

# Transformationen von Acetylenliganden an Triethylphosphan-substituierten Eisencarbonyl-Fragmenten

Reiner Birk<sup>a</sup>, Heinz Berke<sup>\*\*</sup>, Gottfried Huttner<sup>b</sup> und Laszlo Zsolnai<sup>b</sup>

Universität Konstanz, Fakultät für Chemie<sup>a</sup>,  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg<sup>b</sup>,  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 11. September 1987

Der Stickstoffkomplex  $[(OC)_2(Et_3P)_2Fe]_2N_2$  (**1**) reagiert mit Acetylenen  $R^1C\equiv CR^2$  ( $R^1, R^2 = H, Ph$ ) unter Bildung von  $\eta^2$ -Acetylenverbindungen  $(OC)_2(Et_3P)_2FeR^1C\equiv CR^2$  ( $R^1 = R^2 = H$ , **2a**;  $R^1 = H, R^2 = Ph$ , **2b**;  $R^1 = R^2 = Ph$ , **2c**). **2a** und **2b** unterliegen in Lösung einer reversiblen oxidativen Addition, wobei  $(OC)_2(Et_3P)_2Fe(H)C\equiv CR^2$ -Komplexe ( $R^2 = H$ , **3a**;  $R^2 = Ph$ , **3b**) entstehen. Belichtet man  $(OC)_4FePEt_3$  in Gegenwart von Stickstoff und setzt dann mit Acetylen um, so erhält man ein Pentacarbonylmethylenketenebis(triethylphosphan)dieisen-System **4**. Überschuß an Acetylen führt neben **4** zu einer  $(OC)_2PEt_3Fe$ -Troponverbindung. Die Strukturen von **2b** und **4** wurden durch eine Röntgenbeugungsanalyse bestimmt.

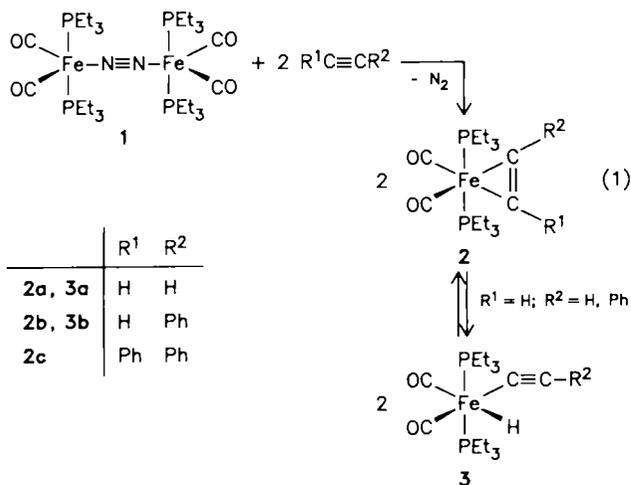
## Transformations of Acetylene Ligands at Triethylphosphane-Substituted Iron Carbonyl Fragments

The dinitrogen complex  $[(OC)_2(Et_3P)_2Fe]_2N_2$  (**1**) reacts with acetylenes  $R^1C\equiv CR^2$  ( $R^1, R^2 = H, Ph$ ) to yield  $\eta^2$ -acetylene compounds  $(OC)_2(Et_3P)_2FeR^1C\equiv CR^2$  ( $R^1 = R^2 = H$ , **2a**;  $R^1 = H, R^2 = Ph$ , **2b**;  $R^1 = R^2 = Ph$ , **2c**). **2a** and **2b** undergo a reversible oxidative addition in solution to form  $(OC)_2(Et_3P)_2Fe(H)C\equiv CR^2$  complexes ( $R^2 = H$ , **3a**;  $R^2 = Ph$ , **3b**). Irradiation of  $(OC)_4FePEt_3$  in the presence of nitrogen and subsequent purging with acetylene produces a pentacarbonylmethylenketenebis(triethylphosphane)diiron system **4**. In addition to **4**, excess of acetylene also leads to an  $(OC)_2(PEt_3)Fe$  tropone compound. The structures of **2b** and **4** were determined by X-ray diffraction analyses.

$d^8$ -ML<sub>4</sub>-Teilchen eignen sich grundsätzlich für die feste Anbindung von  $2e$ - $\pi$ -Acceptorliganden<sup>1)</sup>. Stabile Acetylen-Komplexe konnten allerdings mit  $Fe(CO)_4$ -Einheiten nur selten erhalten werden<sup>2)</sup>. Im allgemeinen beobachtet man in der Acetylenchemie mit Eisencarbonylfragmenten die bevorzugte Bildung von Cluster-Gerüsten<sup>3)</sup>. In diesem Zusammenhang schien die Frage von Bedeutung, ob durch die Blockierung von einer oder zwei Ligandpositionen mit festhaftenden Phosphordonoratoren im  $Fe(CO)_4$ -Fragment die Clusterbildung unterdrückt wird. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob die an Clustern bekannten Elementarschritte wie C-H-Aktivierung und C-C-Verknüpfungsreaktionen eventuell auch an Eisen-Teilchen niederer Nuclearität beobachtet werden können.

In früheren Arbeiten<sup>4)</sup> haben wir den einfachen Zugang zu  $\mu$ -Distickstoff-bis[dicarbonylbis(phosphordonor)eisen]-Verbindungen beschrieben. Setzt man  $\mu$ -Distickstoff-bis[dicarbonylbis(triethylphosphan)eisen] (**1**) mit Überschuß an Acetylen, Phenylacetylen oder Tolan um, so lassen sich nach Gl. (1) die Acetylenkomplexe **2** als orange bis rotbraune Verbindungen isolieren.

