

Kopplung eines Fluormethylidin-Liganden mit Alkinen unter Bildung eines CF – CR – CR-Liganden. Synthese von $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CR-CR})$

Dieter Lentz* und Heike Michael

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin,
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Eingegangen am 25. Februar 1988

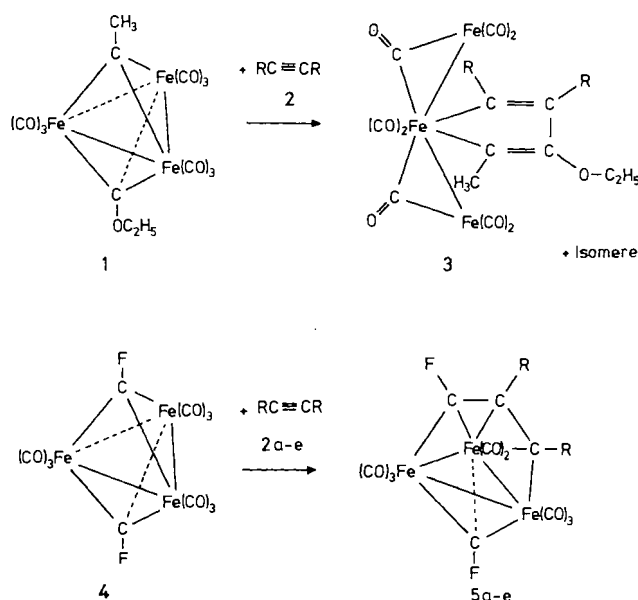
Nonacarbonyl-bis(μ_3 -fluormethylidin)triseisen (**4**) reagiert mit Alkinen $\text{R-C}\equiv\text{C-R}$ (**2a–e**), unter C–C-Bindungsknüpfung zu Diferra-Allyl-Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CR-CR})$ (**5a** bis **e**). Die spektroskopischen Daten der Verbindungen belegen die Anwesenheit eines μ_3 -Fluormethylidin- und eines $\mu_3\text{-CF-CR-CR}$ -Liganden. Die Struktur von $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CH-CH})$ **5a** wird durch eine Kristallstrukturuntersuchung gesichert.

Coupling of a Fluoromethylidyne Ligand with Alkynes and Formation of a CF – CR – CR Ligand. Synthesis of $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CR-CR})$

Nonacarbonyl-bis(μ_3 -fluormethylidyne)triiron (**4**) reacts with alkynes $\text{R-C}\equiv\text{C-R}$ (**2a–e**) and carbon–carbon bond formation to diferra-allyl clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CR-CR})$ (**5a–e**). The spectroscopic data of the compounds proof the existence of a μ_3 -fluoromethylidyne and a CF – CR – CR ligand in the molecules. The structure of $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CH-CH})$ **5a** is established by an X-ray crystal structure determination.

Das von uns kürzlich synthetisierte Nonacarbonyl-bis(μ_3 -fluormethylidin)triseisen (**4**)¹ und die von Wilkinson et al. und Mathieu et al. synthetisierten Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu\text{-CCH}_3)(\mu\text{-COR})$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) (**1**)^{2,3} sind die bisher einzigen bekannten Bismethylidin-Eisen-Cluster. Mathieu et al. erhielten bei der thermischen Umsetzung von **1** mit Alkinen **2** Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_8[\text{C}_4(\text{CH}_3)(\text{OR})\text{RR}']$ (**3**) vom Ferrol-Typ (Schema 1), wobei beim Einsatz unsymmetrisch substituierter Alkine mehrere Stereoisomere erhalten wurden³.

Schema 1



	a	b	c	d	e
R	H	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	CH ₂ Cl	CH ₃

Um den Einfluß der Fluorsubstitution auf diese Reaktion zu untersuchen, setzten wir **4** mit Alkinen **2a–e** um. Erste Versuche mit Diphenylethin (**2b**) zeigten, daß bei der thermischen Reaktion neben einem grünen Produkt **5b** sehr viele Zersetzungsprodukte auftraten. Bei der photochemischen Umsetzung hingegen verläuft die Reaktion weitgehend einheitlich und zum Teil nahezu quantitativ.

