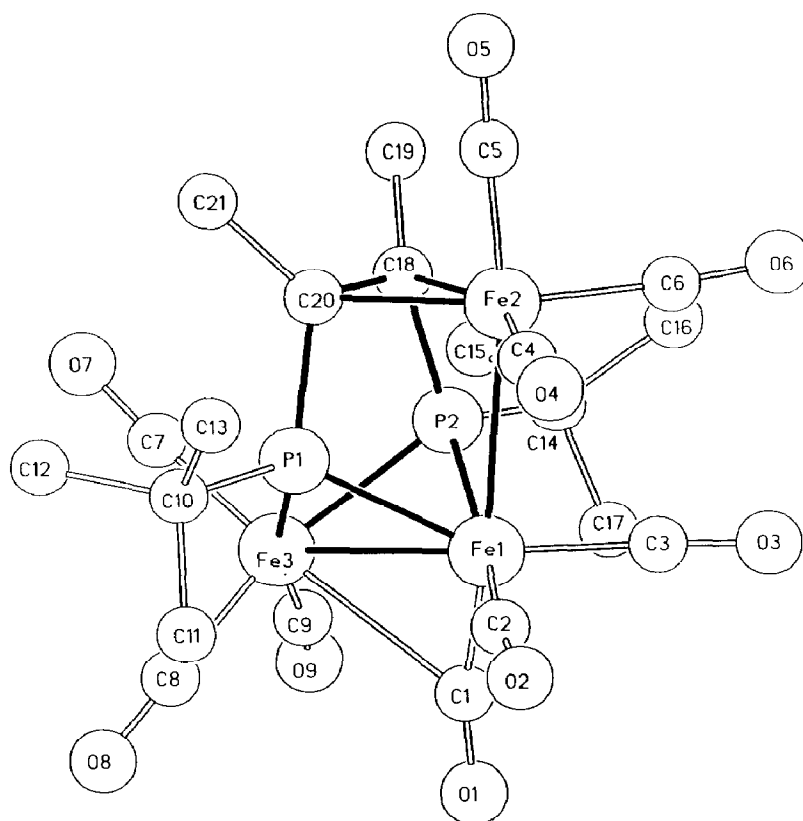
Fig. 1. Struktur von **2d** [3].

Tabelle 1

Abstände (pm) und Winkel (°) der Verbindung **2d**^a

Fe(1)–Fe(2)	283.1(0)	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	102.9(0)
Fe(1)–Fe(3)	265.1(1)	Fe(3)–Fe(1)–P(1)	54.7(0)
Fe(1)–P(1)	224.5(1)	Fe(3)–Fe(1)–P(2)	54.0(0)
Fe(1)–P(2)	223.5(1)	Fe(1)–Fe(3)–P(1)	53.6(0)
Fe(3)–P(1)	227.7(1)	Fe(1)–Fe(3)–P(2)	53.5(0)
Fe(3)–P(2)	224.7(1)	Fe(1)–P(1)–Fe(3)	71.8(0)
Fe(1)–C(1)	177.3(3)	Fe(1)–P(2)–Fe(3)	72.5(0)
Fe(3)–C(1)	255.0(4)	Fe(1)–Fe(2)–C(18)	81.4(0)
Fe(2)–C(18)	205.3(3)	Fe(1)–Fe(2)–C(20)	82.9(0)
Fe(2)–C(20)	203.9(3)	C(18)–Fe(2)–C(20)	41.4(1)
P(1)–C(10)	187.2(3)	Fe(2)–C(18)–C(20)	68.8(1)
P(1)–C(20)	179.5(2)	Fe(2)–C(20)–C(18)	69.8(1)
P(2)–C(14)	188.1(3)	Fe(1)–Fe(3)–C(1)	39.8(0)
P(2)–C(18)	181.7(2)	Fe(3)–Fe(1)–C(1)	67.0(1)
C(1)–O(1)	115.8(4)	C(18)–C(20)–C(21)	120.0(2)
C(18)–C(20)	144.5(3)	C(19)–C(18)–C(20)	120.0(2)
Fe–C _{CO} ^b	178.1		

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.^b Mittelwert.