**2a** erwies sich als besonders thermolabil, pyrophor und zersetzt sich bei Raumtemp. im Vakuum unter Verpuffung. Für die Konstitution von **2** im Festkörper mit trigonalbipyramidalem Aufbau und mit side-on-koordiniertem Acetylen-Liganden sprechen Befunde, wie die Röntgenstrukturbestimmung von **2b** und spektroskopische Daten. Im IR-Spektrum von **2** findet man im Bereich von 2200–1500  $cm^{-1}$  neben Absorptionen für *cis*-ständige Kohlenoxid-Liganden jeweils eine weitere Bande, die nach ihrer Lage für C,C-Dreifachbindungen typisch ist (siehe Tab. 1). Während die Verbindung **2c** auch in Lösung nach IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten eine vergleichbare Struktur aufweist, sind die Befunde für **2a** und **2b** nur mit dem Vorliegen weiterer Spezies **3a** und **3b** vereinbar [vgl. Gl. (1)]. Die Gleichgewichte  $2a, b \rightleftharpoons 3a, b$  können vor allem an den Eisenhydrid-Resonanzen und den zusätzlichen Signalen für die Phosphanliganden von **3a** und **3b** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkannt werden. Die direkte Bindung der Protonen an das Eisenzentrum wird durch die Hochfeldverschiebung und die große Phosphorkopplung von mehr als 40 Hz plausibel. Die Verhältnisse der Anteile der jeweiligen Spezies **2** und **3** liegen in den Gleichgewichten bei ungefähr 1 : 1. Die Verbindungen **2b** und **3b** verursachen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum je ein Signal (vgl. Tab. 1). Eine weitere, sehr intensitätsschwache Resonanz spricht für das Auftreten einer zusätzlichen Spezies,



deren Natur jedoch nicht geklärt werden konnte. **2a** und **3a** ließen sich aufgrund der zu hohen Zersetzlichkeit nicht  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch charakterisieren. Die Gleichgewichtsreaktionen **2a, b**  $\rightleftharpoons$  **3a, b** können als weiterer Beleg dafür betrachtet werden, daß C,H-Aktivierungsschritte auch an mononuclearen Eisenverbindungen zugänglich sind<sup>5)</sup>.

Tab. 1. IR-,  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 2–5

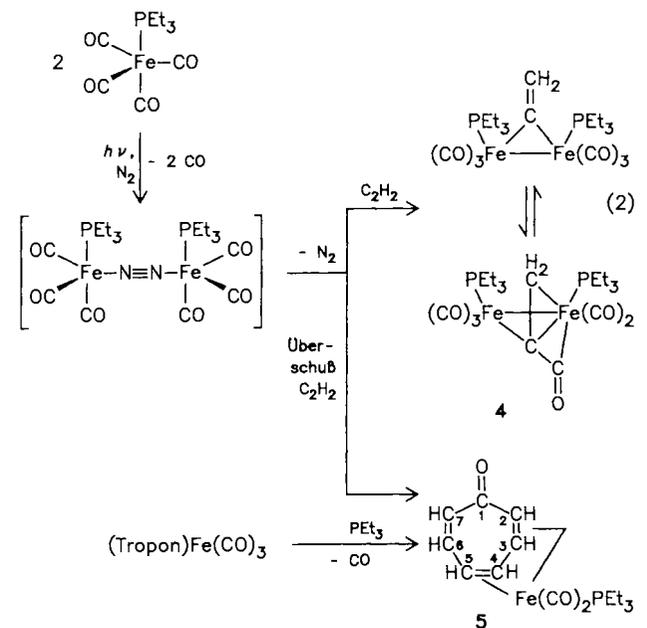
	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] $\nu(\text{C}=\text{O})$ , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ (Intensität)	$^1\text{H}$ -NMR, [ $\text{D}_6$ ]Aceton, TMS		$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR, [ $\text{D}_6$ ]Aceton, $\text{H}_3\text{PO}_4$ $\delta$ [ppm] ( $-40^\circ\text{C}$ )
		$\delta$ [ppm]	$J_{\text{P,H-H}}$ [Hz]	
<b>2a</b>		4.05 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ )	12.2 (t)	
		1.96 ( $-\text{CH}_2-$ )	4.0 (sept)	
		1.15 ( $-\text{CH}_3$ )	7.6 (quint)	
<b>2b</b>	1943 (sst)	7.41 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$ )	7.6 (d)	59.9
	1865 (sst)	7.28 ( $m\text{-C}_6\text{H}_5$ )	7.9 (t)	
	1732 (st)	7.10 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$ )	6.8 (t)	
	(in KBr)	6.23 (CH)	3.7 (t)	
	1943 (sst)	1.33 ( $-\text{CH}_2-$ )	3.7 (sept)	
	1878 (sst)	1.02 ( $-\text{CH}_3$ )	7.3 (quint)	
<b>2c</b>	1740 (st)			51.5
	(in Pentan)			
	1949 (sst)	7.95 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$ )	7.3 (d)	
	1875 (sst)	7.38 ( $m\text{-C}_6\text{H}_5$ )	7.0 (t)	
	1787 (st, br)	7.17 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$ )	6.7 (t)	
<b>3a</b>	(in Pentan)	1.36 ( $-\text{CH}_2-$ )	2.6 (sept)	
		0.90 ( $-\text{CH}_3$ )	7.0 (quint)	
		5.56 (CH)	4.6 (t)	
<b>3b</b>		1.90 ( $-\text{CH}_2-$ )	4.2 (sept)	
		1.15 ( $-\text{CH}_3$ )	7.6 (quint)	
		-8.80 (Fe-H)	50.9 (t)	
	1992 (sst)	7.41 ( $o\text{-C}_6\text{H}_5$ )	7.6 (d)	61.2
	1943 (sst)	7.28 ( $m\text{-C}_6\text{H}_5$ )	7.9 (t)	
2100 (st)	7.10 ( $p\text{-C}_6\text{H}_5$ )	6.8 (t)		
(in $\text{CS}_2$ )	1.95 ( $-\text{CH}_2-$ )	3.7 (sept)		
	1.19 ( $-\text{CH}_3$ )	7.6 (quint)		
<b>4<sup>a)</sup></b>	2035 (s)	2.98 ( $=\text{CH}_2$ )		63.3
	1963 (st, br)	2.35 ( $=\text{CH}_2$ )	9.8 (d)	
	1942 (s, sh)	1.96 ( $-\text{CH}_2-$ )	7.9 (quint)	
	1903 (s)	1.68 ( $-\text{CH}_2-$ )	7.3 (quint)	
	1695 (m, br)	1.15 ( $-\text{CH}_3$ )	7.6 (quint)	
<b>5</b>	(in $\text{CCl}_4$ )	1.06 ( $-\text{CH}_3$ )	1.5 (quint)	
	1991 (st)	6.56 ( $\text{H}^a$ )	10.5 [8.6] (d[t])	52.4
	1935 (st)	6.22 ( $\text{H}^{3a}$ )	(m)	
	1625 (s, br)	4.67 ( $\text{H}^b$ )	10.1 [1.2] (d[d])	
	(in Pentan)	2.72 ( $\text{H}^c$ )	(m)	
	2.31 ( $\text{H}^d$ )	(m)		
	1.69 ( $-\text{CH}_2-$ )	8.0 (quint)		
	1.10 ( $-\text{CH}_3$ )	7.9 (quint)		

