

Umwandlung der Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NEt})_2$ zu organischen Produkten¹⁾

Miklos Tasi, Anne K. Powell und Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, W-7800 Freiburg

Eingegangen am 25. Januar 1991

Key Words: Azoalkane ligand / Nitrene ligand / Clusters / Iron complexes

Conversion of the Clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$ and $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NEt})_2$ into Organic Products

The azoalkane-bridged cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-N}_2\text{Et}_2)$ (**1**) and its thermal rearrangement product $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NEt})_2$ (**2**) are converted by standard routes into derivatives with one carbene ligand $\text{C}(\text{Ph})\text{OEt}$ (**3**, **4**). Degradation (thermally or oxidatively) of these compounds produces the diaziridine $\text{EtNN}(\text{Et})\text{C}(\text{Ph})(\text{OEt})$ (**5**) and/or the iminoester $\text{EtN}=\text{C}(\text{Ph})\text{OEt}$ (**6**). **4** and moist *p*-tolyl isocyanide form the indole derivative **8**. **1** adds one or two equiv. of alkynes leading to the alkyne-

bridged cluster **9** or the ferrole-type clusters **10**. The clusters **10**, resulting from $\text{HC}\equiv\text{CPh}$, exist as two isomers **10a** and **b** which can be equilibrated and separated. An alternative route to **10c** (alkyne: $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$) starts from $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_4\text{Me}_4)$ by treating it with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ and N_2Et_2 . Photolytic or oxidative degradation of the clusters **10** produces substituted furan **13**, pyrrole **14**, or dihydropyridazine **15**. The crystal structures of the clusters **4**, **9**, **10a**, and **10b** have been determined.

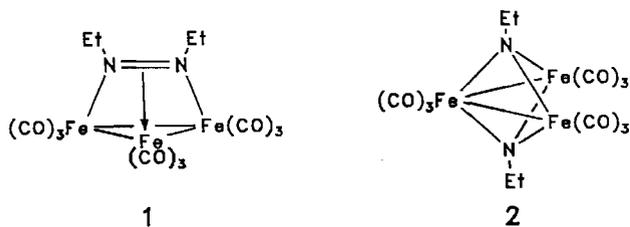
Es hat fast vierzig Jahre einer präparativen metallorganischen Chemie gebraucht, bis sie für stöchiometrische Umsetzungen in der organischen Synthese erfolgreich und attraktiv wurde. Dies ist heute der Fall, und zahlreiche einkernige Organometallkomplexe sind Standardreagenzien geworden²⁾. Für Organometall-Clusterverbindungen ist die Entwicklung noch nicht an diesem Punkt. Zwar sind schon viele Beispiele einer Multimetall-Aktivierung organischer Substrate beschrieben³⁾, aber konkrete synthetisch-organische Anwendungen stehen noch aus. Auch unser Interesse an Umwandlungen in der Ligandensphäre von Clustern⁴⁾ zielt mehr auf die Möglichkeiten der Multimetall-Reaktivität als auf deren praktische Verwirklichung.

Umwandlungen nach Einführung von Carben-Liganden

Wie schon für Phenylphosphiniden-¹¹⁾ und Phenylnitrenverbrückte Trieisen-Cluster¹²⁾ exzerziert, ließen sich auch die Cluster **1** und **2** mit Hilfe von PhLi/EtOTf problemlos in ihre Fischer-Carben-Derivate **3** und **4** überführen. Beide in guten Ausbeuten anfallenden Carben-Komplexe sind als Feststoffe unter Kühlung lagerfähig, zersetzen sich aber in Lösung langsam, auch unterhalb von 0°C.

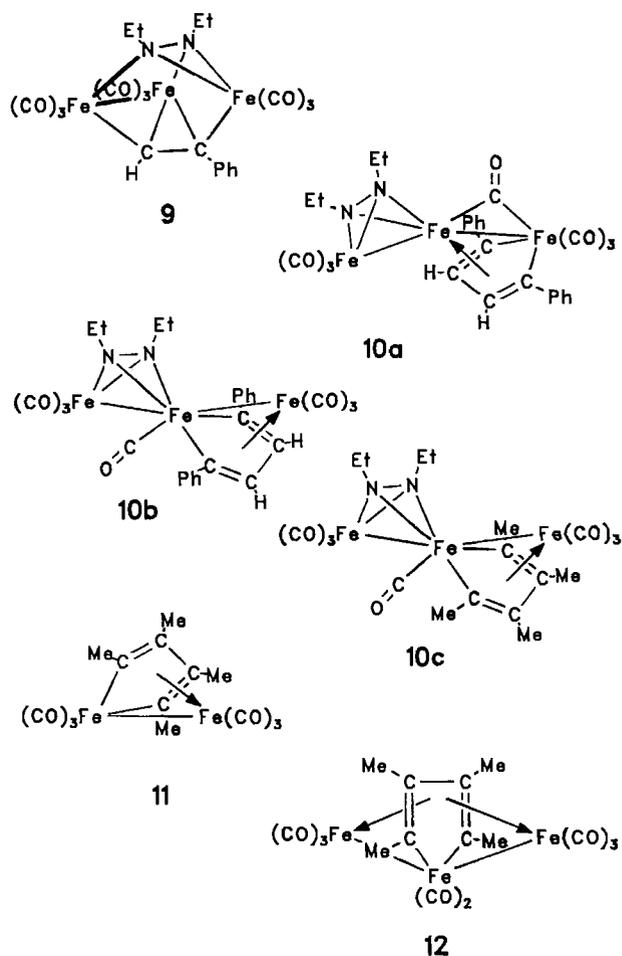
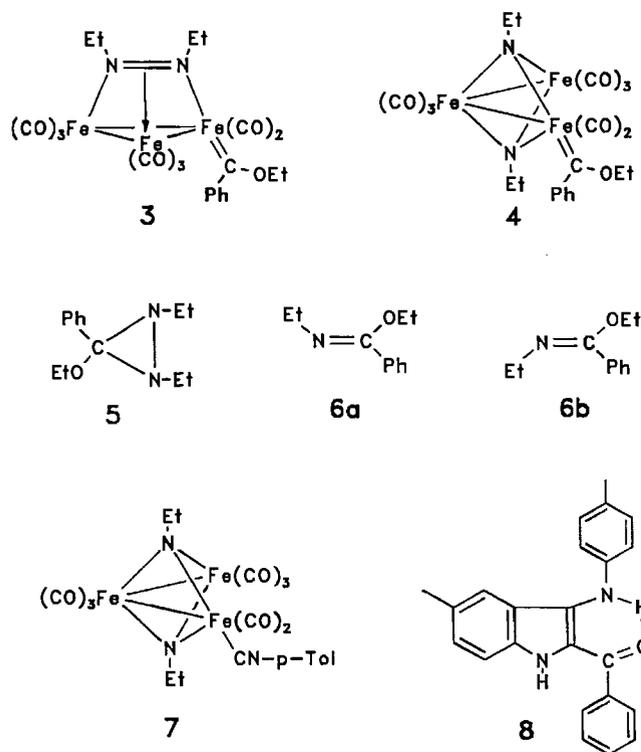
In **3** und **4** sind je ein Carben- und zwei Nitren-Fragmente als potentielle Bausteine neuer organischer Moleküle enthalten. Die Zersetzlichkeit der Verbindungen deutete die Möglichkeit der Freisetzung dieser Bausteine an. Entsprechende Versuche gelangen für **3** durch Rühren in Ether bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Luftzutritt. In nahezu quantitativer Ausbeute entstand dabei das Diaziridin **5**. **5** ist noch nicht beschrieben, seine spektroskopischen Daten (s.u.) sind jedoch analog zu denen von Vergleichsverbindungen¹³⁾. **4** zersetzt sich in Ether bei Raumtemperatur ebenfalls hauptsächlich zu **5**. Daneben entstand in der organischen Produktfraktion ein 1:2-Gemisch der (*Z*)- und (*E*)-Isomeren **6a** und **6b**¹⁴⁾. Auch bei der Zersetzung von **4** durch UV-Bestrahlung in Ether war das dominierende organische Produkt **5** neben Spuren von **6a/6b**. Die guten Ausbeuten der organischen Verbindungen **5** und **6** entsprechen einer weitgehenden Zersetzung des anorganischen Molekülteils von **3** und **4** zu unlöslichen Niederschlägen.