Tabelle 2

Spektroskopische Daten der Verbindungen 2 und 4

Verb.	$\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen ^a	¹ H-NMR	³¹ P-NMR	¹³ C-NMR ^c
2a	2057m, 2027vs, 2006s,	1.45 (6H), 1.62 (6H)	148.3 (S) ^c	C(¹ Pr): 21.0; 22.1; C(H)(¹ Pr): 29.4; CH ₃ (B): 17.9; C ₁ (B): 47.8; C(CO): 211.1; 212.0; 215.9;
	1992s, 1970s, 1965sh,	1.82 (PT, 6H) 2.89 (M, 2H) ^c		
	1953w, 1932vw			
2b	2059m, 2029vs, 2008s,	0.84 (DD, 3H) ³ J(PH) 17.8 Hz	152.5 (D) ^c J(PP) 86 Hz	C(¹ Pr): 19.5; 21.3; 21.5; 22.0 C(H)(¹ Pr): 27.0; 31.0; C(B)(H): 32.6
	1991s, 1976m, 1967w,	³ J(HH) 6.9 Hz	154.6 (D) ^c J(PP) 86 Hz	
	1954w, 1941vw	1.18 (DD, 3H) ³ J(PH) 21.5 Hz		C(Ph): 127.6; 128.6; 131.0; C ₁ (Ph): 140.0 C(CO): 211.3; 216.0
		³ J(HH) 7.1 Hz		
		1.67 (DD, 3H) ³ J(PH) 20.0 Hz		
		³ J(HH) 7.1 Hz		
		1.82 (DD, 3H) ³ J(PH) 17.3 Hz		
		³ J(HH) 7.0 Hz		
		2.77 (M, 1H)		
		3.27 (M, 1H)		
		3.75 (DD, 1H) ² J(PH) 34.7 Hz		
		³ J(PH) 14.5 Hz		
		7.20–7.60 (M, 5H) ^b		

2c	2057m, 2028vs, 2007s, 1994s, 1972m, 1967sh, 1954w, 1935vw	0.98 (6H) 1.13 (6H) 2.66 (M, 2H) 7.10–7.30 (M, 6H) 7.45–7.60 (M, 4H) ^c	166.1 (S) ^b	C(¹ P): 21.1; 21.4; C(H)(¹ P): 30.5; C _i (B)(Ph): 59.5; C(Ph): 127.4; 127.9; 134.3; C _i (Ph): 136.3; C(CO): 210; 211; 216;
2d	2053m, 2022vs, 2001s, 1985s, 1969s, 1955m, 1935w, 1930sh	1.60 (18H) 1.90 (6H) ^c	166.9 (S) ^c	C(¹ Bu): 30.8; C _i (¹ Bu): 39.0; CH ₃ (B): 17.9 C _i (B): 47.8; C(CO): 212.0; 217;
2e	2056w, 2026vs, 2006s, 1987s, 1972m, 1963w, 1955m, 1938vw	1.23 (D, 9H) ³ J(PH) 16.8 Hz 1.66 (D, 9H) ³ J(PH) 17.6 Hz 3.04 (DD, 1H) ² J(PH) 29.6 Hz ³ J(PH) 11.8 Hz 7.20–7.55 (M, 5H) ^c	149.3 (D) J(PP) 63 Hz 195.2 (D) J(PP) 63 Hz ^c	C(¹ Bu): 30.1; 30.9; C _i (¹ Bu): 40.4; J(PC) 6 Hz; 39.2; J(PC) 6 Hz; C _i (B)(Ph): 55.8; J(PC) 15 Hz; C(B)(H): 38.8; J(PC) 8 Hz; 39.1; J(PC) 9 Hz; C(Ph): 127.6; 128.1; 133; C _i (Ph): 139.6; J(PC) 9 Hz; C(CO): 209–216.4
2f	2055m, 2026vs, 2002s, 1989s, 1967m, 1959w, 1954w, 1933vw	1.23 (18H) 7.00–7.50 (M, 6H) 7.70–8.00 (M, 4H) ^c	187.2 (S) ^c	C(¹ Bu): 31.1; C _i (¹ Bu): 41.3; C _i (B)(Ph): 62.0; C(Ph): 126.5; 127.4; 128.0; 134.6; 136.6; C(CO): 210.4; 211.0; 215.9; 216.9;
4a	2072m, 2038vs, 2001vs, 1985w, 1961w, 1951w	7.33–7.47 (M, 5H) ^b 7.80 (S, 1H)		
4b	2061s, 2027vs, 1991s, 1976w, 1966w	7.27 (S, br, 5H) ^c 8.83 (S, 1H)		

Spektren: ^a In n-Pentan. ^b In Aceton-*d*₆. ^c In CDCl₃, B bedeutet Atom der C₂RR'-Brückeneinheit, C_i bedeutet C_{ipso}.