a)  $^1\text{H}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren aufgenommen bei  $-60^\circ\text{C}$ .

Belichtet man  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$  in Diethylether bei  $-70^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$ , so entsteht hier vermutlich auch ein zu **1** analoger  $\mu$ -Distickstoff-Komplex. Dieses thermisch sehr labile System, das sich nicht isolieren läßt, setzt sich in Gegenwart eines stöchiometrischen Unterschusses an Acetylen in einer komplexen Reaktionsfolge gemäß Gl. (2) zu **4** um. Obwohl **4** auf diesem Wege nur in Ausbeuten von ca. 5% zugänglich ist, lassen sich keine weiteren Reaktionsprodukte isolieren.

Der in Gl. (2) formulierte dynamische Prozeß zwischen einem  $\mu$ -Vinylidenkomplex und der isolierbaren Verbindung **4** wird durch spektroskopische Daten bei Raumtemp. nahegelegt. Breite, unstrukturierte Resonanzen, sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, deuten auf die Nähe zu einem Koaleszenzpunkt hin. Z. T. konnten Vinyliden-Verbindungen, wie im Falle eines  $\mu$ -Vinyliden- $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ -Systems<sup>6)</sup> auch isoliert werden. Dieser Komplex stellt ein stark verzerrtes Molekül dar, bei dem sich der Vinylidenrest und

eine brückenständige CO-Gruppe räumlich sehr nahe stehen, so daß Kopplungsschritte schon durch die Verzerrungskordinaten solcher  $\mu$ -Vinylidenmoleküle nahegelegt werden.



Die Gleichgewichtseinstellung nach Gl. (2) kann bei  $-60^\circ\text{C}$  so weit verlangsamt werden, daß sich interpretierbare  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Signale für **4** erhalten lassen.

Die Verbindung **4** weist  $\text{C}_s$ -Symmetrie auf und sollte im IR-Spektrum durch das Auftreten von fünf Banden für die fünf Carbonyl-Gruppen im 5- $\mu$ -Bereich charakterisiert sein. Im Festkörper-IR-Spektrum ist dies auch der Fall; in Lösung dagegen erscheinen offensichtlich die beiden stärksten Absorptionen überlagert. Eine weitere Bande bei  $1695\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CCl}_4$ ) bzw.  $1690\text{ cm}^{-1}$  (KBr, vgl. Tab. 1) wird von der ( $\text{C}=\text{O}$ )-Gruppenschwingung der Methylenketen-Einheit verursacht.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum findet man neben den Resonanzen für zwei inäquivalente Triethylphosphan-Gruppen nur noch Signale für die beiden diastereotopen Protonen der Methylen-Gruppierung (vgl. Tab. 1). Diese Methylen-Einheit ist nur an eines der beiden Eisen-Zentren gebunden, kann also nur von der Phosphan-Gruppe dieses Zentrums durch Phosphor-Kopplung aufgespalten werden. Tatsächlich weist nur das eine Proton der Methylen-Einheit eine solche Kopplung auf. Da Phosphor-Kopplungen zu *cis*-ständigen Protonen in solchen Verbindungen sehr klein sind und im allgemeinen überhaupt nicht beobachtet werden können, kann es sich bei diesem Dublett nur um das vom Eisen-Zentrum abgewandte, zur Phosphan-Gruppe *trans*-ständige Proton der Methylenketen-Einheit handeln. Das andere, *cis*-ständige Wasserstoff-Atom erzeugt ein Singulett (vgl. Tab. 1).

Die Inäquivalenz der beiden Phosphor-Atome wird durch das Auftreten zweier Signale im Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestätigt. Der räumliche Aufbau der Verbindung

**4** konnte darüber hinaus auch durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert werden.

Wird  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$  bei  $-70^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  bestrahlt und die Reaktionslösung anschließend unter Durchleiten eines schwachen Acetylenstromes auf Raumtemp. aufgewärmt, so läßt sich nach chromatographischer Aufarbeitung die tiefrote Verbindung **5** in ca. 50% Ausbeute isolieren. **5** kann auch durch CO-Substitution mit  $\text{PEt}_3$  an Tricarbonyltropon-eisen erhalten werden [vgl. Gl. (2)]. Der Aufbau des Komplexes **5** läßt sich eindeutig spektroskopisch ableiten.

