

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT TERNÄRER CLUSTER: PHOTOCHEMISCH AUSGELÖSTE INSERTION VON ALKINEN IN $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ *

KONRAD KNOLL, GOTTFRIED HUTTNER*, LASZLO ZSOLNAI und OLLI ORAMA

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.) und Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 10. November 1986)

Summary

The RP bridged clusters $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) react with diphenylacetylene upon irradiation to yield three different isomers $(\text{RP})(\text{PhCCPh})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**2–4**) depending on the reaction conditions. X-ray diffraction analysis of the isomers shows that in **2**, which appears to be the primary photochemically formed product, the alkyne is inserted between a phosphorus and an iron center of **1**. For isomer **3** one of the PFe bonds of the starting cluster **1** is bridged by the alkyne while in **4** the alkyne is inserted into an FeFe edge of **1**. These observations suggest that photochemical activation of **1** involves homolytic PFe bond scission with consequent decarbonylation.

Zusammenfassung

Die $\mu_3\text{-RP}$ -verbrückten Cluster $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) reagieren mit Diphenylacetylen bei Bestrahlung je nach den Reaktionsbedingungen zu den verschiedenen Isomeren der Zusammensetzung $(\text{RP})(\text{PhCCPh})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (**2–4**). Röntgenstrukturanalysen der Isomeren belegen, dass in **2**, welches das photochemisch gebildete Primärprodukt zu sein scheint, das Alkin zwischen ein Phosphor- und ein Eisenzentrum des Edukts **1** eingeschoben ist. Im Isomeren **3** ist eine der PFe-Bindungen des Ausgangsclusters **1** durch das Alkin überbrückt, während im Isomeren **4** das Alkin in eine der FeFe-Kanten des Edukts **1** eingeschoben ist. Die Beobachtungen legen nahe, dass die photochemische Aktivierung von **1** unter homolytischer PFe-Bindungsspaltung mit nachfolgender Decarbonylierung erfolgt.

Einleitung

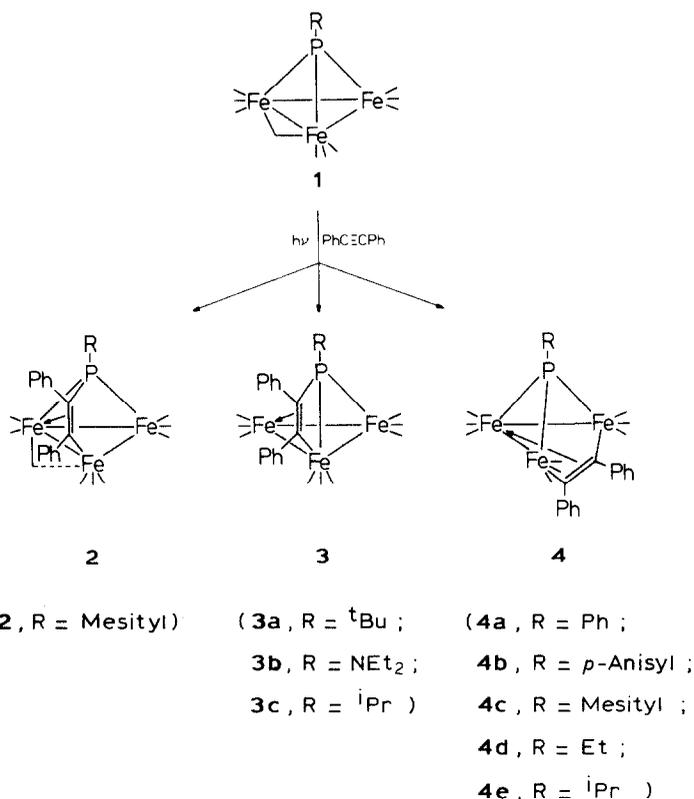
Die geschlossen tetraedrischen Cluster $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) [1–3] reagieren bei thermischer Aktivierung mit Alkinen unter Alkin-Addition [4,5]. Bei photochem-

* Herrn Professor Kurt Kratel zum 80. Geburtstag gewidmet.

ischer Aktivierung addiert **1** Alkine unter Decarbonylierung. Das C_2Fe_3P -Gerüst der so gebildeten Cluster kann dabei in drei verschiedenen isomeren Formen (**2–4**) entstehen. Die Bedingungen für die Bildung der verschiedenen Isomeren sowie ihre Struktur und ihre spektroskopischen Eigenschaften und ihre Bindungsverhältnisse werden nachfolgend beschrieben.

Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Die Verbindungen **1** [1,2] reagieren mit Diphenylacetylen unter Bestrahlung in der Regel selektiv zu einem der drei isomeren Cluster **2** [6], **3** [7] bzw. **4** [4]. Als Solvens dient Methylenechlorid; in n-Pentan bilden sich unter sonst gleichen Bedingungen nur unlösliche Zersetzungsprodukte.



Welches der Isomeren dabei entsteht, wird durch den phosphorständigen Rest R bestimmt. Für R = Mes (= Mesityl) entsteht nur **2** [6]. Hierfür muss die Bestrahlung bei $-10^\circ C$ durchgeführt werden, da sich **2** thermisch in sein Isomeres **4c** umlagert. Formal lässt sich **2** von **1** durch Einschub des Alkines in eine PFe-Kante des Clusters **1** und Decarbonylierung ableiten.

Das Isomere **3** entsteht für R = ^tBu [7] oder NEt₂. Da **3** leicht zu **5** thermisch decarbonyliert wird (s.u.), muss auch hier die Reaktionstemperatur möglichst unterhalb $0^\circ C$ gehalten werden. Der Bau von **3** lässt sich formal aus dem von **1**

ableiten: Diphenylacetylen findet sich an eine der PFe-Kanten von decarbonyliertem **1** addiert. Eine der PFe-Kanten des Clusters ist geöffnet.

Die isomeren Cluster **4** bilden sich für R = Ph (**4a**), *p*-An (= *p*-Anisyl) (**4b**) [4] und Et (**4d**). Für R = Mes entsteht **4c** durch thermisch initiierte Umlagerung von **2** [6]. Formal geht der Bau von **4** aus dem von **1** durch Decarbonylierung und Insertion des Alkins in eine Fe–Fe-Einheit hervor.