Nach den Massenspektren besitzen die Verbindungen **5a–e** zwar die Summenformel $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{C}_4\text{F}_2\text{R}_2)$, doch zeigte schon die Analyse der spektroskopischen Daten (Tab. 1), daß **5a–e** keine Ferrol-Struktur besitzen können. So fehlen in den IR-Spektren (Tab. 1) die für 3 charakteristischen Banden für überbrückende Carbonylliganden. In den ¹⁹F-NMR-Spektren (Tab. 1) fehlt die bei einer Ferrol-Struktur zu erwartende vicinale F-F-Kopplung. Die ¹³C-NMR-Spektren weisen eine extreme Tieffeldresonanz ≈ 335 ppm mit einer sehr großen ¹J_{CF}-Kopplung von ≈ 480 Hz auf, wie sie für $\mu_3\text{-CF}$ -Liganden typisch ist^{1,4}.

Ferner beobachtet man zwei weitere Tieffeldresonanzen und eine Hochfeldresonanz, von denen die eine Tieffeldresonanz eine große ¹J_{CF}-Kopplung (≈ 350 Hz) besitzt, während die beiden letzteren eine kleine C-F-Kopplung zeigen. Hieraus ergibt sich, daß die Cluster einen $\mu\text{-CF}$ - und einen CF – CR – CR-Liganden tragen.

Um weitere Einzelheiten über die Struktur der Verbindungen zu erhalten, wurde von dem gut kristallisierenden **5a** eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 1, Tab. 2, 3).

Die kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Struktur ohne Wasserstofflagen ergab einen R-Wert von 0.039. Die beiden größten Maxima der Differenz-Fourier-Synthese befanden sich an C11 und C12. Nach Zuordnung dieser Maxima zu den beiden fehlenden Wasserstoffatomen sank der R-Wert auf 0.033, doch ließ sich der Temperaturfaktor von H2 nicht

Tab. 1. Spektroskopische Daten von $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CH-CH})$ (**5a**), $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CC}_6\text{H}_5\text{-CC}_6\text{H}_5)$ (**5b**), $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{-CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ (**5c**), $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CCH}_2\text{Cl-CCH}_2\text{Cl})$ (**5d**) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})(\mu_3\text{-CF-CCH}_3\text{-CCH}_3)$ (**5e**)

	$^1\text{IR}^a)$	$^{19}\text{F-NMR}^b)$	$^1\text{H-NMR}^c)$	$^{13}\text{C-NMR}^d)$
5a	2091 (m)	94.5	7.5	119.9, $^2\text{J}_{\text{CF}}=20$
	2061 (w)	-6.4	$^3\text{J}_{\text{HF}}=7.8$	180.9, $^3\text{J}_{\text{CF}}=17$
	2044 (vs)	$^3\text{J}_{\text{HF}}=7.8$	$^3\text{J}_{\text{HH}}=6.1$	243.5, $^1\text{J}_{\text{CF}}=353$
	2015 (s)	$^4\text{J}_{\text{HF}}=4.9$	9.7	328.0, $^1\text{J}_{\text{CF}}=480$
	2009 (m)	$^4\text{J}_{\text{FF}}=1$	$^4\text{J}_{\text{HF}}=4.9$	206.5 (CO)
				204.6 (CO) 207 (br, CO)
5b	2045 (m)	93.2		137.8, $^2\text{J}_{\text{CF}}=15$
	2039 (vs)	0.9		207.5 $^3\text{J}_{\text{CF}}=13$
	2028 (vs)			237.0 $^1\text{J}_{\text{CF}}=352$
	2000 (m)			336.2 $^1\text{J}_{\text{CF}}=479$
				208.2 (CO)
				203.9, $^3\text{J}_{\text{CF}}=5$ (CO) 127.6, 127.9, 128.0 130.1, 134.8, 150.5 (Ph)
5c	2094 (m)	98.7	1.4	125.4, $^2\text{J}_{\text{CF}}=16$
	2059 (s)	-4.2	$^3\text{J}_{\text{HH}}=7.0$	188.4 $^3\text{J}_{\text{CF}}=12$
	2051 (vs)		4.4	235.2 $^1\text{J}_{\text{CF}}=355$
	2034 (s)		$^3\text{J}_{\text{HH}}=7.1$	335.2 $^1\text{J}_{\text{CF}}=482$
	2024 (m)		4.2	203.5 (CO)
			$^3\text{J}_{\text{HH}}=7.1$	202.7 $^3\text{J}_{\text{CF}}=5$ (CO) 207 (br, CO) 173.2, $^3\text{J}_{\text{CF}}=2$ (CO ₂) 162.3 (CO ₂) 62.1 (CH ₂) 13.9, 14.1 (CH ₃)
5d	2098 (s)	96.5		137.6 $^3\text{J}_{\text{CF}}=15$
	2048 (vs)	-4.2		198.7 $^3\text{J}_{\text{CF}}=12$
	2045 (vs)			236.1 $^1\text{J}_{\text{CF}}=354$
	2033 (vs)			334.6 $^1\text{J}_{\text{CF}}=481$
	2017 (s)			206.3 (CO)
	1991 (m)			203.1 $^3\text{J}_{\text{CF}}=4$ (CO) 210 (br, CO) 34.1, 34.0 (CH ₂ Cl)
5e	2086 (s)	89.6	2.27	131.8, $^2\text{J}_{\text{CF}}=16$
	2062 (vs)	-1.1	2.99	205.0, $^3\text{J}_{\text{CF}}=15$
	2039 (vs)			239.6, $^1\text{J}_{\text{CF}}=350$
	2025 (vs)			333.3, $^1\text{J}_{\text{CF}}=480$
	2006 (vs)			207.4 (CO)
				204.4 (CO) 208 (br, CO) 16.8, $^3\text{J}_{\text{CF}}=5$ (CH ₃) 35.1 (CH ₃)