Das IR-Spektrum weist im Bereich der  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Schwingungen zwei annähernd intensitätsgleiche Banden auf, die eine cisoide Anordnung zweier Kohlenoxid-Liganden nahelegen. Eine weitere Bande im Absorptionsbereich organischer Carbonyl-Gruppierungen wird der Keto-Funktion des Cycloheptatrienon-Ringes zugeordnet.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung erwies sich aufgrund von Phosphor- und long-range-Kopplungen als äußerst komplex. Die Zuordnung der Ringprotonen ( $\text{H}^2-\text{H}^7$ ) des Cycloheptatrienons gelang durch Vergleich mit den Daten eines analogen Dicarbonyltriphenylphosphan(tropon)-eisen-Komplexes<sup>7)</sup> (vgl. Tab. 1).

Die Bildung des Tropons im Komplex **5** erfolgt sehr wahrscheinlich nach einem Mechanismus der sukzessiven Kopplung von Acetylenmolekülen wie er für die Acetylenoligomerisierung vorgeschlagen wird<sup>3)</sup>. Abschließend muß man von einer Kohlenoxidinsertion und einer cyclisierenden reduktiven Eliminierung ausgehen. Inwieweit Vinylidenkomplexe bei der Acetylenoligomerisierung als Zwischenstufen angenommen werden können<sup>8)</sup>, ist bis heute noch ungeklärt. Auch **4** oder der korrespondierende Vinylidenkomplex ist nach unserer Ansicht kein Intermediat für die Bildung von **5**:

- 1)** **4** kann mit Acetylen unter gleichen Bedingungen, wie sie für die Bildung von **5** erforderlich sind, nicht in diese Verbindung übergeführt werden.
- 2)** Bei der Reaktion nach Gl. (2) mit einem Überschuß an Acetylen findet man stets den Methylenketen-Komplex **4** in geringen Mengen, so daß dieser eher als Endstufe eines Seitenpfades, denn als Zwischenstufe für die Bildung des Troponsystems anzusehen ist.

Die beschriebenen Untersuchungen machen klar, daß mit  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$ -Fragmenten, im Gegensatz zu  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Teilchen, eine Chemie mit mononuclearen Komplexen erzeugt werden kann, die mit Elementartransformationen in der Clusterchemie vergleichbar ist. Der Ersatz nur einer CO-Position im  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -System durch einen Phosphordonor bewirkt intermediäres chemisches Verhalten in dem Sinne, daß wohl Eisen-Eisen-gebundene Spezies wie **4** gebildet werden, aber das Entstehen höhernuclearer Teilchen unterbunden bleibt.

### Strukturermittlung von **2b** und **4**

Der Aufbau von **2b** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt, da a priori für den Festkörper eine isomere Struktur entsprechend **3b** nicht ausgeschlossen werden konnte.

Die engere Koordinationsgeometrie der Verbindung **2b** ist pseudo-trigonal-bipyramidal und zeigt im  $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}_2$ -Ge-

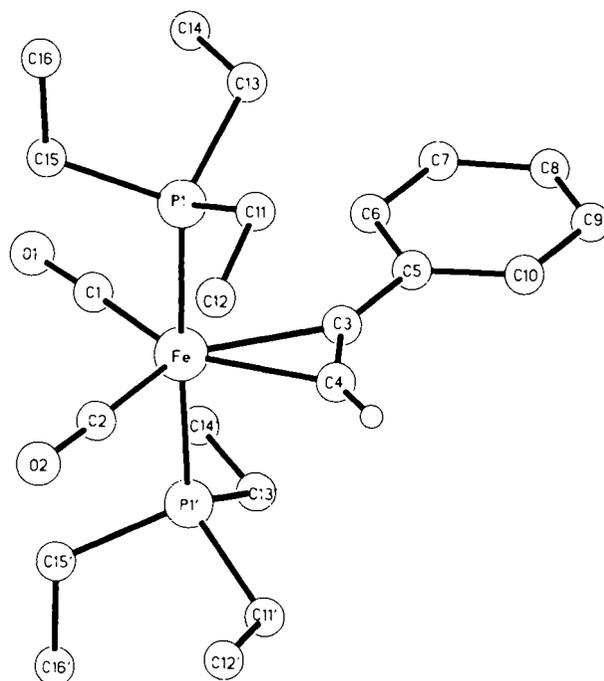


Abb. 1. Strukturmodell der Verbindung **2b**

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] des Komplexes **2b**. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle

Fe - P1	222.1 (2)	C1 - Fe - C2	105.7 (4)
Fe - C1	175.2 (8)	C1 - Fe - C3	112.1 (3)
Fe - C2	175.3 (8)	C1 - Fe - C4	147.7 (3)
Fe - C3	204.6 (8)	C2 - Fe - C3	142.2 (3)
Fe - C4	201.4 (8)	C2 - Fe - C4	106.6 (3)
C1 - O1	114.8 (8)	C3 - Fe - C4	35.6 (3)
C2 - O2	115 (1)	Fe - C1 - O1	177.5 (7)
C3 - C4	124 (1)	Fe - C2 - O2	178.5 (7)
C3 - C5	145 (1)	Fe - C3 - C4	70.8 (5)
C4 - H4	87 (8)	Fe - C3 - C5	141.9 (6)
(P - C) <sub>av</sub>	181.1	Fe - C4 - C3	73.6 (5)
(C - C) <sub>av</sub> , Et	150.4	Fe - C4 - H4	140 (5)
(C - C) <sub>av</sub> , Ph	137	C4 - C3 - C5	147.3 (8)
P1 - Fe - P2	177.1 (1)	C3 - C4 - H4	147 (5)
C1 - Fe - P1	90.6 (1)	(Fe - P - C) <sub>av</sub>	115.8
C2 - Fe - P1	91.1 (1)	(P - C - C) <sub>av</sub>	116.4
C3 - Fe - P1	88.5 (1)	(C - C - C) <sub>av</sub> , Ph	120.0
C4 - Fe - P1	88.8 (1)		

rüst keine signifikanten Abweichungen gegenüber den bei solchen Fragmenten bisher gefundenen Bindungslängen und -winkeln. Entsprechend den Substituentenregeln befinden sich die Phosphangruppen in *trans*-Anordnung. Die  $\pi$ -Akzeptoren CO und der Phenylacetylen-Ligand besetzten die äquatorialen Positionen. Das Phenylacetylen-Molekül findet man mit annähernd gleichen Fe-C3- bzw. Fe-C4-Bindungslängen in einer symmetrischen Bindungssituation. Der Bindungswinkel, den die beiden CO-Gruppen in **2** einschließen ( $105.7^\circ$ ), liegt in einem Bereich, der für diesen Winkel an strukturanalogen Komplexen mit  $(\text{CO})_2\text{L}_2$ -Fragmenten typisch ist<sup>9-11)</sup>.