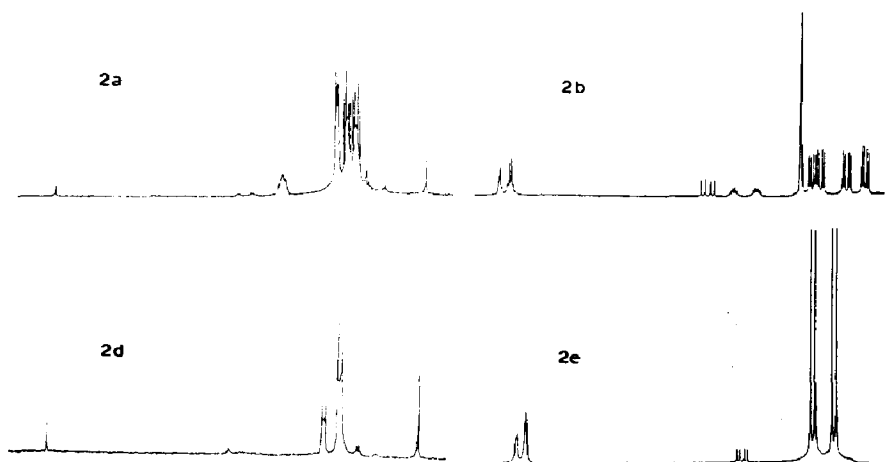


Fig. 2. ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **2a**, **b**, **d**, **e**.

Nach den strukturanalytischen Ergebnissen (s.o. und zit. Lit.) haben die Verbindungen vom Typ **2** keine höhere Symmetrie als C_s . Im $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum der Verbindungen **2** (Tab. 2) sind daher für die neun Carbonylgruppen maximal neun CO-Banden zu erwarten. Beobachtet werden auch in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan stets acht deutlich getrennte $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, wobei die relative Breite einzelner Banden wahrscheinlich macht, daß die erwartete neunte Absorption unter den acht aufgelösten Absorptionen verdeckt liegt. Die IR-Spektren belegen damit, daß die Verbindungen **2** auch in Lösung nur C_s -Symmetrie aufweisen.

Der niedrigen Symmetrie von **2** entsprechen die ^1H -NMR-Spektren: Für die phosphorständigen *t*-Butylgruppen in **2d**, **f** findet man jeweils nur eine Signalgruppe, die durch Kopplung mit zwei in verschiedener Nachbarschaft zur *t*-Butylgruppe stehenden Phosphorkernen nach höherer Ordnung aufgespalten ist (Fig. 2). Dieses Muster wiederholt sich für die Methylsubstituenten der MeCCMe-Brücke in **2d** (Fig. 2).

Die iso-Propylgruppen der Verbindungen **2a**, **c** führen zu komplizierteren Signalmustern: Wie Fig. 3 zeigt, sind die Methylgruppen der iso-Propylreste diastereotop. Dem entspricht das Auftreten von zwei deutlich getrennten Multipletts für die beiden verschiedenen Methylsubstituenten an den iso-Propylgruppen. Die durch die $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplung (ca. 7 Hz) zunächst entstehenden Dubletts sind durch Kopplung mit zwei Phosphorkernen nach höherer Ordnung aufgespalten (Fig. 2). Das Methinproton der iso-Propylgruppe führt erwartungsgemäß zu einem vielfach aufgespaltenen Signal, dessen Multiplettstruktur nicht im einzelnen aufgelöst werden konnte.

Für die Methylgruppen der MeCCMe-Brücke von **2a** findet man eine Signalgruppe in Form eines Pseudotripletts (Fig. 2).

Die spektroskopischen Besonderheiten, die hier für **2a** und **2d** ausführlich diskutiert wurden, finden sich entsprechend auch in den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **2c** und **2f** wieder (Tab. 2).