^{a)} In *n*-Pentan. — ^{b)} In CDCl_3 , ppm, Hz, CFCl_3 externer Standard. — ^{c)} In CDCl_3 , TMS externer Standard bzw. $\text{CHCl}_3 = 7.24$ ppm. — ^{d)} In CDCl_3 , TMS externer Standard, $\text{CDCl}_3 = 77.1$ ppm.

verfeinern, und der Abstand C12–H2 erschien mit 126(3) pm unsinnig lang. Unter Annahme einer Fehlordnung F2, H2, d. h. Ersatz von H2 durch F2', und Verfeinerung ergibt sich $R = 0.029$ mit den verfeinerten Populationsparametern 0.86 für F2 und 0.22 für F2'. Diese Fehlordnung läßt sich leicht verstehen. **5a** besitzt kein Symmetrie-Element und ist demzufolge chiral. Da **5a** als Racemat vorliegt, entsteht die Fehlordnung durch Ersatz eines Moleküls durch das „falsche Enantiomere“, was gleichbedeutend mit einer formalen Vertauschung von F2 und H2 ist.

Das Molekül enthält ein gleichschenkliges Eisen-Dreieck (Fe1–Fe2 249.9(1), Fe1–Fe3 249.8(1), Fe2–Fe3 261.1(1) pm), das von einem μ_3 -Fluormethylidin-Liganden über-

brückt wird. Im Gegensatz zu $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CF})_2$ ist die CF-Brücke jedoch stark unsymmetrisch, so daß ein kurzer Fe–C-Abstand (Fe1–C9) und zwei lange Fe–C-Abstände gefunden werden. Der CF–CH–CH-Ligand, der sich außerhalb der Eisen-Eisenebene befindet, ist mit dem zentralen Kohlenstoffatom C11 nur an das Eisenatom Fe1 gebunden, während die endständigen Kohlenstoffatome C10 und C12 als Brücke zwischen Fe1 und Fe3 bzw. Fe1 und Fe2 fungieren. Die Eisen-Kohlenstoff-Abstände zu C10 und C12 liegen zwischen 197.0(4) und 203.9(4) pm. Lediglich der Abstand Fe1–C11 ist mit 216.0(4) pm deutlich länger. Die