Die acetylenische C,C-Dreifachbindung ist mit  $1.24 \text{ \AA}$  wenig aufgeweitet und spricht damit, vergleichbar mit einem Pt(II)-Acetylen-Komplex<sup>12)</sup>, mit dem Zentralmetall in einer höheren Oxidationsstufe, für eine schwache  $\pi$ -Rückbindung. Diese Beobachtung weist auch auf eine schwache Gesamt-

bindung des Acetylen-Liganden hin, wie sie in der geringen thermischen Stabilität und im chemischen Verhalten von **2b** zum Ausdruck kommt.

Die Winkel C4–C3–C5 (147.3°) und C3–C4–H4 (147°) liegen in einer Größenordnung, wie sie auch bei einer ganzen Reihe von side-on-koordinierten Acetylen-Metall-Komplexen gefunden werden<sup>8)</sup>.

In den Strukturdaten finden sich keine Hinweise für eine beginnende Aktivierung der (C–H)<sub>Acetylen</sub>-Bindung, wie sie in einer verlängerten C–H-Bindung und einer deutlichen Hinneigung des Wasserstoff-Atoms zum Eisen-Zentrum zum Ausdruck kommen müßte. Von den Komponenten des Gleichgewichts nach Gl. (2) wird offensichtlich die Acetylen-Form **2b** durch die Gitterenergie im Festkörper begünstigt.

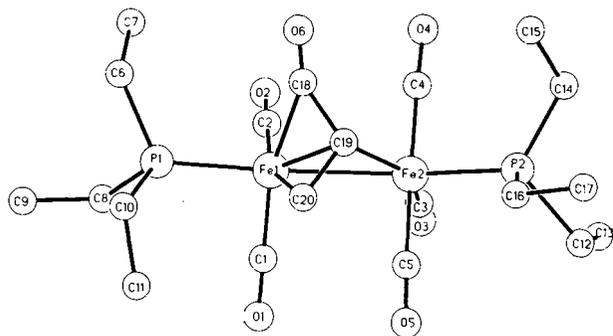


Abb. 2. Strukturmodell der Verbindung **4**

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] des Komplexes **4**. In Klammern Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten Dezimalstelle

Fe1 – Fe2	261.5 (2)	C2 – Fe1 – C19	118.8 (3)
Fe1 – C1	175.4 (7)	C2 – Fe1 – C20	159.3 (3)
Fe1 – C2	175.0 (7)	C2 – Fe1 – Fe2	91.5 (2)
Fe1 – P1	218.8 (2)	P1 – Fe1 – C18	96.6 (2)
Fe1 – C18	205.4 (7)	P1 – Fe1 – C19	120.9 (2)
Fe1 – C19	197.2 (7)	P1 – Fe1 – C20	96.7 (2)
Fe1 – C20	204.8 (8)	P1 – Fe1 – Fe2	169.8 (1)
Fe2 – C3	177.0 (6)	C3 – Fe2 – P2	108.9 (2)
Fe2 – C4	177.0 (8)	C3 – Fe2 – C4	88.8 (3)
Fe2 – C5	178.1 (7)	C3 – Fe2 – C5	89.7 (3)
Fe2 – C19	198.8 (6)	C3 – Fe2 – C19	146.1 (3)
Fe2 – P2	221.1 (2)	C3 – Fe2 – Fe1	97.9 (2)
C1 – O1	113.6 (9)	C4 – Fe2 – P2	92.0 (2)
C2 – O2	114.5 (9)	C4 – Fe2 – C5	177.9 (3)
C3 – O3	112.3 (8)	C4 – Fe2 – C19	89.4 (3)
C4 – O4	112.9 (9)	C4 – Fe2 – Fe1	93.0 (2)
C5 – O5	112.3 (9)	C5 – Fe2 – P2	87.1 (2)
C18 – O6	100 (2)	C5 – Fe2 – C19	92.6 (3)
C18 – C19	139 (1)	C5 – Fe2 – Fe1	88.7 (2)
C19 – C20	140 (1)	P2 – Fe2 – C19	105.0 (2)
C20 – O7	102 (1)	P2 – Fe2 – Fe1	152.8 (1)
(P – C) <sub>av</sub>	182	Fe1 – C18 – O6	147.9 (9)
(C – C) <sub>av</sub> , Et	151	Fe1 – C18 – C19	66.7 (4)
		C19 – C18 – O6	144.9 (9)
Fe1 – C19 – Fe2	82.7 (2)	Fe1 – C19 – C18	73.0 (4)
Fe1 – C1 – O1	179.3 (6)	Fe1 – C19 – C20	72.6 (4)
Fe1 – C2 – O2	178.9 (6)	Fe2 – C19 – C18	117.0 (5)
Fe2 – C3 – O3	176.0 (6)	Fe2 – C19 – C20	113.9 (5)
Fe2 – C4 – O4	177.6 (5)	C18 – C19 – C20	112.4 (6)
Fe2 – C5 – O5	176.5 (5)	Fe1 – C20 – C19	66.7 (4)
C1 – Fe1 – P1	93.6 (2)	Fe1 – C20 – O7	145.3 (7)
C1 – Fe1 – C2	101.0 (3)	C19 – C20 – O7	146.9 (8)
C1 – Fe1 – C18	161.5 (3)	(Fe1 – P1 – C) <sub>av</sub>	115.9
C1 – Fe1 – C19	121.3 (3)	(Fe2 – P2 – C) <sub>av</sub>	114.9
C1 – Fe1 – C20	94.7 (3)	(P1 – c – c) <sub>av</sub>	115.9
C1 – Fe1 – Fe2	92.2 (3)	(P2 – c – c) <sub>av</sub>	114.4
C2 – Fe1 – P1	95.6 (2)		
C2 – Fe1 – C18	93.4 (3)		

Der Aufbau der Verbindung **4** konnte durch spektroskopische Daten nicht aufgeklärt werden. Deshalb wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, die zwar letztlich die Topologie des Moleküls sicherstellen konnte, die aber auf-

grund von Fehlordnungsproblemen keine sehr detaillierte Strukturdiskussion zuläßt.