In der Absicht, die organischen Bestandteile von **3** und **4** durch Zugabe eines Donorliganden abzulösen, wurden die Komplexe u.a. auch mit *p*-Tolylisocyanid umgesetzt. Nennenswerter Umsatz trat dabei mit **4** ein, allerdings in unerwarteter Weise. Überschüssiges Isocyanid setzte den Carben-Liganden frei und trat an seiner Stelle in den Cluster **7** ein¹⁵⁾. Das freigesetzte Carben reagierte dann mit dem Iso-



Bisher haben wir die Synthese organischer Produkte an Cluster-gebundenen Alkin-⁵⁾ und Vinyliden-Liganden⁶⁾ beschrieben. Diese Arbeit gibt unsere diesbezüglichen Ergebnisse mit Azoalkan- und Nitren-verbrückten Clustern wieder. Nitren-Liganden in Dreikernclustern sind schon der Gegenstand von Reaktivitätsstudien gewesen^{7,8)}, speziell vor dem Hintergrund der katalytischen Umwandlung von Nitroaromaten mit CO in Isocyanate⁹⁾. Unsere Ausgangsverbindungen waren der Cluster **1** und der daraus durch thermische Umwandlung hervorgehende Cluster **2**¹⁰⁾.

cyanid in der gleichen Weise wie von Aumann¹⁶⁾ für den einkernigen Carben-Komplex beschrieben: unter der hydrolytischen Einwirkung von Wasser-Spuren reagierte eine Carben- und zwei Isocyanid-Einheiten zu dem Indol-Derivat **8**. Verwendung der stöchiometrisch erforderlichen Menge Isocyanid und willkürlicher Wasserzusatz lieferten dann **8** mit ca. 50% Ausbeute. Während bei der Bildung von **5** und **6** der Cluster also die wesentliche Rolle hat, die organischen Bausteine zusammenzubringen, ist bei der Entstehung von **8** die Clusternatur der metallorganischen Komponente unerheblich.



Umwandlungen nach Einführung von Alkin-Liganden

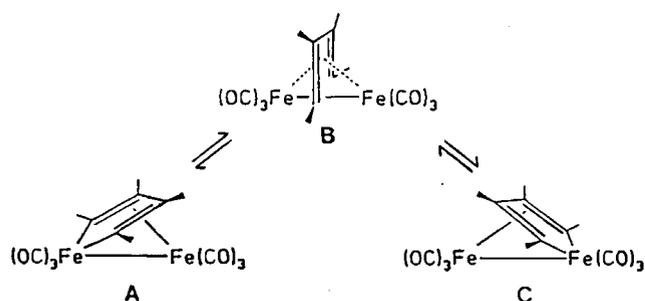
In den Cluster **1** ließen sich insgesamt zwei Alkin-Liganden einführen. Stufenweise war dies mit Phenylacetylen möglich. Bei vorsichtiger Reaktionsführung unter CO und Aktivierung mit Trimethylaminoxid entstand zunächst das mono-Alkin-substituierte Produkt **9**, das beim Behandeln mit CO bei 80°C wieder in **1** zurückverwandelt wurde. Bei der Umsetzung von **1** oder **9** mit Phenylacetylen bei 110°C wurde auch das zweite Äquivalent Alkin inkorporiert, und es resultierte ein Gemisch der beiden isomeren Cluster **10a** und **b**, das chromatographisch aufzutrennen war.

Ein alternativer und bequemer Weg zu Komplexen des Typs **10** ging von den Ferrol-Komplexen aus. Das Tetramethylferrol **11**¹⁷⁾ war photochemisch mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in guten Ausbeuten in den dreikernigen Ferrol-Komplex **12**¹⁸⁾ zu überführen. Dieser setzte sich wiederum mit Azoethan unter Bestrahlung zu **10c** um.

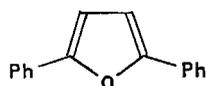
Das Auftreten der trennbaren Isomeren **10a** und **b** ist der erste Fall einer solchen Isomerie bei Ferrol-Komplexen¹⁹⁾. Allerdings wurde das Umklappen der verbrückenden Bu-

tadiendiyl-Einheit in den zweikernigen Eisen-Komplexen schon früh postuliert und durch die Racemisierung von Oxy- und Hydroxy-substituierten optisch aktiven Ferrolen bei höheren Temperaturen plausibel gemacht²⁰⁾. Die kristallographisch ermittelten Strukturen von **10a** und **b** unterstützen auch den Vorschlag des Mechanismus der Ferrol-Isomerisierung²¹⁾ gemäß $\text{A} \rightarrow \text{C}$ mit dem Übergangszustand **B**. Denn in beiden Isomeren sind die C-Ph-Termini der Butadiendiyl-Einheit durch σ -Bindung mit einem der Eisen-Atome verbunden. Damit wird der alternative Übergangszustand mit μ_2 - η^4 -Cyclobutadien-Einheit, der zu einer Knüpfung und Lösung von C-C-Bindungen beim Umklappen führt, unwahrscheinlich. Eine Variante des Übergangszustandes **B**, bei der die beiden C-Ph-Termini nacheinander, und nicht gleichzeitig, vom einen Eisen-Atom zum anderen wandern, bleibt jedoch möglich.