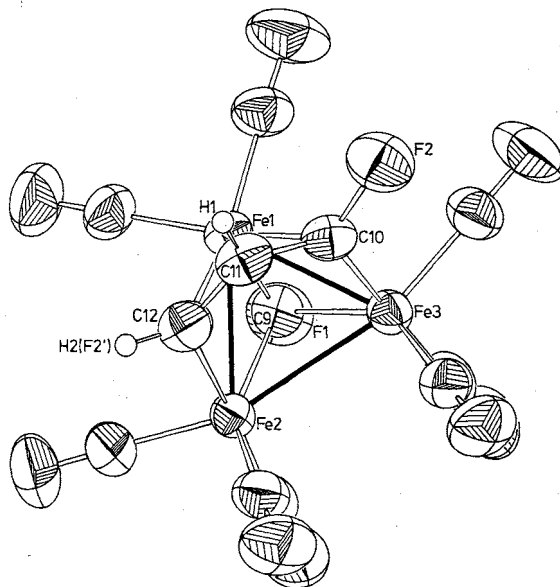


Abb. 1. Struktur von **5a** im Kristall

Tab. 2. Atomparameter von **5a**. Standardabweichungen in Klammern; U_{eq} und U in $\text{Å}^2 \cdot 100$

ATOM	X	Y	Z	U_{eq}	U
FE1	.66348(3)	.07641(3)	.15076(2)	4.45(1)	
FE2	.73850(3)	-.06571(3)	.07945(2)	4.38(1)	
FE3	.84432(3)	.09753(3)	.11696(2)	4.23(1)	
C1	.6368(3)	.2066(3)	.1765(2)	6.8(1)	
C2	.5291(3)	.0527(3)	.1333(2)	6.6(1)	
C3	.6292(3)	-.1428(3)	.0525(2)	6.7(1)	
C4	.8289(3)	-.1610(3)	.1121(2)	6.4(1)	
C5	.7787(3)	-.0690(3)	-.0125(2)	6.1(1)	
C6	.8786(3)	.2280(3)	.1429(2)	6.5(1)	
C7	.9548(3)	.0250(3)	.1489(2)	5.8(1)	
C8	.8943(3)	.1204(3)	.0284(2)	6.6(1)	
C9	.7102(3)	.0832(3)	.0618(2)	5.0(1)	
C10	.7948(3)	.0747(3)	.2148(2)	4.9(1)	
C11	.7392(3)	-.0095(3)	.2380(2)	5.5(1)	
C12	.6945(3)	-.0695(3)	.1823(2)	5.4(1)	
O1	.6247(3)	.2890(3)	.1935(2)	10.9(2)	
O2	.4452(2)	.0393(3)	.1199(2)	10.0(1)	
O3	.5614(3)	-.1924(3)	.0355(2)	10.8(1)	
O4	.8849(3)	-.2225(3)	.1327(2)	9.7(1)	
O5	.8028(3)	-.0734(3)	-.0708(2)	9.7(1)	
O6	.9012(3)	.3086(2)	.1605(2)	10.2(1)	
O7	1.0244(2)	-.0190(3)	.1699(2)	8.8(1)	
O8	.9254(3)	.1349(3)	-.0266(2)	10.5(1)	
F1	.6813(2)	.1285(2)	-.0012(1)	7.03(8)	
F2	.8249(2)	.1429(2)	.2682(1)	6.5(1)	
F2'	.635(1)	-.143(1)	.1961(7)	9.1(6)	
H1	.724(3)	-.015(3)	.287(2)	7.(1)	