Die Bindungslängen und -winkel der Carbonyl- sowie des Methylenketen-Liganden sind für eine Interpretation zu ungenau.

Der Fe–Fe-Abstand mit 2.615 Å und die Fe–P-Abstände mit 2.188 Å (Fe1–P1) und 2.211 Å (Fe2–P2), die Schweratomparameter darstellen und von der Fehlordnung nicht betroffen sind, sind verlässlich wiedergegeben. Sie entsprechen jeweils Einfachbindungslängen<sup>13)</sup>.

Verbindung **4** besitzt ein Eisen–Eisen-gebundenes Fe<sub>2</sub>L<sub>9</sub>-Gerüst. Fünf Ligandpositionen werden durch CO, zwei durch die Triethylphosphan-Gruppierungen und zwei durch den Methylenketen-Liganden besetzt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

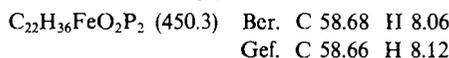
## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden mit getrockneten Lösungsmitteln unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Schutzgasatmosphäre durchgeführt. – Acetylen wurde über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Aktivkohle getrocknet und von Aceton befreit. – Tricarbonyl(tropon)eisen und Dicarboxyltriethylphosphan(tropon)eisen wurden analog den Literaturvorschriften<sup>7)</sup> erhalten und identifiziert. – Als stationäre chromatographische Phase wurde Kieselgel 60 der Fa. Merck verwendet. – Bestrahlungen wurden mit einer Philips-HPK-125-Quecksilberhochdrucklampe durchgeführt.

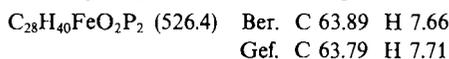
Geräte: <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM 250 FT; <sup>31</sup>P-NMR: Bruker WP 80 FT; MS: Finnigan MAT 312; IR: Zeiss IMR 40.

1) (*η*-Acetylen)dicarbonylbis(triethylphosphan)eisen (**2a**): 1.5 g (2 mmol) **1**<sup>4)</sup> werden bei –20°C in 100 ml Pentan vorgelegt und unter 1 atm Acetylen gerührt. Man läßt auf Raumtemp. aufwärmen und rührt zur Vervollständigung der Reaktion weitere 3 h. Danach engt man die Lösung auf die Hälfte ein, filtriert über Kieselsigru von ungelösten Bestandteilen ab und kühlt die Lösung zur Kristallisation auf –80°C; Ausb. 658 mg (44%).

2) Dicarboxyl(*η*-phenylacetylen)bis(triethylphosphan)eisen (**2b**): 1.5 g (2 mmol) **1** werden bei –20°C in 100 ml Pentan vorgelegt und mit 1 ml (9 mmol) Phenylacetylen versetzt. Man läßt auf Raumtemp. aufwärmen und rührt weiter für ca. 1 h. Danach engt man auf die Hälfte ein. Kristallisation bei –80°C liefert **2b** in Form brauner Kristalle; Ausb. 1.22 g (68%).



3) Dicarboxyl(*η*-tolan)bis(triethylphosphan)eisen (**2c**): 1.5 g (2 mmol) **1** werden wie unter 1) oder 2) beschrieben mit 713 mg (4 mmol) Tolan umgesetzt. Kristallisation aus Pentanlösung bei –80°C liefert 1.5 g **2c** (Ausb. 85%) als orangefarbene Kristalle.



4) Pentacarbonyl- $\mu$ -(1-3 $\eta$ , 2- $\eta$ -1,2-propadien-1-on)bis(triethylphosphan)dieisen(Fe–Fe) (**4**): 1.43 g (5 mmol) Fe(CO)<sub>4</sub>PEt<sub>3</sub> werden in 300 ml Ether gelöst und bei –60°C 4 h lang bestrahlt. Durch die Reaktionslösung wird kontinuierlich ein schwacher Stickstoffstrom geblasen. Man geht danach von ca. 40% Umsatz aus. Nach Beendigung der Bestrahlung wird evakuiert. Man läßt langsam 22.4 ml (1 mmol) Acetylen in den Gasraum einströmen und wärmt unter Rühren langsam auf Raumtemp. auf. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man weitere 6 h. Danach filtriert

man über Kieselgur von ungelösten Bestandteilen ab und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgearbeitet. Mit Ether/Aceton (20:1) eluiert man eine intensiv rote Zone von **4**, die durch Einengen der Lösung und Stehenlassen bei  $-80^{\circ}\text{C}$  kristallin erhalten wird; Ausb. 59 mg (5%). — MS:  $m/z = 542 [\text{M}]^+$ ,  $514 [\text{M} - \text{CO}]^+$ ,  $458 [\text{M} - 3\text{CO}]^+$ ,  $430 [\text{M} - 4\text{CO}]^+$ ,  $402 [\text{M} - 5\text{CO}]^+$ ,  $374 [\text{M} - 5\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4]^+$ ,  $346 [\text{M} - 5\text{CO}, 2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ ,  $318 [\text{M} - 5\text{CO}, 3\text{C}_2\text{H}_4]^+$ ,  $290 [\text{M} - 5\text{CO}, 4\text{C}_2\text{H}_4]^+$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$  (542.1) Ber. C 44.31 H 5.95  
Gef. C 44.55 H 6.01