In den Komplexen **2b** und **2e** ist die Spiegelsymmetrie der anderen Verbindungen **2** durch die unterschiedliche Substitution am Brückenfragment PhCCH aufgehoben. Die Verbindungen sind damit chiral, und die phosphorständigen Reste befinden sich in chemisch verschiedener Umgebung. Für **2e** beobachtet man daher zwei –

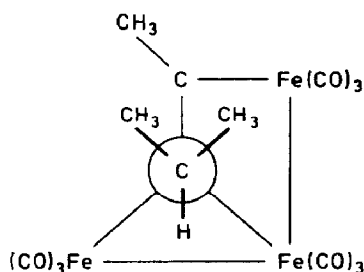


Fig. 3. Projektion von **2a** längs der C–P-Bindung des iso-Propylrestes. (Die C–C-Bindung des MeCCMe-Brückenbausteins ist parallel zu dieser P–C-Bindung).

durch Phosphorkopplung jeweils zum Dublett aufgespaltene – ^1H -NMR-Signale für die Methylgruppen der *t*-Butylreste (Tab. 2). Das Signal für das Methinwasserstoffatom an der PhCCH-Brücke ist durch die unterschiedliche Kopplung mit zwei verschiedenen Phosphorkernen zu einem Doppeldublett aufgespalten (Tab. 2). Eine Zuordnung der Signale zu den chemisch verschiedenen P^tBu -Baugruppen gelingt über die ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Bei $\{^1\text{H}\}$ -Entkopplung beobachtet man (Tab. 2) zwei durch Phosphor–Phosphor-Kopplung jeweils zum Dublett aufgespaltene Signale ($J(\text{PP}) = 63 \text{ Hz}$). Selektive ^1H -Entkopplung mit Entkopplerfrequenzen, die der Resonanzfrequenz des brückenständigen Methinprotons bzw. den Resonanzfrequenzen der *t*-Butylgruppen entsprechen, führt zur vollständigen Auflösung der Kopplungsmuster (Tab. 2) und erlaubt über den stark unterschiedlichen Betrag der $^2J(\text{PH})$ - und $^3J(\text{PH})$ -Kopplung zum brückenständigen Methinproton eine vollständige Zuordnung der Signale. Die der CH-Gruppe der Brückeneinheit benachbarte P^tBu -Gruppe führt demnach zum ^{31}P -NMR-Signal bei 195.2 ppm ($^2J(\text{PH}) = 29.6 \text{ Hz}$). Zu ihr gehört das ^1H -NMR-Signal bei 1.23 ppm. Die Kopplung zwischen dem Phosphor und den Methylprotonen dieser *t*-Butylgruppierung beträgt 14 Hz. Das ^{31}P -NMR-Signal des dem CPh-Teil der Brücke benachbarten Phosphors findet man bei 149.3 ppm. An diesen Phosphor ist diejenige *t*-Butylgruppe gebunden, deren ^1H -NMR-Signal bei 1.66 ppm auftritt. Die $^3J(\text{PH})$ -Kopplung zu den *t*-Butylprotonen beträgt auch hier 14 Hz, während die $^3J(\text{PH})$ -Kopplung zu dem Methinproton der Brückeneinheit nur 11.8 Hz aufweist.

Für das iso-Propylderivat **2b** werden für die Methylgruppen der iso-Propylreste vier verschiedene Resonanzen erwartet: Die Methylgruppen an ein und demselben iso-Propylrest sind – wie für **2a**, **c** oben diskutiert – diastereotop, und zusätzlich sind die beiden iso-Propylgruppen chemisch verschieden. Für jede dieser vier verschiedenen Methylgruppen erwartet man als Signalmuster ein Doppeldublett ($^3J(\text{PH})$, $^3J(\text{HH})$). Für die Methinwasserstoffe der beiden chemisch verschiedenen iso-Propylgruppen erwartet man zwei Multipletts, deren Struktur durch die $^3J(\text{HH})$ -Kopplung und durch mindestens eine nicht verschwindende Phosphorkopplung ($^2J(\text{PH})$) kompliziert werden sollte. Für den brückenständigen Methinwasserstoff sollte das Signalmuster dem von **2e** entsprechen. Das beobachtete Spektrum (Fig. 2) entspricht vollkommen diesen Erwartungen (Tab. 2).