Tab. 3. Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in **5a**

Abstand	Länge	Winkel	Grad	Winkel	Grad	Winkel	Grad
Fe1-Fe2	249.9(1)	Fe2-Fe1-Fe3	63.0(1)	Fe3-Fe2-C5	95.3(2)	Fe1-C1-O1	176.8(4)
Fe1-Fe3	249.8(1)	Fe2-Fe1-C1	157.3(2)	Fe3-Fe2-C9	49.2(2)	Fe1-C2-O2	177.5(5)
Fe1-C1	179.8(4)	Fe2-Fe1-C2	100.8(2)	Fe3-Fe2-C12	86.8(2)	Fe2-C3-O3	179.0(4)
Fe1-C2	180.3(4)	Fe2-Fe1-C9	52.4(2)	C3-Fe2-C4	102.2(2)	Fe2-C4-O4	178.8(4)
Fe1-C9	178.1(3)	Fe2-Fe1-C10	87.3(1)	C3-Fe2-C5	89.6(2)	Fe2-C5-O5	178.3(4)
Fe1-C10	203.9(3)	Fe2-Fe1-C11	80.2(1)	C3-Fe2-C9	110.9(2)	Fe3-C6-O6	178.4(4)
Fe1-C11	216.0(4)	Fe2-Fe1-C12	51.5(2)	C3-Fe2-C12	89.1(2)	Fe3-C7-O7	178.6(4)
Fe1-C12	202.0(4)	Fe3-Fe1-C1	99.3(2)	C4-Fe2-C5	94.6(2)	Fe3-C8-O8	179.8(4)
		Fe3-Fe1-C2	155.1(2)	C4-Fe2-C9	146.9(2)	Fe1-C9-Fe2	82.6(2)
Fe2-Fe3	261.1(1)	Fe3-Fe1-C9	52.4(2)	C4-Fe2-C12	83.3(2)	Fe1-C9-Fe3	82.6(2)
Fe2-C3	180.0(4)	Fe3-Fe1-C10	50.2(1)	C5-Fe2-C9	86.0(2)	Fe1-C9-F1	136.3(3)
Fe2-C4	179.8(4)	Fe3-Fe1-C11	80.5(2)	C5-Fe2-C12	177.2(2)	Fe2-C9-Fe3	81.7(2)
Fe2-C5	180.1(4)	Fe3-Fe1-C12	89.7(1)	C9-Fe2-C12	96.8(2)	Fe2-C9-F1	127.6(3)
Fe2-C9	199.5(3)	C1-Fe1-C2	90.4(2)			Fe3-C9-F1	127.2(3)
Fe2-C12	201.0(4)	C1-Fe1-C9	106.1(2)	Fe1-Fe3-Fe2	58.51(2)		
		C1-Fe1-C10	91.6(2)	Fe1-Fe3-C6	105.2(2)	Fe1-C10-Fe3	77.0(2)
Fe3-C6	181.4(4)	C1-Fe1-C11	112.3(2)	Fe1-Fe3-C7	128.2(2)	Fe1-C10-C11	75.4(2)
Fe3-C7	180.4(4)	C1-Fe1-C12	148.0(2)	Fe1-Fe3-C8	129.2(2)	Fe1-C10-F2	127.9(3)
Fe3-C8	181.4(4)	C2-Fe1-C9	102.9(2)	Fe1-Fe3-C9	45.0(1)	Fe3-C10-C11	126.9(3)
Fe3-C9	199.6(3)	C2-Fe1-C10	153.1(2)	Fe1-Fe3-C10	52.7(1)	Fe3-C10-F2	117.6(3)
Fe3-C10	197.0(3)	C2-Fe1-C11	117.0(2)	Fe2-Fe3-C6	162.2(2)	C11-C10-F2	115.2(3)
		C2-Fe1-C12	94.1(2)	Fe2-Fe3-C7	94.0(2)		
C1-O1	113.0(5)	C9-Fe1-C10	102.4(2)	Fe2-Fe3-C8	96.1(2)	Fe1-C11-C10	66.0(2)
C2-O2	113.0(5)	C9-Fe1-C11	123.0(2)	Fe2-Fe3-C9	49.1(1)	Fe1-C11-C12	65.2(2)
C3-O3	113.1(5)	C9-Fe1-C12	103.7(2)	Fe2-Fe3-C10	85.7(1)	Fe1-C11-H1	130(2)
C4-O4	113.9(5)	C10-Fe1-C11	38.7(2)	C6-Fe3-C7	102.6(2)	C10-C11-C12	114.9(3)
C5-O5	113.6(5)	C10-Fe1-C12	70.8(2)	C6-Fe3-C8	89.3(2)	C10-C11-H1	119(2)
C6-O6	113.2(5)	C11-Fe1-C12	38.8(2)	C6-Fe3-C9	115.0(2)	C12-C11-H1	125(2)
C7-O7	113.0(5)	Fe1-Fe2-Fe3	58.47(3)	C6-Fe3-C10	89.3(2)		
C8-O8	112.7(5)	Fe1-Fe2-C3	103.2(2)	C7-Fe3-C8	93.4(2)	Fe1-C12-Fe2	76.6(2)
C9-F1	134.0(4)	Fe1-Fe2-C4	127.2(2)	C7-Fe3-C9	142.3(2)	Fe1-C12-C11	76.0(3)
C10-C11	139.4(5)	Fe1-Fe2-C5	130.9(2)	C7-Fe3-C10	85.3(2)	Fe1-C12-F2'	130.4(7)
C10-F2	137.0(4)	Fe1-Fe2-C9	45.0(1)	C8-Fe3-C9	84.6(2)	Fe2-C12-C11	123.4(3)
C11-C12	139.6(5)	Fe1-Fe2-C12	51.9(2)	C8-Fe3-C10	177.9(2)	Fe2-C12-F2'	114.7(7)
C11-H1	95. (4)	Fe3-Fe2-C3	158.8(2)	C9-Fe3-C10	97.5(2)	C11-C12-F2'	120.9(7)
C12-F2'	126. (2)	Fe3-Fe2-C4	98.0(2)				