5) Dicarbonyl(triethylphosphan)(2-5-η-tropon)eisen (**5**): Eine Lösung von 1.43 g (5 mmol)  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$  in Ether wird in einem Photoreaktor unter Durchleiten eines schwachen  $\text{N}_2$ -Stromes 4 h lang bei  $-60^{\circ}\text{C}$  bestrahlt. Danach wird die Reaktionslösung unter 1 atm Acetylen 6–8 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Chromatographie an einer Kieselgelsäule bei  $-20^{\circ}\text{C}$  erbringt mit Ether eine tiefrote Zone von **5**, das nach Einengen und Abkühlen auf  $-80^{\circ}\text{C}$  in Form roter Kristalle rein erhalten werden kann; Ausb. 118 mg (7%). — MS:  $m/z = 336 [\text{M}]^+$ ,  $308 [\text{M} - \text{CO}]^+$ ,  $280 [\text{M} - 2\text{CO}]^+$ ,  $252 [\text{M} - 2\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4]^+$ ,  $224 [\text{M} - 2\text{CO}, 2\text{C}_2\text{H}_4]^+$ ,  $174 [\text{FeL}]^+$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FeO}_3\text{P}$  (336.9) Ber. C 53.60 H 6.30  
Gef. C 53.61 H 6.32

6) Röntgenstrukturbestimmung von **2b**<sup>14</sup>: Geeignete Kristalle von **2b** ( $0.2 \times 0.3 \times 0.4$  mm) werden durch langsames Abkühlen einer Pentanlösung auf  $-80^{\circ}\text{C}$  erhalten. Die Ermittlung der Zellkonstanten erfolgte an einem Syntex-P3-Diffraktometer. Die Sammlung der Einkristallreflexe wurde mit dem gleichen Gerät durchgeführt mit folgenden Parametern:  $\Delta\omega = 1.1^{\circ}$ ,  $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^{\circ}/\text{min}$ ,  $2 \leq 2\Theta \leq 46^{\circ}$ , Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator,  $\lambda = 71.069$  pm.

Raumgruppe:  $Pnma$ ,  $a[\text{pm}] = 1819(2)$ ,  $b[\text{pm}] = 1301(1)$ ,  $c[\text{pm}] = 999.9(8)$ ,  $Z = 4$ ,  $V[10^9 \text{pm}^3] = 2.366$ ,  $\rho[\text{g}/\text{cm}^3] = 1.26$ ,  $\mu_{\text{Mo-K}}[\text{cm}^{-1}] = 7.8$ ,  $F(000) = 960$ ,  $T[\text{K}] = 218$ .

Tab. 4. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] der Verbindung **2b**. Die Atomkennzeichnung folgt dem Strukturmodell in Abb. 1. In Klammern Standardabweichungen der jeweils letzten Dezimalstellen. \*  $U_{\text{eq}}$  definiert durch 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U
Fe	8481(1)	2500	1961(1)	24(1)*
P(1)	8480(1)	4206(1)	2018(1)	27(1)*
C(1)	9378(4)	2500	1323(8)	33(2)
O(1)	9955(3)	2500	858(6)	44(2)*
C(2)	7901(4)	2500	562(8)	37(2)
O(2)	7533(3)	2500	-374(6)	58(2)*
C(3)	8468(4)	2500	4007(7)	32(2)
C(4)	7826(4)	2500	3584(8)	34(2)
C(5)	8952(4)	2500	5161(7)	32(2)
C(6)	9694(5)	2500	5029(9)	41(2)
C(7)	10155(5)	2500	6150(9)	46(2)
C(8)	9830(5)	2500	7390(10)	55(3)
C(9)	9122(5)	2500	7530(10)	52(2)
C(10)	8657(5)	2500	6437(9)	45(2)
C(11)	7622(3)	4810(4)	2505(5)	38(1)
C(12)	6964(4)	4562(5)	1636(7)	54(2)
C(13)	9101(3)	4831(4)	3198(5)	32(1)
C(14)	9901(3)	4749(4)	2905(5)	41(1)
C(15)	8706(3)	4801(4)	425(5)	37(1)
C(16)	8677(4)	5960(6)	362(7)	53(2)

gen wurden experimentell bestimmt, ihre Lageparameter verfeinert und ihre Temperaturfaktoren festgehalten. Nach abschließender Verfeinerung wurden folgende R-Werte erreicht:  $R_1 = 0.052$ ,  $R_2 = 0.055$ . In Tab. 4 sind die Lageparameter und die  $U_{ij}$ -Werte der Temperaturfaktoren von **2b** wiedergegeben.

7) Röntgenstrukturbestimmung von **4**<sup>14</sup>: Durch langsames Abkühlen einer etherischen Lösung auf  $-80^{\circ}\text{C}$  konnten geeignete Kristalle von **4** erhalten werden. Die Ermittlung der Zellkonstanten und die Sammlung der Einkristallreflexe erfolgte an einem Syntex-P3-Diffraktometer mit folgenden Parametern:  $\Delta\omega = 1^{\circ}$ ,  $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^{\circ}/\text{min}$ ,  $2 \leq 2\Theta \leq 46^{\circ}$ , Mo-K $\alpha$ , Graphitmonochromator,  $\lambda = 71.069$  pm.

Raumgruppe:  $P2_1/c$ ,  $a[\text{pm}] = 959.5(5)$ ,  $b[\text{pm}] = 1976(1)$ ,  $c[\text{pm}] = 1340.5(7)$ ,  $\beta[^\circ] = 108.85(4)$ ,  $Z = 4$ ,  $V[10^9 \text{pm}^3] = 2.404$ ,  $\rho[\text{g}/\text{cm}^3] = 1.50$ ,  $\mu_{\text{Mo-K}}[\text{cm}^{-1}] = 13.97$ ,  $F(000) = 1128$ ,  $T[\text{K}] = 225$ .