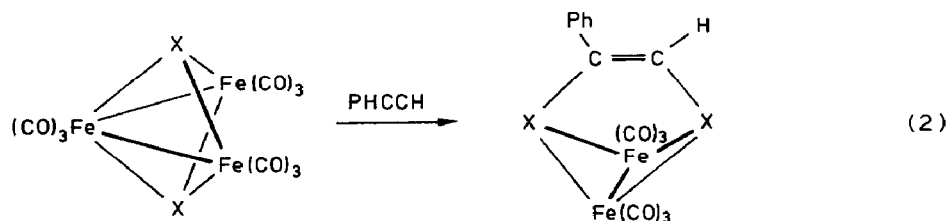
Die Phosphorresonanzen der beiden chemisch verschiedenen Phosphorzentren von **2b** sind nur wenig unterschiedlich, sodaß zwei Dubletts mit starkem Dacheffekt beobachtet werden (Tab. 2).

Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **2** (Tab. 2) belegen für alle Verbindungen **2** den in einem Fall durch Strukturanalyse und im übrigen durch die anderen spektroskopischen Daten belegten Bau. Für die diastereotopen Methylgruppen der iso-Propylreste von **2a**, **c** findet man jeweils zwei Signale; in der chiralen Verbindung **2b** werden vier Methyl- ^{13}C -Resonanzen beobachtet. Im Bereich der Carbonylresonanzfrequenz werden stets wenigstens zwei und mitunter (Verbindung **2e**) bis zu acht Signale beobachtet. Die Spektren wurden nicht lange genug akkumuliert, um sie im Detail analysieren zu können; die beobachteten Muster zeigen jedoch klar, daß die innermolekularen CO-Austauschprozesse bei den Verbindungen **2** langsam sind.

Die hier beschriebenen Beobachtungen zeigen zusammen mit den früheren Arbeiten [1,2], daß die photochemisch initiierte Addition von Alkinen an $(\mu_3\text{-RP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ ein breites Spektrum von Substituenten sowohl an dem Phosphor- als auch an den Alkin-Kohlenstoffatomen verträgt. Da zudem nachgewiesen war, daß der gleiche Reaktionstyp sich mit guten Ausbeuten bei $(\mu_3\text{-RAs})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ realisieren läßt [1], lag es nahe, diese Reaktionsweise auf die Verbindungen $(\mu_3\text{-X})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**3a**: X = Se, **3b**: X = Te) zu übertragen.

Die Verbindungen **3a**, **b** sind nach den Arbeiten von Hieber et al. leicht zugänglich [6]. Der Versuch der photochemisch ausgelösten Addition von Diphenylacetylen an **3b** führte jedoch überraschenderweise nicht zum Erfolg. Zwar konnte nach 30 min Bestrahlen in CH_2Cl_2 oder THF eine Veränderung des $\nu(\text{CO})$ -Spektrums beobachtet werden, welche die Bildung eines zu **2** analogen Produktes anzudeuten schien; das erwartete Produkt konnte jedoch weder bei frühzeitigem Abbruch der Bestrahlung noch bei längerer Belichtungsdauer isoliert werden: Neben den unveränderten Ausgangssubstanzen wurden stets nur unlösliche Produkte erhalten. Erfolgreicher war hier die thermisch initiierte Addition von Phenylacetylen, die bei den analogen RP-verbrückten Komplexen nicht zum Erfolg geführt hatte [1].

Sowohl **3a** als auch **3b** setzten sich in Toluol bei 90°C langsam mit Phenylacetylen zu den Produkten **4a** bzw. **4b** um.



Die Verbindungen **4a** und **4b** entsprechen im Bau (Gl. 2) den zweikernigen Komplexen, die man aus Verbindungen des Typs **2** durch thermische Abspaltung einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe erhält [1]. Es ist daher anzunehmen, daß auch die Komplexe **3a**, **b** zunächst dreikernige Additionsprodukte mit Phenylacetylen bilden, daß diese jedoch unter den für thermische Aktivierung von **3** notwendigen Bedingungen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ unter Bildung von **4** abspalten.