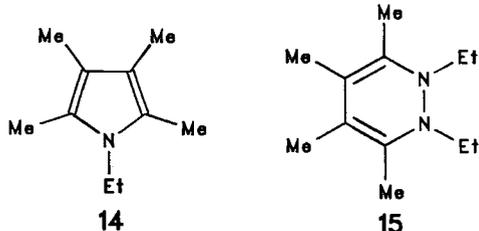
Die Isomerisierung von **10a** und **b** führt zu einem Gleichgewicht. Die Verfolgung der Umwandlung erlaubte mit gewissen Einschränkungen (siehe Exp. Teil) Aussagen zu ihrem Verlauf und ihrer Energetik. Es scheint (isosbestischer Punkt), daß eindeutig **10a** und **b** direkt ineinander übergehen; aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten errechnet sich eine Isomerisierungsenthalpie von 90 ± 20 kJ/mol. Ein plausibles Argument zur thermodynamischen Bevorzugung des Isomeren **10b** bietet sich unseres Erachtens aber nicht an.



Die oxydative Zerstörung der Cluster **10** ließ sich wieder zur Freisetzung ihrer Liganden unter Bildung organischer Produkte nutzen. Wurde eine Lösung von **10b** unter Luftzutritt gerührt, dann verblieb als eines der Zersetzungsprodukte in mäßiger Ausbeute das Furan **13**²²⁾. Der gezielte Abbau von **10c** verlangte gleichzeitige Bestrahlung neben dem Luftzutritt. Er führte zu Pyrrol **14** und Dihydropyridazin **15**. Beide waren bequemer und in besseren Ausbeuten zugänglich, wenn man direkt von **12** ausging und dieses in Gegenwart von Azoethan in einem offenen Gefäß bestrahlte. **14** und **15** sind noch nicht beschrieben, es sind jedoch verwandte Vergleichssubstanzen bekannt^{23,24)}.



13



14

15

Die Bildung von **13** entspricht der Einführung eines O-Atoms von Luftsauerstoff in die Butadiendiyl-Einheit von **10b**. Bei **14** ist eine der beiden N-Et-Einheiten von **10c** in die C₄-Einheit eingefügt, und bei **15** schließlich sind alle organischen Liganden von **10c** zu einem neuen Heterocyclus kombiniert worden. Dessen Bildung ist formal verwandt mit der metallkatalysierten Trimerisierung von Alkinen, die wir auch bereits schrittweise mit Clustern vollzogen haben⁵⁾.

Furane, Pyrrole und Dihydropyridazine sind sicher auf konventionellen Wegen schneller zugänglich als hier beschrieben, und die absoluten Ausbeuten an **13–15** sind wegen der starken Molmassereduzierung im letzten Schritt sehr gering. Aber im Rahmen der gestellten Aufgabe ist auch mit **13–15** das Ziel erreicht, unter Zuhilfenahme von Clustern NR-Einheiten mit anderen organischen Einheiten zu verknüpfen.

Spektren und Konstitution

Die IR- und NMR-Daten der erhaltenen Verbindungen sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt. Von den neuen Clu-

stern sind **4**, **9**, **10a** und **10b** durch Strukturanalyse abgesichert (s. u.). **10c** läßt sich deshalb über den IR-Vergleich mit **10a/b** festlegen. Für **4**¹²⁾ und **7**¹⁵⁾ gibt es Vergleichsverbindungen. Die IR-Daten von **3** ähneln denen von **4**, während die NMR-Daten der diastereotopen H-Atome der

Tab. 1. IR-Daten ($\tilde{\nu}$ [cm⁻¹], in *n*-Hexan) der neuen Carbonyl-Komplexe [$\nu(\text{CO})$]

3	2048m 1959s	2031ss 1950s	1991sst 1928s	1986st 1892s	1977m, Sch
4	2068m 1960s	2042s, Sch 1947s	2029sst 1935ss	1998m	1979s
7 ^{a)}	2068st 1977m	2042m 1960s	2026sst 1944s	2000st	1991sst
9	2052st 1977st	2033st 1969m, Sch	1987st	1982m, Sch	
10a	2069m 1971m	2045sst 1959st	2034Sch 1822m	2000st	1996st
10b	2062s 1965m	2043sst 1947s	2033Sch 1893s	1992m	1987m
10c	2062s 1965m	2037sst 1900m	2028Sch 1891s	1980m	1971st

^{a)} $\nu(\text{CN})$: 2140 m.

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (δ -Werte, *J* [Hz], in CDCl₃/TMS intern)

3	7.5-7.0 (m, 5H), 3.50 (q, 7.0, 2H), 1.52 (t, 2.2, 3H), 0.91 (t, 7.0, 6H)
4	7.6-7.1 (m, 5H), 4.77 (q, 7.2, 2H), 3.08 (q, 7.0, 4H), 1.57 (t, 7.2, 3H), 1.05 (t, 7.0, 6H)
5a)	7.5-7.1 (m, 5H), 4.06 (q, 7.2, 2H), 3.31 (q, 7.0, 2H), 3.23 (q, 7.0, 2H), 1.21 (t, 7.2, 3H), 1.17 (t, 7.0, 3H), 0.96 (t, 7.0, 3H)
6a	7.5-6.9 (m, 5H), 4.32 (q, 7.0, 2H), 3.30 (q, 7.1, 2H), 1.35 (t, 7.0, 3H), 1.12 (t, 7.1, 3H)
6b	7.5-6.9 (m, 5H), 4.17 (q, 7.0, 2H), 3.22 (q, 7.2, 2H), 1.28 (t, 7.0, 3H), 1.08 (t, 7.2, 3H)
7a)	7.3-6.7 (m, 4H), 3.35 (q, 7.0, 4H), 2.28 (s, 3H), 1.19 (t, 7.0, 6H)
9	8.62 (s, 1H), 7.6-7.15 (m, 5H), 2.79 (breit, 2H), 2.47 (breit, 2H), 1.51 (t, 6.5, 6H)
10a	7.3-7.1 (m, 10H), 6.99 (s, 2H), 3.57 (q, 7.0, 2H), 2.67 (q, 7.0, 2H), 1.06 (t, 7.0, 6H)
10b	7.3-7.1 (m, 10H), 5.82 (s, 2H), 3.32 (q, 7.1, 2H), 2.94 (q, 7.1, 2H), 0.81 (t, 7.1, 6H)
10c	3.34 (q, 7.0, 2H), 2.99 (q, 7.0, 2H), 2.27 (s, 6H), 1.97 (s, 6H), 1.22 (t, 7.0, 6H)
13a)	7.75-7.25 (m, 10H), 6.74 (s, 2H)
14	2.95 (q, 7.0, 2H), 2.34 (s, 6H), 2.24 (s, 6H), 1.19 (t, 7.0, 3H)
15	3.51 (q, 7.0, 4H), 2.35 (s, 6H), 2.15 (s, 6H), 1.43 (t, 7.0, 6H)

^{a)} In CH₂Cl₂.