Für R = ^{*i*}Pr lässt sich beim Bestrahlen bei 10 °C die Bildung von **3c** und **4e** spektroskopisch nachweisen. Hauptprodukt ist dabei jedoch das Decarbonylierungsprodukt **5c**. Chromatographisch lässt sich aus dem Reaktionsgemisch eine Zone abtrennen, welche **3c** und **4e** nebeneinander enthält.

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass der Rest R einen determinierenden Einfluss auf das Reaktionsergebnis hat. Als Tendenz lässt sich ablesen, dass sterische Faktoren eine erhebliche Rolle spielen. **2** wird nur für R = Mes erhalten, d.h. mit dem Rest, welcher die Umgebung des Phosphors am stärksten blockiert. R = ^{*t*}Bu ist, was die Abschirmung des Phosphors nach der Clusterseite hin anbelangt, sicher weniger blockierend als R = Mes: Für R = ^{*t*}Bu erhält man im Prinzip ausschliesslich **3a**, wobei ein Teil der Ausbeute an **3a** durch dessen Decarbonylierung zu **5a** (s.u.) verloren geht; dies gilt insbesondere, wenn man anstelle von (μ₃-^{*t*}BuP)Fe₃(CO)₁₀ ein Carbonylsubstitutionsderivat, (μ₃-^{*t*}BuP)Fe₃(CO)₉(P(OMe)₃), in die Reaktion einsetzt. Es bildet sich dabei ein Substitutionsderivat von **5a**, **5a'**. Produkte des Typs **2**, **3** oder **4** werden nicht beobachtet. Ausschliesslich **3** entsteht auch für R = NEt₂; die effektive Ausbeute wird durch Decarbonylierung von **3b** zu **5c** reduziert. Auch für R = ^{*i*}Pr bildet sich, wenngleich nicht ausschliesslich, der Cluster **3** (**3c**). Die Reste R, für die **3** erhalten wird, sind also sterisch weniger anspruchsvoll als R = Mes (Bildung von **2**), aber anspruchsvoller als die Reste R = Ph (**4a**), R = *p*-An (**4b**) oder R = Et (**4d**). Für diese sterisch am wenigsten hindernden Reste wird ausschliesslich **4** isoliert. **4** wird auch für R = ^{*i*}Pr erhalten (**4e**); der Isopropylrest nimmt in der Reihe der hier betrachtete Reste bzgl. seines Raumanspruchs eine Mittelstellung ein (vgl. auch Bildung von **3c** (s.o.)). Für R = Mes entsteht **4** als thermodynamisch kontrolliertes Produkt aus dem unter kinetischer Kontrolle gebildeten **2** [6].

Führt man die Bestrahlung von **1** (R = Mes) im Beisein von Diphenylacetylen bei –10 °C durch, so erhält man in mehr als 50% Ausbeute **2**. In Lösung wandelt sich **2** bei 25 °C innerhalb von 48 h nahezu quantitativ in **4c** um [6].

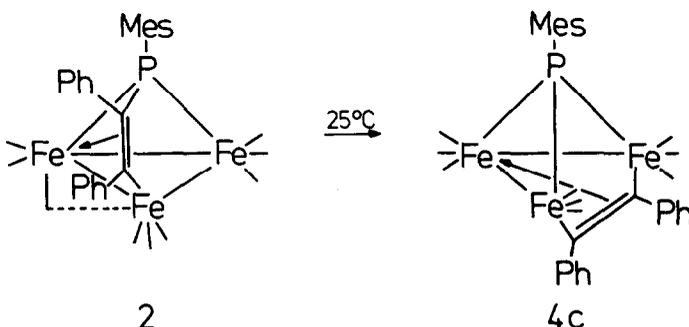


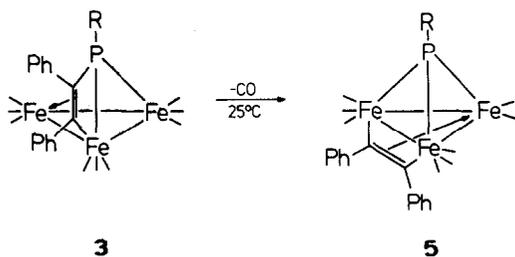
TABELLE 1
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN 2–5

Verb.	$^1\text{H-NMR}^a$ (δ (ppm); J (Hz))	$^{31}\text{P-NMR}^b$ (δ (ppm))	IR $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen c (cm^{-1})
2	2.01 (S, $\alpha\text{-CH}_3$); 2.24 (S, $\gamma\text{-CH}_3$); 2.94 (S, $\alpha'\text{-CH}_3$); 6.64–7.30 (M, 12 Aryl-H) d . Koaleszenztemperatur (Mesityl) + 46 °C	221.1	2070s, 2028s, 2009vs, 2001s, 1993w, 1983w, 1977m, 1968w, 1957vw, 1866w
3a	1.43 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 18.0); 7.10–7.48 (M, 10H)	155.3	2068s, 2027vs, 2017s, 2002s, 1989w, 1971m, 1953vw
3b	1.17 (T, 6H, $J(\text{HH})$ 8.1); 3.33 (M, 4H); 7.05–7.47 (M, 10H)	155.5	2069s, 2029vs, 2016vs, 2003s, 1992m, 1986w, 1973m, 1958vw, 1949vw
4a	6.82–7.11 (M, 10H); 7.47– 7.66 (M, 5H)	442.0	2054vs, 2023s, 2016s, 2000m, 1988vw, 1960vw
4b	3.87 (S, 3H); 6.77–7.12 (M, 12H); 7.51 (DD, 2H, J_1 10.6, J_2 8.7)	447.7	2052vs, 2021s, 2013m, 1998m, 1987vw, 1958vw
4c	2.33 (S, $\gamma\text{-CH}_3$); 2.50 (S, $\alpha\text{-CH}_3$); 2.52 (S, $\alpha'\text{-CH}_3$); 6.76–7.30 (M, 12 Aryl-H) d . Koaleszenztemperatur (Mesityl): ca. + 60 °C e	455.2	2054vs, 2021s, 2015s, 1997s, 1988w, 1975w
4d	1.57 (DT, $J(\text{PH})$ 20.6, $J(\text{HH})$ 7.8); 3.03 (DQ, 2H, $J(\text{PH})$ 9.5, $J(\text{HH})$ 7.8); 6.8–7.3 (M, 10H)		2077vw, 2052vs, 2023s, 2012s, 1995s, 1986w, 1962vw, 1952vw
5a	2.18 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 19.0); 7.05–7.29 (M, 10H)	577.8	2066w, 2033vs, 2012s, 2003m, 1990vw, 1982vw, 1957w
5a'	2.09 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 18.0); 3.64 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 11.4); 7.08–7.32 (M, 10H)	178.4 (D) 582.8 (D) $J(\text{PP})$ 61	2044m, 2000vs, 1986s, 1976sh, 1927w b
5c	2.12 (DD, 6H, $J(\text{PH})$ 21.6, $J(\text{HH})$ 6.9); 4.0 (M, 1H); 7.16–7.38 (M, 10H)	542.5	2067w, 2034vs, 2015vs, 2003s, 1991m, 1985w, 1975vw, 1962w
5d	2.46 (S, 3H); 2.88 (S, 6H); 7.15–7.34 (M, 12H)	460.4	2069m, 2033vs, 2014s, 2008s, 1994w, 1986vw, 1962m