Für $(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ sind Verbindungen vom Typ **4** auf andere Weise zugänglich [7]; die Übertragung der für die Synthese von **4a**, **b** aus **3a**, **b** angewandten Reaktionsbedingungen auf $(\mu_3\text{-S})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ [6] als Edukt führte zu dessen vollständiger Zersetzung, ohne daß ein charakterisierbares Derivat hätte erhalten

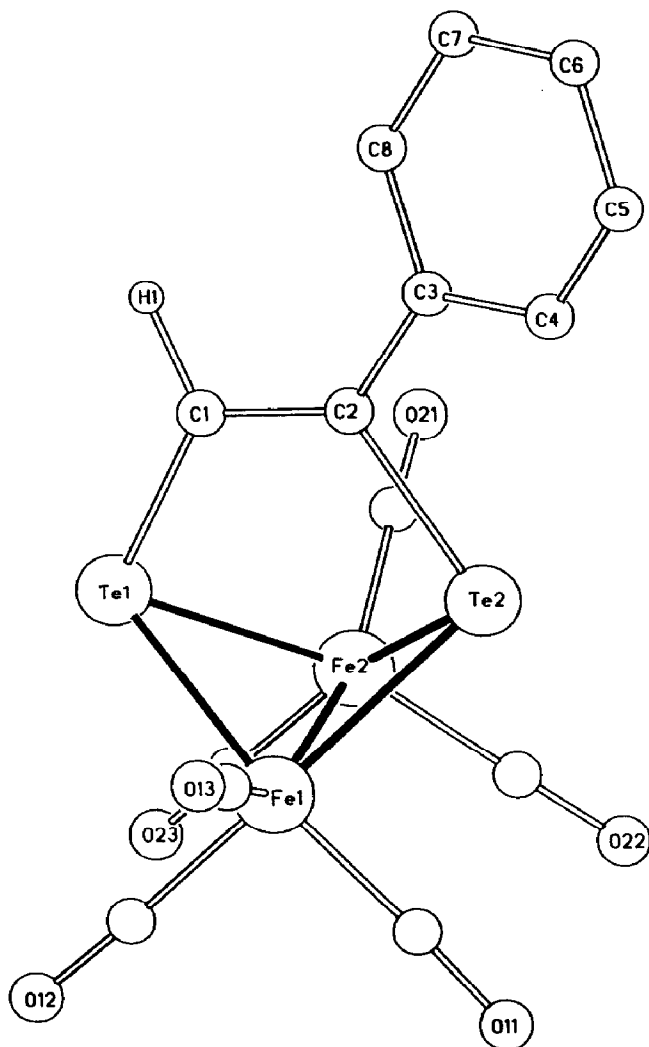


Fig. 4. Struktur von **4b** [3].

werden können. Die photochemische Aktivierung des schwefelverbrückten Clusters wurde nicht untersucht.

Die IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von **4** (Tab. 2) deuten im Vergleich mit den strukturanalytisch charakterisierten Homologen von **4** (RP anstelle von Se, Te) [1] auf den im Formelbild (Gl. 2) wiedergegebenen Bau hin. Ebenso sind die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 2) mit dem angegebenen Strukturvorschlag im Einklang. Die endgültige Absicherung des Strukturvorschlags erfolgte durch eine Röntgenstrukturanalyse von **4b** (Fig. 4, Tab. 3) [3].

Im wesentlichen entspricht die Struktur von **4b** derjenigen, die für analoge Verbindungen mit RP [1] oder S [7] anstelle von Te schon früher beschrieben wurde. Wie in solchen Komplexen üblich und unter dem Zwang der "Butterfly"-Geometrie erwartet, ist der Kontaktabstand der beiden Brückenelemente mit 333 pm zwar weit länger als ein Te-Te-Bindungsabstand [8], jedoch deutlich kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien. Die unsymmetrische Substitution der C_2 -Brücke zwischen

Tabelle 3

Abstände (pm) und Winkel (°) der Verbindung **4b**^a

Fe(1)–Fe(2)	257.1(4)	Fe(2)–Te(1)–Fe(1)	61.3(1)
Fe(1)–Te(1)	251.6(3)	Fe(2)–Te(2)–Fe(1)	61.2(1)
Fe(1)–Te(2)	252.7(3)	Te(1)–C(1)–C(2)	120(1)
Fe(2)–Te(1)	252.6(3)	C(2)–C(1)–H(1)	111 ^b
Fe(2)–Te(2)	252.3(3)	C(1)–C(2)–C(3)	126(1)
Te(1)–C(1)	209(2)	C(1)–C(2)–Te(2)	116(1)
C(1)–C(2)	134(1)	C(3)–C(2)–Te(2)	118.1(7)
Te(2)–C(2)	216(1)	H(1)–C(1)–Te(1)	126 ^b
Te(1)–Te(2)	332.9(3)		
C(2)–C(3)	145(2)		
Fe–C _{CO}	181(2)–177(2)		