NCH₂-Gruppen denen von **1**¹⁰⁾ entsprechen. Bei den Isomeren **10a** und **b** sind die IR-Spektren recht ähnlich, die NMR-Spektren aber deutlich verschieden.

Von den erhaltenen organischen Produkten war nur **8**¹⁶⁾ durch direkten Spektrenvergleich zu identifizieren. Für alle anderen mußte ein Massenspektrum die Zusammensetzung absichern. Dies gilt für die bekannten Verbindungen **6a**, **6b**¹⁴⁾ und **13**²²⁾, für die keine NMR-Daten publiziert sind, ebenso wie für die neuen Heterocyclen **5**, **14** und **15**, deren Analysen, wohl wegen ihrer öligen Natur, unbefriedigend blieben. In allen Fällen erlaubten die NMR-Daten aber eine einigermaßen sichere Konstitutionszuordnung.

Strukturanalysen

Die Strukturanalyse von **4** (Tab. 3, Abb. 1) diente dazu, das Vorliegen des Carben-Liganden zu sichern. Die Strukturdetails entsprechen der Erwartung. Das Fe₃N₂-Gerüst ist fast deckungsgleich mit dem in **2**¹⁰⁾, einschließlich der im Vergleich zu den anderen etwas längeren Fe–N-Bindungen vom zentralen Fe-Atom und der Abwinkelung der NEt-Gruppen zur offenen Seite des Eisen-Dreiecks. Die C(Ph)OEt-Einheit an einem der äußeren Fe-Atome ist weitgehend analog zu der im entsprechenden Fe₃(NPh)₂-Komplex¹²⁾. Sie weist ebenfalls zur offenen Seite des Eisen-Dreiecks hin und bewirkt eine leichte Aufweitung der zu ihr *trans*-ständigen Fe–Fe-Bindung. Die Bindungen des Carben-C-Atoms zu seinen Substituenten Ph und OEt sind von normaler Länge; der Fe–C(Carben)-Abstand rangiert am unteren Ende der recht weiten Skala von Fe–C(Carben)-Bindungslängen²⁵⁾.

Die Strukturanalyse von **9** (Tab. 4, Abb. 2) mußte diesen neuartigen Strukturtyp bestätigen, der sich auf keinen der

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **4**

Fe1-Fe2	246.5(1)	Fe1-N2	191.1(3)
Fe2-Fe3	241.7(1)	Fe2-N2	197.0(3)
Fe1···Fe3	307.0(1)	Fe3-N2	193.2(4)
Fe1-N1	190.4(4)	Fe1-C	185.8(3)
Fe2-N1	196.0(3)	C-C	149.5(3)
Fe3-N1	193.1(3)	C-O	129.9(5)

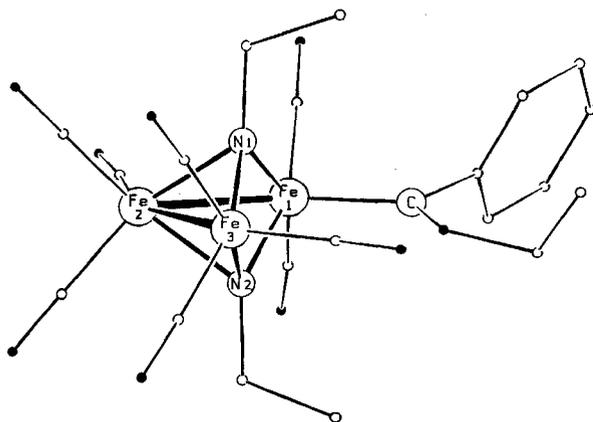


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** (schwarze Kreise: O-Atome)

bekanntesten M₃E₂-Typen zurückführen läßt. Ungewöhnlich am Entstehen von **9** aus **1** ist, daß es ohne CO-Abspaltung geschieht. Dies drückt sich strukturell darin aus, daß zwei Metall–Metall-Bindungen geöffnet werden, mithin das eintretende Alkin als Vierelektronen-Ligand zu zählen ist. Für den Fe₃N₂-Teil von **9** besteht Analogie zu **1**¹⁰⁾ darin, daß das Azoalkan durch π -Koordination an ein Metallatom und durch je eine σ -Donorfunktion an die beiden anderen Metallatome gebunden ist. Alle Fe–N-Bindungen in **9** sind länger (bis zu 10 pm) als in **1**. Dies ist wohl ein Ausdruck der Einschiebung des Alkin-Liganden in den Komplex, die die Eisen-Atome auseinanderdrückt. Der N–N-Abstand in **9** ist dagegen nur geringfügig (3 pm) gegenüber dem in **1** aufgeweitet.

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **9**

Fe1-Fe2	256.3(1)	Fe1-C1	191.4(6)
Fe1···Fe3	351.3(1)	Fe2-C1	210.6(5)
Fe2···Fe3	313.9(1)	Fe2-C2	224.8(5)
Fe1-N2	202.4(4)	Fe3-C2	204.3(5)
Fe2-N1	200.4(4)	C1-C2	138.0(7)
Fe3-N1	194.4(4)	C1-H	102(5)
Fe3-N2	199.9(5)	C2-C	151.2(6)
N1-N2	141.9(6)		

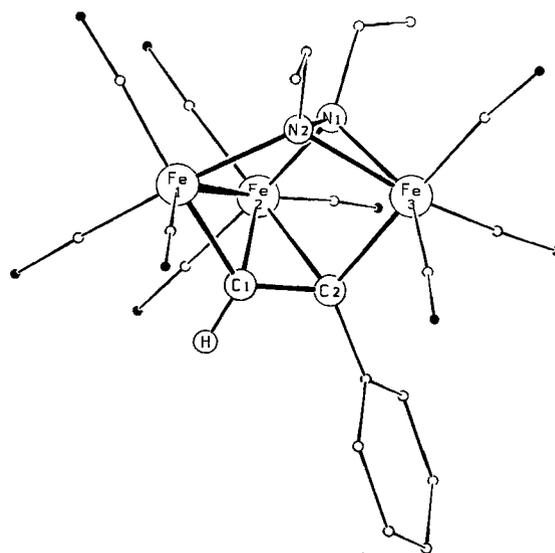


Abb. 2. Molekülstruktur von **9** (schwarze Kreise: O-Atome)