a CDCl_3 . b Toluol. c n-Pentan. d –35 °C. Die angedeutete Koaleszenz konnte wegen Zersetzung der Probe nicht genau bestimmt werden.

Eine Folgereaktion, die aus dem System der isomeren Cluster 2–4 herausführt, ist die Decarboxylierung von 3 zu 5, die thermisch ausgelöst wird [7].

Dabei entstehen die Verbindungen 5a–c als Nebenprodukte bei der Darstellung von 3a–c. Die Verbindungen 3 wandeln sich in Lösung langsam auch schon bei Temperaturen unterhalb von 0 °C in die Decarboxylierungsprodukte 5 um. So entsteht in n-Pentan-Lösungen von 3a auch bei –80 °C innerhalb von 3 Wochen ein spektroskopisch eindeutig nachweisbarer Anteil von 5a. Präparativ gelingt die Umwandlung von 3 in 5 bei 25 °C innerhalb 48 h mit guten Ausbeuten.



- (**5a** , R = *t*Bu ;
5b , R = NEt ;
5c , R = *i*Pr ;
5d , R = Mesityl)

Ein wichtiges Hilfsmittel bei der Optimierung der hier beschriebenen Reaktionen ist die IR-Spektroskopie, da sich Spektren der Verbindung 1–5 im $\nu(\text{CO})$ -Bereich deutlich unterscheiden (Tab. 1). Weiter ist die ^{31}P -NMR-Spektroskopie als analytisches Werkzeug sehr geeignet: Die ^{31}P -NMR-Resonanzen der verschiedenen in einem Reaktionssystem möglichen Komplexe unterscheiden sich meist signifikant (Tab. 1). Als Regel gilt, dass Verbindungen wie 1, 4 oder 5, welche μ_3 -RP-Gruppen enthalten, bei 400–600 ppm ihre ^{31}P -NMR-Resonanzen zeigen [3], während Verbindungen wie 2 und 3, welche formal als R_2P -verbrückte Komplexe aufgefasst werden können, deutlich diamagnetisch verschoben bei 150–250 ppm absorbieren (Tab. 1).

Reaktionsablauf

Relative Stabilität der Isomeren 2, 3 und 4

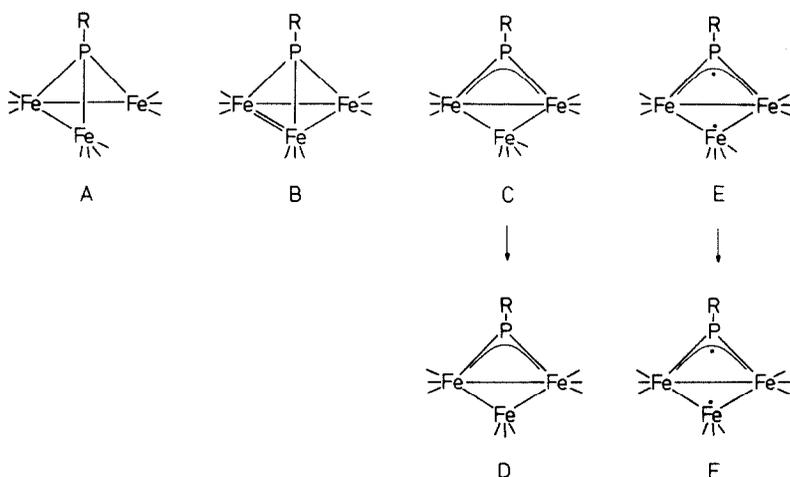
Die Tatsache, dass bei der photochemischen Umsetzung von 1 (R = Mes) mit Diphenylacetylen zunächst 2 entsteht und sich 4c daraus erst bei nachfolgender thermischer Aktivierung bildet, belegt zum einen, dass 2 eine Vorstufe für 4 ist und weiter, dass 2 thermodynamisch weniger stabil ist als 4c. Damit liegt die Annahme nahe, dass für alle Komplexe 4 Produkte des Typs 2 die photochemisch erzeugten Vorstufen darstellen. Für sperrige Reste wie R = Mes halten die Reaktionen auf der Stufe von 2 an, während bei sterisch weniger anspruchsvollen Resten die Umlagerung von 2 zu 4 auch bei -10°C spontan verläuft. Die Umlagerung von 2 in 4 erfordert das Herumschwenken des Alkinbausteins aus einer PFe-Brückenposition (2) in eine FeFe-Brückenposition (4).