Atome Fe2, Fe3, C10, C11 und C12 bilden einen nahezu planaren fünfgliedrigen Ring (größte Abweichung von der besten Ebene 10 pm), in dessen Ringebene sich auch die Atome F2, H1 und F2' befinden (größte Abweichung F2' 12 pm).

Die Bindungsverhältnisse in den Clustern **5** lassen sich sehr gut mit den Wade-Regeln⁵⁾ verstehen. Die Cluster **5** besitzen unter Einbeziehung der CH- und CF-Gruppen 16 Skelettelektronen. Dies läßt bei sieben Gerüstatomen eine *closo*-Struktur erwarten, wie sie auch für die isomeren Verbindungen **3** gefunden wird. **5** besitzt allerdings keine *closo*-Struktur, sondern die ebenfalls mit den Wade-Regeln in Einklang stehende wesentliche seltenere „überkappte *nido*-Struktur“^{5b)}.

Nach den Bindungslängen und Bindungswinkel läßt sich die Fe2–CF–CH–CH–Fe3-Einheit als zweifach eisen-substituierter Allyl-Ligand an Fe1 auffassen.

In Lösung sind bei Raumtemperatur die Verbindungen **5a–e** innerhalb der NMR-Zeitskala partiell nicht starr. So beobachtet man in den ¹³C-NMR-Spektren bei 20°C nur ein sehr breites Signal für die Carbonyl-Kohlenstoffatome der

Fe(CO)₃-Einheiten. Bei –40°C gelingt es jedoch, den Austausch einzufrieren, und man findet, wie für **5b** und **5e** gezeigt werden konnte, alle nach der Struktur zu erwartenden Carbonylresonanzen (Tab. 4).

Interessanterweise wurden Verbindungen mit der Struktur von **5a–e** von Mathieu et al. als Zwischenstufen bei der Bildung ihrer Ferrol-Cluster **3** postuliert, um die verschie-

 Tab. 4. ¹³C-NMR-Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome von **5b** und **5e** bei –40°C (CDCl₃, δ CDCl₃ = 77.1 ppm, TMS ext.)

5b	5e
199.3, $J_{CF} = 30$ Hz	200.3, $J_{CF} = 32$ Hz
200.4	202.0
203.7, $J_{CF} = 5$ Hz	204.6
208.0	207.4
209.3	209.4, $J_{CF} = 8$ Hz
209.7	210.5, $J_{CF} = 4$ Hz
211.7	211.9
212.6, $J_{CF} = 4$ Hz	212.2, $J_{CF} = 4$ Hz

denen auftretenden Stereoisomere zu erklären³⁾. Ein derartiger Dimetalla-Allyl-Ligand wurde nach unserer Kenntnis in Eisen-Clustern bisher noch nicht gefunden, doch gibt es Ruthenium- und Osmium-Cluster mit derartigen Liganden^{6,7)}.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert. Wir danken der *BASF AG* für die Überlassung von Pentacarbonylisen und Herrn Prof. Dr. J. Fuchs für seine Hilfe bei der Kristallstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