Der Alkin-Ligand in **9** ist ganz ähnlich wie der Azoalkan-Ligand durch π -Wechselwirkung an eines der Eisen-Atome und durch σ -Bindungen an die beiden anderen gebunden. Dies geschieht aber sehr unsymmetrisch, erzwungen durch die Fe1–Fe2-Bindung, mit der Konsequenz, daß vier deutlich verschiedene Fe–C-Bindungslängen vorliegen. Eine solche Fe₃C₂-Anordnung ist ohne Präzedenz in der Fe_m(NR)_n-Komplexchemie⁷⁾ und auch nur grob verwandt mit der in (μ_3 -RP)Fe₃(CO)₉(C₂R₂)²⁶⁾. Sie läßt sich auch beschreiben als eine Butadien-analoge Koordination der Fe1–C1–C2–Fe3-Einheit an das Atom Fe2. Denn die

Atome Fe1, C1, H (frei verfeinert), C2, C-*i*(Phenyl) und Fe3 liegen sehr genau in einer Ebene (maximale Abweichung 16 pm), und die Winkel an C1 und C2 weichen nur unwesentlich von 120° ab (max. 7° an C1, max. 3° an C2). Der acetylenische C–C-Abstand liegt mit 138 pm allerdings genau auf dem Durchschnittswert für $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Alkin-Komplexe²⁷⁾.

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **10a** und **b**

	10a	10b
Fe1-Fe2	258.0(1)	251.8(1)
Fe2-Fe3	246.6(1)	256.7(1)
Fe1-N1	187.2(5)	191.3(3)
Fe1-N2	189.8(5)	190.7(4)
Fe2-N1	191.5(5)	196.1(3)
Fe2-N2	187.1(5)	194.9(4)
N1-N2	136.2(7)	140.8(5)
Fe-C41(σ)	200.3(6)	193.3(4)
Fe-C51(σ)	203.9(6)	192.1(4)
Fe-C41(π)	206.9(6)	211.1(4)
Fe-C51(π)	203.5(6)	212.5(4)
Fe-C40(π)	212.5(7)	210.8(5)
Fe-C50(π)	214.3(7)	211.0(5)
C40-C41	139.5(9)	143.0(6)
C50-C51	138.4(9)	142.5(6)
C40-C50	141.7(9)	143.0(6)

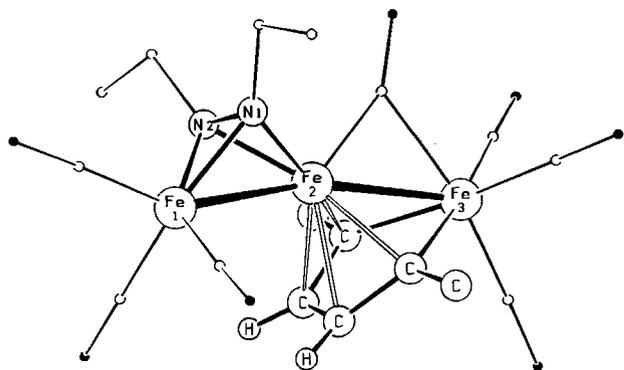


Abb. 3. Molekülstruktur von **10a** (schwarze Kreise: O-Atome); Phenyl-Gruppen zur Vereinfachung weggelassen

Die Molekülstrukturen von **10a** und **b** sind in Abb. 3 und 4 wiedergegeben, Tab. 5 nennt die Bindungslängen dazu. Beide Komplexe enthalten eine gestreckte Fe₃-Anordnung (Fe–Fe–Fe–Winkel 162° in **10a** und 167° in **10b**). Beide lassen sich als Kombination des Azoalkan-Komplexes Fe₂(CO)₆(N₂R₂) und des Ferrol-Komplexes Fe₂(CO)₆(C₄R₄) ansehen. Der μ -Azoalkan- und der μ -Butadiendiyl-Ligand nehmen die zueinander günstigsten Positionen auf gegenüberliegenden Seiten des Clusters ein. Die molekularen Details der beiden Fe₂N₂-Komplexe stimmen grob mit denen von Fe₂(CO)₆(N₂Et₂)¹⁰⁾ überein, wenn man bedenkt, daß die Gegenwart der dritten Eisen–Ligand-Einheit verzerrend wirken muß. Gleichmaßen sind die beiden Fe₂C₄-Komplexe brauchbare Abbilder des gut untersuchten

Ferrol-Typs¹⁹⁾. Ihre Fe–Fe-Abstände liegen an beiden Enden des beobachteten Abstandsbereichs (246–254 pm), ihre FeC₄-Ringe sind in guter Näherung eben (maximale Abweichung 9 pm bei **10a** und 11 pm bei **10b**), und die C–C-Abstände im Ring zeigen den typischen Bindungslängenausgleich (139.5–143 pm). Es gibt aber auch charakteristische Unterschiede zwischen **10a** und **b**. So sind die Fe–Fe-Abstände komplementär, und nur bei **10b** liegen die Fe–C(σ) und Fe–C(π)-Abstände nahe den Werten für bekannte Ferrole²⁸⁾, während bei **10a** die Fe–C(σ)-Abstände ungewöhnlich lang und die entsprechenden Fe–C(π)-Abstände ungewöhnlich kurz sind. Auch die CO-Gruppe an Fe2 ist in typischer Weise (verbrückend bei **10a** und terminal bei **10b**) an die Orientierung der Ferrol-Einheit angepaßt.

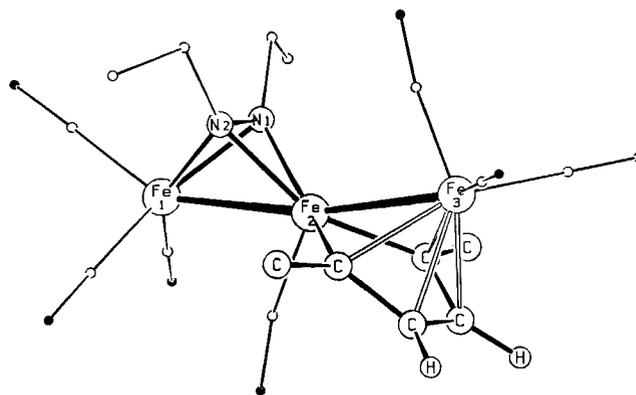


Abb. 4. Molekülstruktur von **10b** (schwarze Kreise: O-Atome); Phenyl-Gruppen zur Vereinfachung weggelassen

Die vier Strukturanalysen untermauern die Befunde der präparativen Ergebnisse, indem sie zeigen, daß die Triseisen-Einheit sich sehr flexibel den Bedingungen anpaßt, die durch die Anbindung der organischen Substrate gegeben sind. Sie lassen damit implizit auch erkennen, daß die Triseisen-Einheit das Zusammenrücken und Miteinander-Verknüpfen der organischen Substrate unterstützt, mithin bei geeigneter katalytischer Reaktionsführung auch die Ablösung des neuen organischen Produktes unter Rückbildung eines Fe₃-Ausgangsclusters [z. B. Fe₃(CO)₁₂] zulassen würde.