Von den Strukturen her ist 3 mit 2 sehr viel enger verwandt als 4. 2 und 3 sind im eigentlichen Sinn Valenztautomere: In 3 entspricht der durch die Alkineinheit überbrückte Phosphor–Eisen-Kontakt dem Abstand nach einer Bindung, während er in 2 geöffnet ist; der elektronische Ausgleich erfolgt dadurch, dass in 2 das an die CC-Mehrfachbindung η^2 -koordinierte Eisen einen kurzen bindenden Kontakt zum Brückenphosphor macht, während in 3 dieser Kontakt aufgehoben ist. Der Weg, den die einzelnen Baugruppen von 2 zurücklegen müssten, um 3 zu bilden, ist jeweils kurz. Experimentell wurde kein Fall beobachtet, in dem der Übergang $2 \rightarrow 3$

als Valenztautomerengleichgewicht aufträte: Entweder kann **2** isoliert werden, das sich thermisch in **4** umlagert, ohne dass dabei die Bildung von **3** festgestellt werden könnte, oder es wird **3** isoliert, das beim Versuch, es thermisch zu isomerisieren, unter Decarbonylierung zu **5** ausweicht. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich deuten, wenn man annimmt, dass Substituenten R, deren sterischer Anspruch vor allem in Richtung der vom Phosphor in den Cluster hineinweisenden Bindungen wirksam wird (R = Mes), **2** deswegen stabilisieren, weil sie die Umlagerung zu **4** sterisch behindern. **3** wird dagegen für solche Reste R stabil, deren sterischer Anspruch die dem Cluster abgewandte Hemisphäre blockiert (z.B. R = ^tBu). Diese durch die Beobachtungen gestützten Annahmen finden in der unterschiedlichen Koordination des Phosphors in **3** einerseits und **2** und **4** andererseits eine Deutung: **2** und **4** enthalten jeweils planare fünfgliedrige C₂Fe₂P-Ringe, die mit allen fünf Zentren an eine Fe(CO)₃-Gruppe koordiniert sind (s.u.). Innerhalb dieser Ringe sind die Kohlenstoffzentren ebenso wie der Phosphor streng trigonal planar koordiniert. **3** enthält tetraedrisch koordinierten Phosphor. Die tetraedrische Koordination wird durch Reste wie ^tBu begünstigt; die trigonal planare Koordination erfordert Reste, welche die unmittelbare Umgebung in Richtung der PFe-Bindungen nicht so stark abschirmen (z.B. R = Ph, An, Mes, Et). Für R = ⁱPr reicht die sterische Hinderung in Richtung des Clusters nicht aus, um das System auf der Stufe von **2** zu fixieren; sie ist andererseits gross genug, um **3** im Gleichgewicht zu halten und klein genug, um **4** entstehen zu lassen. Was die Gerüststrukturen von **2**, **3** und **4** anbelangt, scheint **4** die stabilste Anordnung zu sein. **2** ist weniger stabil und wandelt sich ohne entsprechende sterische Hinderung spontan in **4** um. Am wenigsten stabil ist die Gerüststruktur von **3**; sie bildet sich nur dann aus **2**, wenn das Phosphorzentrum entsprechend sperrig substituiert ist.

Photochemischer Primärschritt

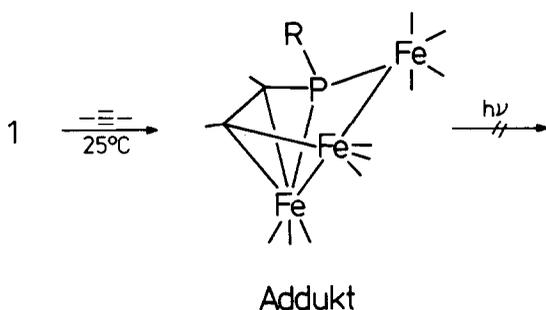
Für die thermische Aktivierung von **1** und verwandten Komplexen war als Primärschritt die Öffnung einer Metall-Metall-Kante wahrscheinlich gemacht worden [5]. Dass die schon thermisch erfolgende Öffnung durch Licht beschleunigt



SCHEMA 1. Mögliche photochemische Primärprodukte.

werden kann, ist experimentell belegt [8]. Man kann daher nicht ausschliessen, dass ein Intermediat vom Typ A (Schema 1), das dem angenommenen Primärschritt der thermisch eingeleiteten Reaktionen von **1** entspricht [5], auch bei der photochemischen Aktivierung von **1** eine Rolle spielt. Die unterschiedliche Reaktionsweise von **1** unter thermischer (Addition und Insertion von Alkinen [5]) und photochemischer (Decarbonylierung und Insertion) Aktivierung müsste dann darauf zurückzuführen sein, dass das Alkin-Addukt von A photochemisch decarbonyliert wird. **1** bildet bei thermischer Aktivierung mit primären Alkinen Addukte [4,5].

Weder diese noch auch auf anderem Weg erhaltene analog gebaute Verbindungen [7] lassen sich photochemisch zu **2** oder seinem Isomeren **3** bzw. **4** decarbonylieren.



Damit scheiden solche Addukte als Zwischenstufe bei der photochemisch initiierten Reaktion von **1** mit Alkinen aus.

Photochemische Decarbonylierung als Primärschritt, entsprechend der Bildung von **B** (Schema 1), ist aus sterischen Erwägungen [3,9] kein plausibler Primärschritt. Auch würde man erwarten, dass dann das Alkin mit dem Eisenskelett reagieren sollte.

Valenztautomerie von **1** entsprechend der Bildung des elektronisch gesättigten Komplexes **C** [10,11] ist als einleitender Schritt nicht unwahrscheinlich, wenn man als nächste Reaktionsstufe die photochemische Decarbonylierung von **C** unter Bildung von **D** annimmt. Die Bildung von **C** aus **1** entspricht einer heterolytischen P-Fe-Bindungsspaltung.

Die homolytische Alternative dazu ist die Bildung von **E** aus **1**. Hier wäre die $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe ein $19e^-$ -System, das sich notwendig unmittelbar unter Decarbonylierung in das $17e^-$ -System **F** umwandeln sollte.