¹H-, ¹⁹F-, ¹³C-NMR-Spektren: FX 90 Q der Fa. Jeol. — IR-Spektren: Perkin Elmer 883. — Massenspektren: Varian MAT 711. — Zur Handhabung gasförmiger und leichtflüchtiger Verbindungen wurde eine herkömmliche Glasvakuumapparatur benutzt. — Photolysereaktionen: Philips-Hochdruck-Quecksilber-Dampflampe HPK125, Duran-Glas-Photoreaktor 100 ml mit Tauchlampe. — Nonacarbonyl-bis(μ_3 -fluormethylidin)triseisen (**4**)¹⁾ wurde nach Literaturvorschrift dargestellt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 300 mg (0.62 mmol) **4** und 0.62 bis 1.8 mmol der Alkine **2b–e** werden in 100 ml Argon-gesättigtem *n*-Pentan bzw. 100 ml mit Ethin (**2a**) gesättigtem *n*-Pentan in einem 100-ml-Photoreaktor bestrahlt (Hg-Hochdruckdampflampe Philips HPK 125 W, Wasserkühlung). Der Reaktionsverlauf wird dünn-schichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel 60, *n*-Pentan). Wenn **4** nur noch in Spuren nachweisbar ist wird die Bestrahlung beendet (je nach Alkin nach 10 bis 120 min). Nach chromatographischer Reinigung (Kieselgel 60) wird aus *n*-Pentan kristallisiert.

$Fe_3(CO)_8(\mu_3-CF)(\mu_3-CF-CH-CH)$ (**5a**): Nach Filtrieren über Kieselgel wird i. Vak. bei $-30^\circ C$ bis zur Trockene eingengt, in wenig *n*-Pentan gelöst und bei $-78^\circ C$ kristallisiert. 76 mg (45%) tiefgrüne Kristalle, Schmp. $101-102^\circ C$. — MS (80 eV): m/z (%) 480 (M^+ , 41), 452 ($M^+ - CO$, 20), 424 ($M^+ - 2CO$, 29), 396 ($M^+ - 3CO$, 19), 368 ($M^+ - 4CO$, 20), 340 ($M^+ - 5CO$, 55), 464 ($M^+ - 6CO$, 10), 312 ($M^+ - 7CO$, 89), 284 ($M^+ - 8CO$, 60) und weitere kleinere Fragmente. Hochoflösung des Molekülpeaks: ber. 479.7766, gef. 479.7750.

$Fe_3(CO)_8(\mu_3-CF)(\mu_3-CF-CC_6H_5-CC_6H_5)$ (**5b**): Präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel 60 F, 1 mm, Merck, Petrolether $40-60^\circ C$), Kristallisation bei $-18^\circ C$. Ausb. 148 mg (38%), tiefgrüne Kristalle, Schmp. $120-121^\circ C$. — MS (80 eV): m/z (%) 632 (M^+ , 3), 604 ($M^+ - CO$, 42), 576 ($M^+ - 2CO$, 63), 548 ($M^+ - 3CO$, 26), 520 ($M^+ - 4CO$, 55), 492 ($M^+ - 5CO$, 70), 464 ($M^+ - 6CO$, 10), 436 ($M^+ - 7CO$, 27), 408 ($M^+ - 8CO$, 54) und weitere kleinere Fragmente. Hochoflösung des Molekülpeaks: ber. 631.8392, gef. 631.8378.

$Fe_3(CO)_8(\mu_3-CF)(\mu_3-CF-CCO_2C_2H_5-CCO_2C_2H_5)$ (**5c**): Filtration über Kieselgel 60; mit Petrolether ($40-60^\circ C$) wird nicht umgesetztes **4**, mit Dichlormethan/Petrolether ($40-60^\circ C$) 1:1) **5c** eluiert. Es wird i. Vak. eingengt und bei $-78^\circ C$ kristallisiert. 281 mg (73%) tiefgrüne Kristalle, Schmp. $59-60^\circ C$. — MS (80 eV): m/z (%) = 624 (M^+ , 4), 596 ($M^+ - CO$, 9), 568 ($M^+ - 2CO$, 10),

540 ($M^+ - 3CO$, 11), 512 ($M^+ - 4CO$, 55), 484 ($M^+ - 5CO$, 61), 456 ($M^+ - 6CO$, 100), 428 ($M^+ - 7CO$, 47), 400 ($M^+ - 8CO$, 73) und weitere kleinere Fragmente; Hochoflösung des Molekülpeaks: ber. 623.8188, gef. 623.8175.