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. H. Bantel für Substanzproben und für Massenspektren sowie Herrn Dr. W. Deck für NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Arbeitstechniken und die benutzten Geräte und Rechenprogramme waren wie beschrieben²⁹⁾. Die Ausgangsverbindungen wurden nach den genannten Literaturstellen dargestellt. Als Hexan wird die Petrolether-Fraktion mit Siedebereich 50–70°C bezeichnet. Zu Bestrahlungen diente ein Hg-Hochdruckbrenner vom Typ Hanau TQ 150-Z3. Das zur Säulenchromatographie benutzte Kieselgel (Machery-Nagel, 0.063–0.2 mm) war 24 h i. Hochvak. getrocknet. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie dienten DC-Fertigplatten (Kieselgel-60)

der Fa. Merck. Alle neuen Verbindungen sind in Tab. 6 charakterisiert.

Carbenkomplexe. — **3:** Zu 45 mg (0.089 mmol) **1** in 10 ml Ether wurden bei 0°C 0.090 mmol einer 0.1 M PhLi-Lösung in Ether in 20 min getropft. Nach Zugabe von 0.090 mmol einer 0.1 M Lösung von EtOTf in Ether wurde 1 h bei 0°C und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Hexan/CH₂Cl₂ (9:1) an einer Kieselgelsäule (2 × 25 cm) chromatographiert. Es wurden nacheinander 2 mg gelbes Fe₂(CO)₆(μ-N₂Et₂), 5 mg grünes **1** und 43 mg (79%) dunkelgrünes **3** eluiert, das bei <0°C aufbewahrt werden sollte.

4: Wie **3** aus 36 mg (0.071 mmol) **2**, 0.075 mmol PhLi-Lösung und 0.075 mmol EtOTf-Lösung. Die Chromatographie ergab 6 mg rotes **2** und 31 mg (71%) rotes **4**.

Zersetzung der Carbenkomplexe: a) 50 mg (0.082 mmol) **3** in 15 ml Ether wurden bei Raumtemp. 2 Wochen gerührt, wobei gelegentlich der Kolben geöffnet wurde, um Luft eintreten zu lassen und Proben zur dünn-schichtchromatographischen Reaktionskontrolle zu entnehmen. Nachdem alles **3** verbraucht war, wurde die trübe Lösung filtriert, auf 3 ml eingengt und mit Ether/Aceton (4:1) als Laufmittel auf einer Dünnschichtplatte aufgetrennt. Die im UV-Licht sichtbare Hauptbande (R_f = 0.26) enthält 15 mg (84%) farbloses, öliges **5**.

b) 100 mg (0.141 mmol) **4** in 25 ml Ether wurden 4 Wochen unter Stickstoff gerührt. Dann wurde filtriert, auf 4 ml eingengt, auf eine Dünnschichtplatte aufgetragen und mit Hexan/Ether (7:3) unter UV-Kontrolle aufgetrennt. Die Hauptbande (R_f = 0.87) enthielt 4.5 mg (18%) des Isomerengemisches von **6a** und **b**¹⁴. Anschließend Auftrennung wie zuvor mit Ether/Aceton (4:1) erbrachte 20 mg (65%) **5**.

c) 100 mg (0.141 mmol) **4** in 100 ml Ether wurden 5 h bei 20°C in einer Duran-Glasapparatur mit UV-Licht bestrahlt. Aufarbeitung wie unter b) lieferte Spuren von **6a, b** und 21 mg (68%) **5**.

Darstellung von 7 und 8: 43 mg (0.071 mmol) **4** in 10 ml Hexan wurden mit 0.210 mmol einer 1 M Lösung von p-Tolyllsocyanid in Hexan und mit 6 μl (0.350 mmol) Wasser versetzt und 1 h heftig gerührt. Es wurde auf 2 ml i. Vak. eingengt. Dünnschichtchromatographische Auftrennung mit Hexan/CH₂Cl₂ (4:1) lieferte in der roten Hauptfraktion 39 mg (81%) **7**. Anschließend Auftrennung mit Hexan/CH₂Cl₂ (3:7) eluierte eine gelborangefarbene Fraktion, die 11 mg (47%) **8**¹⁶ enthielt.

Alkin-Derivate von 1. — **9:** 40 mg (0.079 mmol) **1** in 10 ml CH₂Cl₂ wurden unter CO mit 161 mg (1.580 mmol) Phenylacetylen und dann mit 6 mg (0.080 mmol) Me₃NO, gelöst in 5 ml CH₂Cl₂, tropfenweise in 1 h unter heftigem Rühren versetzt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit wenig Hexan extrahiert und der Extrakt mit Hexan/CH₂Cl₂ (9:1) an einer Kieselgelsäule (2 × 25 cm) chromatographiert. Nach zwei geringfügigen Vorfraktionen wurden in einer dunkelorange-farbenen Bande 29 mg (61%) **9** eluiert. — 20 mg (0.033 mmol) **9** in 20 ml Heptan wurden unter CO bei 80°C 20 min heftig gerührt. Nach Einengen i. Vak. zur Trockne ergab dünn-schichtchromatographische Auftrennung mit Hexan/CH₂Cl₂ (9:1) nacheinander 1 mg Fe₂(CO)₆(μ-N₂Et₂) (gelb), 14 mg (84%) **1** (grün) und je ca. 1 mg **10a** (braun) und **b** (rot).

10a und b: a) 90 mg (0.178 mmol) **1** in 20 ml n-Octan wurden mit 182 mg (1.780 mmol) Phenylacetylen versetzt und 10 min auf 110°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit Hexan/CH₂Cl₂ (9:1) an einer Kieselgelsäule (2 × 25 cm) chromatographiert. Nacheinander wurden 1 mg gelbes Fe₂(CO)₆(μ-N₂Et₂), 4 mg einer unidentifizierten orangefarbenen Substanz, 7 mg grünes **1**, 19 mg (18%) braunes **10a** und 61 mg (57%) rotes **10b** eluiert (Ausbeuten bezogen auf 83 mg umgesetzt **1**).

b) 50 mg (0.082 mmol) **9** in 15 ml n-Hexan wurden mit 42 mg (0.410 mmol) Phenylacetylen versetzt und 15 min unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung wie zuvor lieferte nacheinander Spuren von **1**, 44 mg (82%) **10a** und 5 mg (9%) **10b**.