Von den hier vorgestellten alternativen Primärschritten halten wir die Bildung von $\text{E} \rightarrow \text{F}$ für am wahrscheinlichsten, da die präparativen Untersuchungen mittelbar auf einen radikalischen Mechanismus hinweisen:

(i) Von den untersuchten Alkinen reagiert nur Diphenylacetylen in der hier beschriebenen Weise. Während primäre Alkine bei der thermisch eingeleiteten Addition an **1** glatt und selektiv reagieren [4,5], ergeben sie bei photochemischer Aktivierung in Gegenwart von **1** nur eine breite Palette nicht charakterisierter, lediglich in Aceton löslicher Zersetzungsprodukte. Alkine mit α -CH-Gruppen wie Hexin(3) oder Butin(2) reagieren unselektiv unter Bildung einer breiten Palette n-Pentan-löslicher Komplexe, deren Bau nicht weiter untersucht wurde. Diese negativen Befunde lassen sich unter der Annahme deuten, dass radikalische Was-

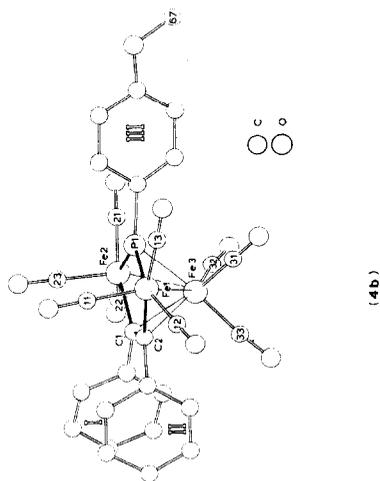
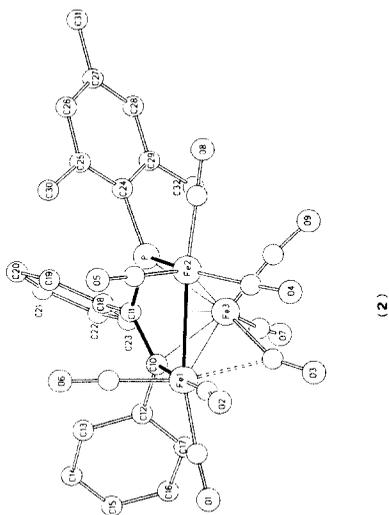
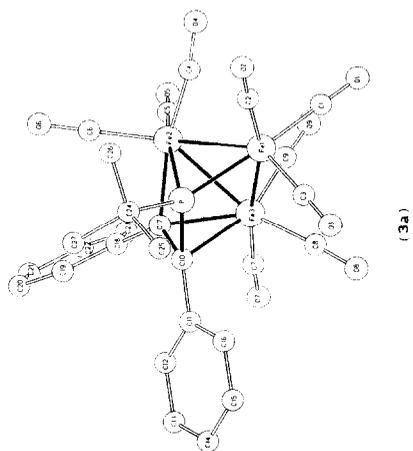
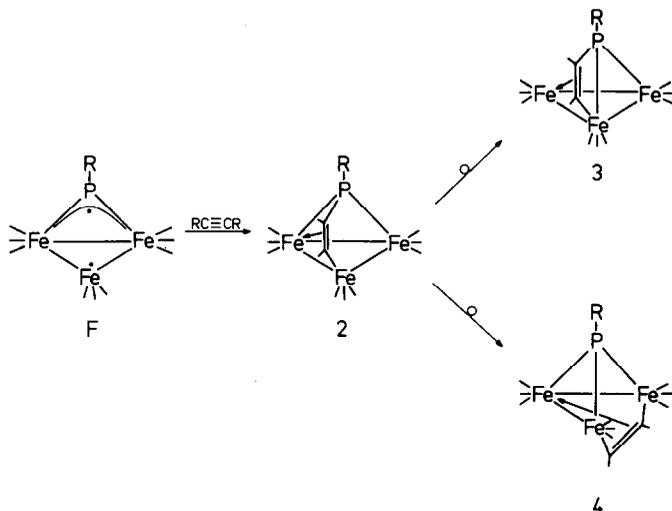


Fig. 1. Strukturen von 4b, 2 und 3a.



SCHEMA 2. Mechanistischer Vorschlag für die Bildung von 2, 3 und 4.

serstoff-Wanderungsprozesse die Reaktionsselektivität in diesen Fällen beeinträchtigen.

(ii) Die Zusammensetzung der Produkte 2–5 zeigt, dass in jedem Fall, bezogen auf 1, Decarbonylierung eintritt. Während Decarbonylierung zu B als produktiver Primärschritt nicht wahrscheinlich ist (s.o.), folgt sie nahezu notwendig als zweiter Schritt nach dem Primärschritt der homolytischen P–Fe-Bindungsspaltung (E → F). Bei den Intermediaten A bzw. C ist sie kein notwendiger Folgeschritt.

(iii) Die experimentellen Daten belegen, dass 2, in dem das Alkin zwischen Phosphor und Eisen eingeschoben ist, das erste fassbare, kinetisch kontrollierte Produkt ist (s.o.). Die Bildung von 2 aus dem Diradikal F entspricht direkt der erwarteten Reaktivität von F (vgl. dazu die Bildung des Ph_2C_2 -Adduktes an $(\mu_3\text{-RP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ aus dem photochemisch erzeugten phosphorzentrierten Diradikal [12]).

Die aufgeführten Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus lassen sich zu den in Schema 2 gegebenen Formelbildern zusammenfassen. Aus dem photochemisch erzeugten Intermediat F entsteht durch Alkinaddition 2. 2 kann auf kurzem Weg in sein Valenztautomeres 3 übergehen. Die Bildung von 4 aus 2 erfordert eine 1,2-Verschiebung der C_2 -Brücke mit begleitendem Fe–Fe-Bindungsbruch.

Strukturen

Von den Verbindungstypen 2, 3 und 4 wurden für 2 [4,13], 3a [7,13] und 4b [7,13] jeweils Einkristallröntgenstrukturanalysen durchgeführt. Eine Ansicht dieser Strukturen gibt Fig. 1; charakteristische Abstände enthält Tab. 2.