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.^b H(1) wurde mit Fourier-Methoden lokalisiert, seine Parameter wurden nicht verfeinert.

den beiden Hauptgruppenzentren in **4b** führt zu deutlich verschiedenen Te–C-Bindungslängen: Das phenylsubstituierte Kohlenstoffatom weist mit 216 pm einen signifikant längeren Te–C-Abstand auf als das wasserstoffs substituierte (209 pm).

Der Eisen–Eisen-Abstand ist für **4b** mit dem im Vergleich zu **5** größeren Brückenelement Te um etwa 6 pm größer als in der analog gebauten schwefelüberbrückten Verbindung [7].

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 eingesetzten Alkine sind im Handel erhältlich; die Eduktkomplexe werden nach Literaturmethoden hergestellt (1: [9], 3: [6]).

Die photochemischen Reaktionen wurden in einer wassergekühlten Duran-50-Glasapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150 der Fa. Hanau) bei 12°C durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin–Elmer 983 G; CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 312, SS 20 Datensystem, Direkteinlaßsystem Ionisierungsenergie 70 eV,

Tabelle 4

Darstellung der Verbindungen **2a–f**

Edukt	(mmol)	Acetylen	(mmol)	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%) ^a
1a	(1)	MeCCMe	(10)	6	66
1a	(1)	PhCCH	(10)	15	67
1a	(1)	PhCCPh	(10)	20	63
1b	(1)	MeCCMe	(10)	8	61
1b	(1)	PhCCH	(10)	15	58
1b	(1)	PhCCPh	(10)	23	43

^a Bezogen auf eingesetztes **1**.

Tabelle 5

Charakterisierung der neu synthetisierten Verbindungen

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analyse ber. (gef.) (%)			Smp. (°C) ^a
			C	H	P	
2a	C ₁₉ H ₂₀ Fe ₃ O ₉ P ₂	621.49	36.69 (36.85)	3.22 (3.22)	9.97 (9.73)	234
2b	C ₂₃ H ₂₀ Fe ₃ O ₉ P ₂	669.49	41.23 (41.27)	2.99 (3.15)	9.26 (9.32)	161
2c	C ₂₉ H ₂₄ Fe ₃ O ₉ P ₂	745.49	46.68 (46.78)	3.22 (3.21)	8.32 (8.43)	176
2d	C ₂₁ H ₂₄ Fe ₃ O ₉ P ₂	649.49	38.80 (38.62)	3.69 (3.73)	9.55 (9.79)	230 ^b
2e	C ₂₅ H ₂₄ Fe ₃ O ₉ P ₂	697.49	43.01 (43.08)	3.44 (3.48)	8.89 (8.99)	236
2f	C ₃₁ H ₂₈ Fe ₃ O ₉ P ₂	773.49	48.09 (47.78)	3.62 (3.56)	8.02 (7.75)	162
4a	C ₁₄ H ₆ Fe ₂ O ₆ Se ₂	540.25	31.13 (30.92)	1.20 (1.30)		114
4b	C ₁₄ H ₆ Fe ₂ O ₆ Te ₂	637.08	26.34 (26.37)	1.16 (0.94)		143

^a Unkorrigiert. ^b Zersetzungspunkt.

Ionenquellentemperatur 200 °C. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ¹H: TMS intern; ³¹P: P(OMe)₃, δ = 139 ppm; ¹³C: CDCl₃, δ = 77 ppm). CHN-Analysen: Carlo Erba bzw. Heraeus. Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach; NMR: S = Singulett, M = Multiplett, DD = Dublett von Dublett, PT = Pseudotriplett.