Die Struktur von **4** wurde aus 2620 unabhängigen Reflexen bestimmt. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mit Direkten Methoden (Programmsystem SHELXTL)<sup>15</sup>. Hiermit konnte das Schweratomgerüst erhalten werden. Die Wasserstofflagen wurden unter Annahme idealer Geometrie berechnet. Die Streubeiträge der Wasserstoffatome wurden bei den Anpassungsrechnungen berücksichtigt, ihre Parameter jedoch nicht verfeinert. Nach abschließender Verfeinerung wurden folgende R-Werte erhalten:  $R_1 = 0.049$ ,  $R_2 = 0.054$ . In Tab. 5 sind die Lageparameter und die  $U_{ij}$ -Werte der Temperaturfaktoren von **4** wiedergegeben.

Tab. 5. Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\times 10^{-1}$ ) [ $\text{pm}^2$ ] der Verbindung **4**. Die Atomkennzeichnung folgt dem Strukturmodell in Abb. 2. In Klammern Standardabweichungen der jeweils letzten Dezimalstellen. \*  $U_{\text{eq}}$  definiert durch 1/3 der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U
Fe(1)	7253(1)	1080(1)	6686(1)	22(1)*
Fe(2)	9393(2)	239(1)	7591(1)	22(1)*
P(1)	5266(2)	1625(1)	5771(1)	23(1)*
P(2)	10480(2)	-760(80)	7763(1)	27(1)*
C(1)	8431(7)	1616(3)	6287(5)	27(1)
O(1)	9197(5)	1958(2)	6022(4)	50(2)*
C(2)	7354(7)	1439(3)	7900(5)	32(2)
O(2)	7429(6)	1665(3)	8703(4)	47(2)*
C(3)	10638(7)	831(3)	8399(5)	32(2)
O(3)	11362(6)	1233(3)	8898(4)	55(2)*
C(4)	8719(7)	75(3)	8650(5)	29(1)
O(4)	8337(6)	-26(3)	9349(4)	51(2)*
C(5)	10140(7)	402(3)	6558(5)	27(1)
O(5)	10678(5)	508(2)	5945(4)	42(2)*
O(6)	5460(10)	20(5)	7230(8)	43(4)*
O(7)	7173(8)	262(4)	4829(6)	31(3)*
C(6)	3577(7)	1473(3)	6059(5)	33(2)
C(7)	3667(8)	1594(4)	7186(6)	46(2)
C(8)	5519(7)	2532(3)	5915(5)	34(2)
C(9)	4276(8)	2980(4)	5277(6)	52(2)
C(10)	4613(7)	1507(3)	4351(5)	33(2)
C(11)	5705(8)	1687(4)	3803(6)	42(2)
C(12)	12520(10)	-730(6)	7905(9)	31(3)
C(13)	13400(20)	-383(7)	8940(10)	48(4)
C(2x)	12430(20)	-780(9)	8440(10)	41(5)
C(3x)	13270(20)	-320(10)	8060(20)	61(6)
C(14)	10187(8)	-1343(4)	8706(6)	50(2)
C(15)	8640(10)	-1605(5)	8419(8)	75(3)
C(16)	9939(8)	-1233(4)	6541(6)	43(2)
C(17)	10479(9)	-1949(4)	6557(6)	49(2)
C(18)	6206(7)	224(3)	6946(5)	35(2)
C(19)	7382(7)	87(3)	6585(5)	34(2)
C(20)	7169(8)	352(4)	5580(6)	36(2)

CAS-Registry-Nummern

**1**: 107654-09-1 / **2a**: 111113-82-7 / **2b**: 111113-83-8 / **2c**: 111113-84-9 / **3a**: 111140-28-4 / **3b**: 111113-86-1 / **4**: 111139-62-9 / **5**: 111113-85-0 /  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PEt}_3$ : 15078-01-0 /  $\text{C}_2\text{H}_2$ : 74-86-2 /  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ : 536-74-3 /  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ : 501-65-5

- <sup>1)</sup> A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 365.
- <sup>2)</sup> K. M. Pannell, G. M. Crawford, *J. Coord. Chem.* **2** (1973) 251.
- <sup>3)</sup> I. Wender, P. Pino, *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Wiley Interscience, New York 1968.
- <sup>4)</sup> H. Berke, G. Huttner, W. Bankhardt, J. v. Seyerl, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2754; H. Berke, R. Birk, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39** (1984) 1380; R. Birk, H. Berke, G. Huttner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- <sup>5)</sup> S. D. Ittel, C. A. Tolman, P. J. Krusic, A. D. English, J. P. Jesson, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3432.
- <sup>6)</sup> O. S. Mills, A. D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 1282.
- <sup>7)</sup> A. Eisenstadt, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 443; R. P. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5429; E. Weiss, W. Hübel, *Chem. Ber.* **95** (1962) 1179; D. I. Smith, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1743.
- <sup>8)</sup> S. Otsuka, A. Nakamura, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 245.
- <sup>9)</sup> H. Berke, G. Huttner, G. Weiler, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **219** (1981) 353.
- <sup>10)</sup> R. Birk, H. Berke, H.-U. Hund, K. Evertz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- <sup>11)</sup> R. Birk, H. Berke, G. Huttner, L. Dahlenburg, H.-U. Hund, L. Zsolnai, U. Behrens, Th. Sielisch, *Organometallics*, eingereicht.
- <sup>12)</sup> G. R. Davies, W. Hewertson, R. H. B. Mais, P. G. Owston, C. G. Patel, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1873.
- <sup>13)</sup> C. E. Sumner jr., P. F. Riley, R. E. Davis, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1752.
- <sup>14)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52673, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>15)</sup> G. Sheldrick, *Programmsystem SHELXTL, Revision 4*, Göttingen 1983.

[249/87]