Charakteristisch für die Strukturen von 4b und 2 (Fig. 1) ist das Strukturelement eines planaren Fünfrings, der aus der C_2 -Einheit, zwei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen und dem RP-Fragment aufgebaut wird. In beiden Strukturen ist dieser fünfgliedrige Ring mit allen fünf Zentren side-on an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit koordiniert. In ihrem Bau unterscheiden sich 4b und 2 daher im wesentlichen nur durch die Abfolge der Ringbausteine. Die Tatsache, dass die Bindungen zu den Substituenten an den Hauptgruppenatomen nahezu in der Ringebene liegen und dass die Hauptgruppen-

TABELLE 2

STRUKTURPARAMETER VON **4b**, **2** UND **3a** [13] (Abstände in pm)^a

4b		2		3a	
C(1)–C(2)	141.9(5)	C(10)–C(11)	144(2)	C(10)–C(17)	142(1)
C(2)–Fe(1)	199.3(4)	C(10)–Fe(1)	202(2)	C(10)–P	178.1(7)
Fe(1)–P(1)	216.7(2)	Fe(2)–P	211.9(6)	C(17)–Fe(2)	203.3(8)
P(1)–Fe(2)	217.0(2)	Fe(2)–Fe(1)	268.1(5)	Fe(2)–P	222.8(3)
Fe(2)–C(1)	198.9(3)	P–C(11)	177(2)	P–C(24)	185.5(7)
C(1)–Fe(3)	216.1(3)	C(10)–Fe(3)	203(2)	C(10)–Fe(3)	212.2(7)
C(2)–Fe(3)	216.8(3)	C(11)–Fe(3)	229(2)	C(17)–Fe(3)	201.5(7)
Fe(1)–Fe(3)	265.7(2)	Fe(1)–Fe(3)	248.5(5)	P–Fe(1)	212.6(3)
P(1)–Fe(3)	228.6(2)	P–Fe(3)	227.6(6)	Fe(1)–Fe(2)	267.5(3)
Fe(2)–Fe(3)	264.6(2)	Fe(2)–Fe(3)	265.8(5)	Fe(2)–Fe(3)	252.2(3)
		Fe(1)–C(3)	218(2)	Fe(3)–P	272.8(3)
		Fe(3)–C(3)	187(2)		

4b: Abweichung von der besten Ebene C(1), C(2), Fe(1), P(1), Fe(2) (pm): C(1) –2; C(2) –3; Fe(1) 6; P(1) –8; Fe(2) 6; C(Ph(I)) 9; C(Ph(II)) 12; C(Ph(III)) –27; Fe(3) –174.

Abweichung von der besten Ebene P(1), Fe(1), Fe(2), C(Ph(III)) (pm): P(1) –1.2; Fe(1) 0.4; Fe(2) 0.4; C(Ph(III)) 0.4.

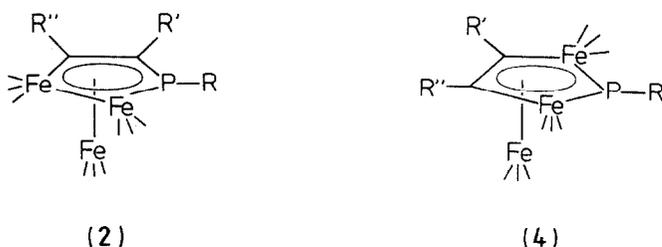
2: Abweichung von der besten Ebene Fe(1), Fe(2), P, C(11), C(10) (pm): Fe(1) 9; Fe(2) –6; P 2; C(11) 8; C(10) –14; C(24) 7; C(18) 13; C(12) 0; Fe(3) –164.

Abweichung von der besten Ebene P, Fe(2), C(11), C(24) (pm): P 0.9; Fe(2) –0.3; C(11) –0.3; C(24) –0.3.

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

zentren einschliesslich des Phosphoratoms streng trigonal planar koordiniert sind (Tab. 2), erfährt ihre Deutung in der Vorstellung [3,4,6,14,15], dass die fünfgliedrigen Ringe als Fe(CO)₃-stabilisierte 4π-Liganden aufzufassen sind (Schema 3).

Bei dieser Deutung sollten die Abstände innerhalb der fünfgliedrigen Ringe durch π-Wechselwirkung verkürzt sein. Die beobachteten Abstände (Tab. 2) widersprechen dieser Deutung nicht. Die Verbindung **3a** ist in Fig. 1 in einer gegenüber den vorne angegebenen Valenzstrichbildern gedrehten Ansicht dargestellt, welche als Charakteristikum der Käfigstruktur von **3** ein verzerrtes trigonales Prisma erkennen lässt, das auf einer Vierecksfläche eine zusätzliche diagonale Fe–Fe-Bindung aufweist. Auch in dieser Darstellung ist klar erkennbar, dass der Bau von **3** sich aus der Gerüststruktur von **1** durch Überbrückung einer P–Fe-Kante und Öffnung einer anderen P–Fe-Bindung ableitet. Die gegebene Ansicht von **3a** macht deutlich, dass es strukturell sehr nahe mit **2** verwandt ist: Durch Lösen

SCHEMA 3. Die Komplexe **2** und **4** als Derivate von Fünfring-4π-Liganden.

des P-Fe(2)-Kontaktes und Verkürzung des PFe(3)-Kontaktes parallel mit einer Einebnung des zunächst gewinkelten Ringes C(10)C(17)Fe(2)Fe(1)P entsteht **2**.

Experimenteller Teil

Eingesetzte Methoden und verwendete Geräte entsprechen den Angaben in Lit. Zit. 12. Zur Bestrahlung diente eine umlaufgekühlte Duranglasapparatur (Reaktionsvolumen 50 ml) mit einer Quarzlampe, Typ TQ 150, Quarzlampen-GmbH Hanau. Die Ausgangsverbindungen **1** wurden nach Lit. Zit. 1 und 2 dargestellt. Die Darstellung von **1** für R = NEt₂ folgt einer besonderen Vorschrift [16].

Darstellung der Verbindungen 2–5 aus 1

Bestrahlung

Die Edukte **1** werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst, die Lösungen werden mit Diphenylacetylen versetzt (Mengenangaben Tab. 3) und bei den in Tab. 3 angegebenen Temperaturen bestrahlt (Zeitangaben Tab. 3). Für die Durchmischung der Reaktionslösung sorgt ein leichter, am Boden des Reaktionsgefäßes eingeleiteter N₂-Strom (1 Blase/s). Die Eduktlösungen sind braun. Die klaren Produktlösungen zeigen je nach der Eigenfarbe der Produkte (**2** braun, **3** grün, **4** gelbrot) entsprechende Mischfarben. Nach Einengen der Lösungen bei –10 °C verbleiben die Produkte als dunkle Öle, die in 1–2 ml CH₂Cl₂ aufgenommen werden.