$Fe_3(CO)_8(\mu_3-CF)(\mu_3-CF-CCH_2Cl-CCH_2Cl)$ (**5d**): Nach Filtrieren über Kieselgel wird i. Vak. eingengt und bei $-78^\circ C$ kristallisiert. 95 mg (22%) tiefgrüne Kristalle, Subl.-P. $50^\circ C/10^{-2}$ mbar, Zers. $> 100^\circ C$. — MS (80 eV): m/z (%) = 576 (M^+ , 6), 548 ($M^+ - CO$, 51), 492 ($M^+ - 2CO$, 68), 464 ($M^+ - 3CO$, 35), 436 ($M^+ - 4CO$, 20) und weitere kleinere Fragmente; Hochoflösung des Molekülpeaks: ber. 575.7299 gef. 575.7294.

$Fe_3(CO)_8(\mu_3-CF)(\mu_3-CF-CCH_3-CCH_3)$ (**5e**): Nach Chromatographie über Kieselgel (Kieselgel 60, Petrolether $40-60^\circ C$) wird i. Vak. eingengt und bei $-78^\circ C$ kristallisiert. 128 mg (41%) tiefgrüne Kristalle, Schmp. $153-154^\circ C$. — MS (80 eV): m/z (%) = 508 (M^+ , 13), 480 ($M^+ - CO$, 30), 452 ($M^+ - 2CO$, 9), 424 ($M^+ - 3CO$, 5), 396 ($M^+ - 4CO$, 16), 368 ($M^+ - 5CO$, 35), 340 ($M^+ - 6CO$, 100), 312 ($M^+ - 7CO$, 68), 284 ($M^+ - 8CO$, 32) und weitere kleinere Fragmente. Hochoflösung des Molekülpeaks: ber. 507.8076, gef. 507.8078.

Kristallstrukturuntersuchung von 5a: Geeignete Kristalle wurden durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei $-20^\circ C$ erhalten, Kristallgröße ca. $0.45 \cdot 0.3 \cdot 0.3$ mm. Monoklin, $C2/c$, $a = 1311.9(5)$, $b = 1300.8(4)$, $c = 1843.7(10)$ pm, $\beta = 92.84(4)^\circ$, $Z = 8$, $d_{ber} = 2.04$ gcm⁻³, $R = 0.029$ [$Mo-K_\alpha = 71.07$ pm, 3133 Reflexe, davon 2793 mit $I > 2\sigma(I)$, anisotrope Temperaturfaktoren, H-Atome und F² isotrop, 237 verfeinerte Parameter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53046, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

2a: 74-86-2 / **2b:** 501-65-5 / **2c:** 762-21-0 / **2d:** 821-10-3 / **2e:** 503-17-3 / **4:** 94621-00-8 / **5a:** 114396-75-7 / **5b:** 114422-64-9 / **5c:** 114396-76-8 / **5d:** 114422-65-0 / **5e:** 114396-77-9 / Fe: 7439-89-6

¹⁾ D. Lentz, I. Brüdgam und H. Hartl, *Angew. Chem.* **97** (1985) 115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 119.

²⁾ W.-K. Wong, K. W. Chiu, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1557.

³⁾ D. Nuel, F. Dahan, R. Mathieu, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1658; D. Nuel, F. Dahan, R. Mathieu, *Organometallics* **5** (1986) 1278.

⁴⁾ S. Aime, L. Milone und M. Valle, *Inorg. Chim. Acta* **18** (1976) 9.

⁵⁾ ^{5a)} K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **18** (1976) 1. — ^{5b)} *Transition Metal Clusters*, (K. Wade, B. F. G. Johnson, Eds.), S. 193ff., John Wiley & Sons, Chichester 1980.

⁶⁾ M. Evans, M. Husthouse, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972** 545.

⁷⁾ A. D. Clauss, J. R. Shapley, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7387; L. R. Beaman, Z. A. Rahman, J. B. Keister, *Organometallics* **2** (1983) 1062; A. J. Deeming, S. Hasso, M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975** 1614.