10c: a) 84 mg (0.22 mmol) **11**¹⁷ und 160 mg (0.44 mmol) Fe₂(CO)₆ wurden in 120 ml Hexan aufgeschlämmt und in einer Duran-Glasapparatur unter Wasserkühlung 24 h mit UV-Licht bestrahlt. Dann wurde filtriert, i. Vak. auf 10 ml eingengt und mit Hexan an einer Kieselgelsäule (2.5 × 30 cm) chromatographiert, wobei nach einer gelben Fraktion von **11** (12 mg) und einer grünen Fraktion mit Spuren von Fe₃(CO)₁₂ zuletzt mit Hexan/Benzol (1:1) in einer grünen Fraktion 71 mg (78%) **12**¹⁸ eluiert wurden.

b) 50 mg (0.10 mmol) **12** in 100 ml Hexan wurden mit 17 mg (0.20 mmol) N₂Et₂ versetzt und in einer Glasapparatur unter Wasserkühlung 30 min mit UV-Licht bestrahlt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und mit Hexan/CH₂Cl₂ (9:1) auf einer Dünnschichtplatte aufgetrennt. Dabei wanderten nacheinander 11 mg **11** (gelb), 8 mg (14%) **10c** (rot) und 24 mg unumgesetztes **12** (grün).

Isomerisierung von 10a und b: Jeweils ca. 2 mg **10a** oder **10b** in 2 ml n-Octan wurden unter Thermostatisierung auf Temperaturen zwischen 80 und 120°C erhitzt. Sie gingen dabei in 10 min (110°C) bis 20 min (90°C) in das Isomerengemisch über. Die UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Reaktion ergab für bis zu 10 min einen isobestischen Punkt bei λ = 450 nm, belegte also die Eindeutigkeit der Umwandlung. Danach jedoch trübten Zersetzungsprodukte die Lösung und erzeugten ungünstig gelegene UV- und IR-Banden. Die Mengenverhältnisse der entstehenden Isomeren wurden nach dünn-schichtchromatographischer Trennung (s.o.) durch Messung von IR-Bandenintensitäten abgeschätzt. Sie betragen z.B. für **10a/10b**

Tab. 6. Charakterisierung der neuen Verbindungen

Nr.	Schmp.	Summenformel (Molmasse)		Analysen		
				C	H	N
3	70-73	C ₂₁ H ₂₀ Fe ₃ N ₂ O ₉ (612.0)	Ber.	41.22	3.29	4.58
	Zers.		Gef.	41.25	3.83	4.27
4	80-85	C ₂₁ H ₂₀ Fe ₃ N ₂ O ₉ (612.0)	Ber.	41.22	3.29	4.58
	Zers.		Gef.	41.62	3.38	4.53
5	01	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O (220.3)	Ber.	70.87	9.15	12.72
			Gef.	68.62	10.06	11.55
				Molmasse 220 (EI-MS)		
7	120-125	C ₂₀ H ₁₇ Fe ₃ N ₃ O ₈ (594.9)	Ber.	40.38	2.88	7.06
	Zers.		Gef.	39.96	2.59	6.72
9	95	C ₂₁ H ₁₆ Fe ₃ N ₂ O ₉ (607.9)	Ber.	41.49	2.65	4.61
	Zers.		Gef.	41.70	2.71	4.59
10a	125-130	C ₂₇ H ₂₂ Fe ₃ N ₂ O ₇ (654.0)	Ber.	49.58	3.39	4.28
	Zers.		Gef.	49.09	3.48	4.00
10b	125-130	C ₂₇ H ₂₂ Fe ₃ N ₂ O ₇ (654.0)	Ber.	49.58	3.39	4.28
	Zers.		Gef.	49.54	3.36	4.23
10c	130-135	C ₁₉ H ₂₂ Fe ₃ N ₂ O ₇ (558.0)	Ber.	40.90	3.97	5.02
	Zers.		Gef.	40.71	3.66	5.10
14	01	C ₁₀ H ₁₇ N (151.3)	Ber.	79.41	11.33	9.26
			Gef.	76.72	11.92	8.12
				Molmasse 151 (EI-MS)		
15	01	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ (194.3)	Ber.	74.17	11.41	14.42
			Gef.	72.43	12.16	13.47
				Molmasse 194 (EI-MS)		

Tab. 7. Kristallographische Details

	4	9	10a	10b
Summenformel	$C_{21}H_{20}Fe_3N_2O_9$	$C_{21}H_{16}Fe_3N_2O_9$	$C_{27}H_{22}Fe_3N_2O_7$	
Molmasse	612.0	607.9	654.0	
krist. aus	Pentan	Hexan/ Benzol	Hexan	Hexan
Länge [mm]	0.41	0.70	0.52	0.44
Breite [mm]	0.20	0.28	0.22	0.26
Dicke [mm]	0.15	0.20	0.16	0.21
Farbe	rot	rot	braun	rot
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	2	4	4	4
a [pm]	854.3(2)	908.2(2)	1734.7(4)	1460.0(0)
b [pm]	1001.0(2)	1757.6(6)	797.9(7)	844.1(7)
c [pm]	1562.1(3)	1554.1(3)	2023.7(5)	2240.2(5)
α [Grad]	82.06(2)	90	90	90
β [Grad]	82.30(2)	97.79(2)	93.16(2)	91.87(1)
γ [Grad]	70.56(2)	90	90	90
V [nm ³]	1.242	2.458	2.797	2.759
$d_{ber.}$ [gcm ⁻³]	1.64	1.63	1.55	1.57
$d_{gef.}$ [gcm ⁻³]	1.62	1.62	1.57	1.58
μ [cm ⁻¹]	17.0	17.1	15.1	15.2
2 θ -Bereich [°]	2-48	2-46	2-46	2-50
hkl-Bereich	$\pm h, \pm k, +l$	$\pm h, +k, +l$	$\pm h, +k, +l$	$\pm h, +k, +l$
Reflexe [$I \geq 3\sigma(I)$]	3170	2849	2683	3059
Variable	275	278	275	335
R-Wert	0.034	0.041	0.048	0.031
Restel.-Dichte [10 ⁻⁶ e/pm ³]	+0.9	+1.2	+0.6	+0.4
	-0.4	-0.5	-0.4	-0.3