Chromatographie

Man versetzt mit 50–80 ml n-Pentan (dabei auftretende braune Trübungen stören nicht) und überführt auf die Chromatographiesäule (40 × 2 cm, –20 °C; Kieselgel, n-Pentan). Man lässt in die Säule einziehen; die metallorganischen Produkte befinden sich dabei in einer 3 cm breiten Zone im Säulenkopf. Mit n-Pentan/CH₂Cl₂ 20/1 wird zunächst Diphenylacetylen eluiert. Man erkennt die Diphenylacetylen enthaltende Zone bei Übung gut an der Veränderung des Brechungsindex der Säule. Die Produkte wandern dabei kaum; unverbrauchtes Edukt **1** beginnt unter diesen Bedingungen langsam zu wandern. Mit den in Tab. 3 angegebenen n-Pentan/CH₂Cl₂-Mischungen werden anschliessend die metallorganischen Bestandteile getrennt. Als erste gut abgetrennte Zone wird **1** eluiert.

Für R = Ph, *p*-An, Et (**4a**, **b** und **d**) wandert nur eine rote Zone, welche die Produkte rein enthält.

Für **3a** entwickeln sich zwei Zonen. Die erste, grüne, enthält reines **3a**, die zweite rote reines **5a**.

Für R = NEt₂ (**3b**) bildet sich nur eine dunkelgrüne Zone mit dem Produkt **3b**. Die Verbindungen mit PNEt₂-Gruppierungen sind sehr hydrolysenempfindlich, so dass sie bei langsamen Chromatographieren vollständig kovalent auf der Kieselgeloberfläche fixiert werden. Das Kieselgel erscheint danach blaugrün. **3b** kann daher nur bei raschem Chromatographieren (5 min, Erhöhung der Durchlaufgeschwindigkeit durch 1 bar Überdruck an N₂ am Säulenkopf) eluiert werden.

Für R = ¹Pr (**3c**, **4e**, **5c**) werden zwei Zonen eluiert. Die erste braune Zone enthält **3c** und **4e** im Gemisch. Die zweite rote Zone enthält reines **5c**.

Für R = Mes (**2**, **4c**, **5d**) wird zunächst das Produktgemisch als kaum aufgetrennte braune Zone abgetrennt. Zur erneuten Chromatographie wird das Lösungsmittel

TABELLE 3
DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN 2-5

Verbindung 1		Alkin PhC≡CPh g (mmol)	Reaktions- bedingungen		Chromato- graphie Eluens ^a	Produkte	
R	Einwaage mg (mmol)		Temp. (°C)	Zeit (h)		Verb.	Ausbeute mg (%)
Mes	598 (1)	2.5 (14)	-10	2.5	5/1	2	410 (55)
					5/1	4c	15 (4)
					5/1	5d	110 (15)
^t Bu	536 (1)	1.5 (8.4)	+10	1.5	10/1	3a	320 (47)
					5/1	5a	70 (11)
NEt ₂	551 (1)	1.5 (8.4)	-10	2.0	5/1	3b	200 (28)
ⁱ Pr	365 (0.7)	1.0 (5.6)	+10	1.5	10/1	3c	ca. 50 (10)
					10/1	4e	25 (5)
					10/1	5c	190 (43)
Et	356 (0.7)	1.0 (5.6)	+10	3	10/1	4d	150 (33)
Ph	389 (0.7)	1.0 (5.6)	+10	3	4/1	4a	140 (28)
An	586 (1)	1.5 (8.4)	+10	3	4/1	4b	400 (54)

^a n-Pentan/CH₂Cl₂.

bei -10°C abgezogen; nach Aufnahmen in 50 ml n-Pentan wird die Lösung auf eine Säule (100 × 5 cm; Kieselgel, n-Pentan, -20°C) aufgebracht. Mit dem in Tab. 3 angegebenen n-Pentan/CH₂Cl₂-Gemisch werden der Reihe nach **4e** (rot), **5d** (rot) und **2** (braun) eluiert.

Aufarbeitung der Zonen

Die wie beschrieben erhaltenen Produktzonen werden bei -10°C vom Lösungsmittel befreit. Die meist öligen Rückstände werden in so wenig n-Pentan als möglich bei 25°C aufgenommen. Bei -30°C kristallisieren die reinen Produkte innerhalb von längstens 48 h in den in Tab. 3 angegebenen Ausbeuten aus. Die Kristallisation von **2** erfolgt innerhalb von 100 h bei -80°C; falls **2** ölig ausfällt, wird die Pentanmenge um 20% erhöht und nochmals zur Kristallisation gebracht. Die Zone, welche **3c** und **4e** (R = ⁱPr) im Gemisch enthält, ergibt beim Versuch der Kristallisation stets das Decarbonylierungsprodukt **5c**. Unmittelbar nach der Elution jedoch lässt sich in dieser Zone IR-spektroskopisch sicher das Vorliegen von **3c** und **4e** nebeneinander nachweisen. Die Verbindungen **3c** und **4e** können daher nicht getrennt rein erhalten werden.

Photochemische Reaktion von (μ_3 -^tBuP)Fe₃(CO)₉(P(OMe)₃) mit Diphenylacetylen

158 mg (0.25 mmol) (μ_3 -^tBuP)Fe₃(CO)₉(P(OMe)₃) [2] werden mit 1 g (5.6 mmol) Diphenylacetylen in 50 ml CH₂Cl₂ 4 h bei 10°C bestrahlt. IR-spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs zeigt, dass das P(OMe)₃-Derivat von **1** (R = ^tBu) sehr viel langsamer reagiert als **1** selbst. Chromatographische Aufarbeitung mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (10/1) ergibt neben mehreren nicht identifizierten geringfügigen Nebenprodukten als Hauptzone das Substitutionsderivat von **5a**, **5a'**. Ausbeute: 50 mg (25%). Weitere Daten siehe Tab. 2, 4.