Darstellung der Verbindungen 2a–f

Entsprechend den Mengenangaben und Reaktionszeiten in Tab. 4 werden die Cluster **1** [9] zusammen mit dem Alkinderivat in 300 ml CH₂Cl₂ gelöst und bestrahlt. Die zunächst gelb-rote Lösung färbt sich allmählich intensiv bräunlich-rot. Man zieht auf ca. 5 g Kieselgel bis zur Rieselfähigkeit auf und chromatographiert über eine gekühlte Säule (30 × 2.5 cm, –25 °C, Kieselgelfüllung). Mit n-Pentan eluiert man nicht umgesetztes Edukt. Durch Erhöhung der Polarität des Laufmittels (n-Pentan/CH₂Cl₂ 10/1) lassen sich die Verbindungen **2** eluieren. Durch Umkristallisieren aus n-Pentan erhält man glänzend-rote Kristalle. (Analytische Daten: siehe Tab. 5).

Darstellung der Verbindungen 4a und 4b

2.2 g (3.8 mmol bzw. 3.2 mol) (μ₃-X)₂Fe₃(CO)₉ (X = Se bzw. Te) **3a, b** werden in 100 ml Toluol eine Woche ohne Rühren bei 90 °C gehalten. Nach dem Entfernen des schwarzen Niederschlags durch Filtration über Kieselgel wird das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und in n-Pentan/Toluol (10/1) aufgenommen und auf eine gekühlte Säule (40 × 2.5 cm, –25 °C, Kieselgelfüllung) gegeben. Mit n-Pentan/Toluol (5/1) eluiert man die rote Produktzone. Umkristallisation aus n-Pentan bei –30 °C ergibt 90 mg **4a** (5% bezogen auf **3a**) bzw. 200 mg **4b** (10% bezogen auf **3b**) in Form dünner Plättchen.

Massenspektrum von **4a** [m/e (rel. Intensität in %)]: $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-6$) 610 (5), 582 (4), 556 (2), 498 (8), 470 (48); Fe_2Te_2^+ 368 (100); FeTe_2^+ 312 (12); Fe_2Te^+ 242 (30); FeTe^+ 186 (15); FeHCCPh^+ 158 (8); HCCPh^+ 102 (28); Fe^+ 56 (74). (Molpeaks bezogen auf die Molmassen größter Häufigkeit: Te 130, Te_2 256). Weitere Daten: siehe Tab. 5.

Dank

Wir danken der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Aufnahme des Massenspektrums danken wir Herrn Dr. K. Knoll. Für die Durchführung der Elementaranalysen sind wir Frau Glas, Frau Weiß, Frau Rumpf, Frau Schuhmann und Herrn Müller zu Dank verpflichtet. Für die Hilfe bei der Anfertigung des Manuskripts danken wir Frau Scholz.

Literatur

- 1 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 237.
- 2 K. Knoll, G. Huttner and K. Evertz, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 97.
- 3 **2d**: $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$, triklin, Raumgruppe (Nr.) $P\bar{1}$ (2), $Z = 2$, $a = 929.8(3)$, $b = 966.9(3)$, $c = 1622.8(6)$ pm, $\alpha = 82.25(2)$, $\beta = 78.13(3)$, $\gamma = 68.00(2)^\circ$, $V = 1321(1) \cdot 10^6$ pm³, $T = 243$ K, 5122 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.5^\circ < 2\theta < 50^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.6 < \dot{\omega} < 29.3$, $R_1 = 2.81\%$.
4b: $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Fe}_2\text{O}_6\text{Te}_2$, triklin, Raumgruppe (Nr.) $P\bar{1}$ (2), $Z = 2$, $a = 777(1)$, $b = 1053(1)$, $c = 1196(2)$ pm, $\alpha = 104.6(1)$, $\beta = 102.7(1)$, $\gamma = 106.5(1)^\circ$, $V = 862 \cdot 10^6$ pm³, $T = 243$ K, 1946 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $1.6 < \dot{\omega} < 29.3$, $R_1 = 5.03\%$.
Messung auf Nicolet (Syntex) P3-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL Lit. Zit. 4. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik D-7514 Eggenstein - Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD53623, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 4 SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.
- 5 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609.
- 6 W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296 (1958) 91.
- 7 H. Weber und R. Bryan, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 182.
- 8 Vgl. Te-Te-Abstand in $(\text{MesTe})_2$ 270 pm, $(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnTeR})_2$ mit R = Aryl 283–289 pm, H. Braunwarth, G. Huttner und L. Zsolnai, unveröffentlicht.
- 9 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.