Umwandlung von **3** in **5**

Die Umwandlung von **3c** in **5c** erfolgt in Lösung bereits bei 25°C rasch (s.o.).

Präparativ ist diese ebensowenig von Interesse wie die gleichfalls bereits bei 25 °C erfolgende Umwandlung von **4e** in **5c** (s.o.), da die Verbindungen **3c** und **4e** eben wegen dieser leichten Decarbonylierbarkeit nicht rein isoliert werden können. **3b** zersetzt sich in Lösung bereits bei 25 °C langsam. Dabei entsteht ein Gemisch von Verbindungen, die zum Teil unlöslich sind. Die Bildung von **5b** lässt sich dabei nicht nachweisen. **5b** entsteht aber, wenn man **3b** in Substanz 20 s auf 100 °C erhitzt. Nach dem IR-Spektrum enthält das so dargestellte rote Produkt im wesentlichen **5b**. Eine chromatographische Reinigung scheidet aus, weil die PNR₂-Gruppierung in **5b** noch schneller gespalten wird als die von **3b**. Die Verbindung lässt sich daher nicht eluieren.

Präparativ glatt gelingt die Umwandlung von **3a** in **5a**. Lösungen von **3a** zersetzen sich sehr langsam bereits bei -80 °C unter Bildung von **5a**. Präparativ gelingt die Umwandlung **3a** → **5a** einfach, wenn man **3a** in Toluol löst und die Lösung 150 min auf 70 °C erwärmt. Die rote Reaktionslösung wird über eine 2 cm hohe Schicht von Kieselgel filtriert. Abziehen des Lösungsmittels bei 25 °C und Umkristallisation aus n-Pentan ergibt reines **5a**. Ansatz: 171 mg (0.25 mmol) **3a**, 20 ml Toluol Ausbeute:

TABELLE 4
CHARAKTERISIERUNG DER VERBINDUNGEN 2-5

Verb.	Summenformel	Molmasse	Analyse (Gef. (ber.)(%))					Schmp. ^a (°C)
			C	H	N	Fe	P	
2	C ₃₂ H ₂₁ Fe ₃ O ₉ P ₁	748.034	51.52 (51.38)	3.06 (2.83)				109 (Zers.)
3a	C ₂₇ H ₁₉ Fe ₃ O ₉ P ₁	685.962	47.65 (47.28)	2.72 (2.79)			4.52 (4.52)	158 (Zers.)
3b^b	C ₂₇ H ₂₀ Fe ₃ N ₁ O ₉ P ₁	700.969	48.24 (46.26)	3.58 (2.88)	1.95 (2.00)	24.13 (23.90)		Öl
4a	C ₂₉ H ₁₅ Fe ₃ O ₉ P ₁	705.825	49.25 (49.34)	2.35 (2.14)				170 (Zers.)
4b	C ₃₀ H ₁₇ Fe ₃ O ₁₀ P ₁	735.98	49.01 (48.96)	1.77 (2.33)		(22.76)	4.31 (4.21)	130 (Langs. Zers.)
4c	C ₃₂ H ₂₁ Fe ₃ O ₉ P ₁	748.034	52.15 (51.38)	3.22 (2.83)				120 (Langs. Zers.)
4d	C ₂₅ H ₁₅ Fe ₃ O ₉ P ₁	657.785	45.29 (45.65)	2.59 (2.30)				100 (Langs. Zers.)
5a	C ₂₆ H ₁₉ Fe ₃ O ₈ P ₁	657.951	47.37 (47.46)	2.81 (2.91)		25.27 (25.46)	4.44 (4.71)	179
5a'	C ₂₈ H ₂₈ Fe ₃ O ₁₀ P ₂	754.018	44.95 (44.60)	3.84 (3.74)				198 (Zers.)
5c	C ₂₅ H ₁₇ Fe ₃ O ₈ P ₁	643.924	46.56 (46.63)	2.32 (2.66)			4.62 (4.81)	173
5d	C ₃₁ H ₂₁ Fe ₃ O ₈ P ₁	720.015	51.55 (51.71)	3.35 (2.94)				181

^a Unkorrigiert. ^b Das Öl enthält ca. 1/2 Molekül n-Pentan je Molekülkomplex.

110 mg (66%). Die spektroskopischen Daten und Analysenwerte sind in Tab. 2 bzw. 4 zusammengefasst.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Frau M. Glas aus unserer Arbeitsgruppe danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur

- 1 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 2 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucioneck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91.
- 3 Eine Übersicht über RP-verbrückte Cluster geben G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 4 K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 1976.
- 5 K. Knoll, G. Huttner, Th. Fässler und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 265.
- 6 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 7 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 8 J. Schneider und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917.
- 9 Die Kinetik der Deprotonierung des Tetraeder-Clusters $(\mu_3\text{-RS})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-H})$ zu $[(\mu_3\text{-RS})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^-$ mit Aminen zeigt, dass auch "kleine" Basen sich nur schwer dem Brücken-Wasserstoff soweit nähern können, dass eine Protonenübertragung eintritt. L.-R. Frank, Diplomarbeit, Konstanz, 1984; L.-R. Frank, A. Winter und G. Huttner, unveröffentlicht (siehe auch Lit. Zit. 3). Das diesem Cluster topologisch ähnliche Intermediat **B** sollte daher selbst von "kleinen" Liganden nur sehr schwer angegriffen werden können.
- 10 S.B. Colbran, B.F.G. Johnson, J. Lewis und R.M. Sorrell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 525.
- 11 Für eine Übersicht über "Iniden"-Komplexe siehe G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406; G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585.
- 12 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 237
- 13 Hinterlegungsnummern CSD von **2**: 51974; **3a**: 52085; **4b**: 51102.
- 14 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4426.
- 15 Eine allgemeine Beschreibung für die Auffassung metallorganischer Fragmente als π -Liganden gibt: F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 89. Vgl. auch: R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 16 K. Knoll, G. Huttner und K. Evertz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.