Tab. 9. Atomparameter für 9

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Fe1	0.3003(1)	0.3839(1)	0.4303(1)	0.0352(4)
Fe2	0.0660(1)	0.3084(1)	0.4505(1)	0.0322(4)
Fe3	0.2083(1)	0.2185(1)	0.3079(1)	0.0330(4)
N1	0.0832(5)	0.3058(3)	0.3234(3)	0.033(2)
N2	0.2291(5)	0.3316(3)	0.3163(3)	0.034(2)
C40	-0.0390(7)	0.3327(4)	0.2545(4)	0.052(4)
C41	-0.1814(7)	0.2918(5)	0.2550(5)	0.078(5)
C50	0.2529(8)	0.3721(4)	0.2337(4)	0.051(4)
C51	0.4157(8)	0.3754(5)	0.2218(5)	0.076(5)
C1	0.2945(6)	0.2851(3)	0.4816(4)	0.033(3)
H1	0.339(6)	0.279(3)	0.545(4)	0.040(0)
C2	0.2403(6)	0.2193(3)	0.4406(3)	0.031(3)
C10	0.2518(8)	0.4777(4)	0.3870(5)	0.055(4)
O10	0.2230(7)	0.5381(3)	0.3626(4)	0.092(4)
C11	0.3364(7)	0.4210(4)	0.5363(4)	0.048(4)
O11	0.3637(6)	0.4432(3)	0.6053(4)	0.079(4)
C12	0.4941(7)	0.3756(4)	0.4247(4)	0.052(4)
O12	0.6184(6)	0.3671(4)	0.4269(4)	0.083(4)
C20	0.0701(7)	0.3159(4)	0.5631(4)	0.050(4)
O20	0.0673(6)	0.3216(4)	0.6371(3)	0.090(4)
C21	-0.0219(7)	0.3991(4)	0.4377(4)	0.047(4)
O21	-0.0843(5)	0.4559(3)	0.4288(4)	0.072(3)
C22	-0.0909(7)	0.2449(4)	0.4462(4)	0.048(4)
O22	-0.1907(5)	0.2054(3)	0.4503(4)	0.083(4)
C30	0.1821(7)	0.2130(3)	0.1913(4)	0.047(4)
O30	0.1657(7)	0.2028(3)	0.1167(3)	0.080(4)
C31	0.3928(8)	0.1777(4)	0.3159(4)	0.051(4)
O31	0.5100(6)	0.1543(4)	0.3228(3)	0.092(4)
C32	0.1012(8)	0.1340(4)	0.3096(4)	0.055(4)
O32	0.0319(8)	0.0794(3)	0.3075(4)	0.103(4)
C4	0.4054(3)	0.1227(2)	0.5192(3)	0.045(2)
C5	0.4323(3)	0.0567(2)	0.5687(3)	0.056(2)
C6	0.3135(3)	0.0143(2)	0.5915(3)	0.068(2)
C7	0.1679(3)	0.0380(2)	0.5648(3)	0.071(2)
C8	0.1410(3)	0.1040(2)	0.5153(3)	0.056(2)
C3	0.2597(3)	0.1463(2)	0.4925(3)	0.037(1)

Tab. 10. Atomparameter für 10a

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Fe1	0.1754(1)	0.0457(1)	0.1555(1)	0.0573(6)
Fe2	0.2571(1)	0.2374(1)	0.0842(1)	0.0498(5)
Fe3	0.3284(1)	0.3465(1)	-0.0088(1)	0.0535(6)
N1	0.1594(3)	0.2630(7)	0.1226(3)	0.059(3)
N2	0.2197(3)	0.2614(7)	0.1686(3)	0.058(3)
C1	0.0934(4)	0.3824(9)	0.1253(4)	0.082(5)
C2	0.2255(4)	0.3764(9)	0.2265(3)	0.077(5)
C3	0.0332(5)	0.343(1)	0.0700(4)	0.105(7)
C4	0.2977(5)	0.334(1)	0.2696(4)	0.095(6)
C10	0.2438(4)	-0.1055(9)	0.1868(4)	0.068(5)
O10	0.2886(3)	-0.2004(7)	0.2069(3)	0.097(4)
C11	0.1248(4)	-0.086(1)	0.0954(4)	0.069(5)
O11	0.0920(3)	-0.1648(8)	0.0562(3)	0.097(4)
C12	0.1121(4)	0.021(1)	0.2198(4)	0.074(5)
O12	0.0714(3)	0.0008(9)	0.2629(3)	0.110(5)
C20	0.2565(4)	0.4562(9)	0.0597(3)	0.060(4)
O20	0.2347(3)	0.5951(6)	0.0675(3)	0.082(4)
C30	0.3953(4)	0.232(1)	-0.0533(3)	0.070(5)
O30	0.4373(3)	0.1527(7)	-0.0822(3)	0.101(4)
C31	0.3852(4)	0.535(1)	-0.0005(3)	0.068(5)
O31	0.4200(3)	0.6564(8)	0.0030(3)	0.092(4)
C32	0.2742(4)	0.4305(9)	-0.0786(3)	0.066(5)
O32	0.2428(3)	0.4902(7)	-0.1239(3)	0.099(4)
C40	0.3564(4)	0.0816(9)	0.0829(3)	0.055(4)
C41	0.3753(3)	0.2503(8)	0.0756(3)	0.052(4)
C43	0.5061(2)	0.2374(4)	0.1318(2)	0.068(2)
C44	0.5661(2)	0.3069(4)	0.1716(2)	0.084(2)
C45	0.5576(2)	0.4658(4)	0.1991(2)	0.089(2)
C46	0.4892(2)	0.5551(4)	0.1868(2)	0.084(2)
C47	0.4292(2)	0.4856(4)	0.1470(2)	0.073(2)
C42	0.4376(2)	0.3267(4)	0.1195(2)	0.055(2)
C50	0.2987(4)	0.0164(8)	0.0377(3)	0.056(4)
C51	0.2658(3)	0.1311(8)	-0.0067(3)	0.051(4)
C53	0.1422(3)	0.1716(5)	-0.0765(2)	0.072(2)
C54	0.0876(3)	0.1145(5)	-0.1244(2)	0.082(2)
C55	0.0976(3)	-0.0403(5)	-0.1548(2)	0.087(2)
C56	0.1622(3)	-0.1381(5)	-0.1372(2)	0.089(2)
C57	0.2168(3)	-0.0810(5)	-0.0893(2)	0.069(2)
C52	0.2068(3)	0.0738(5)	-0.0589(2)	0.060(2)

Tab. 8. Atomparameter für 4

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Fe1	0.9624(1)	0.7550(1)	0.6967(1)	0.0331(4)
Fe2	0.7787(1)	0.9953(1)	0.7268(1)	0.0360(4)
Fe3	0.9423(1)	0.9236(1)	0.8500(1)	0.0415(5)
N1	1.0206(4)	0.9079(3)	0.7288(2)	0.036(2)
N2	0.8322(4)	0.8144(3)	0.8023(2)	0.038(3)
C1	1.1490(5)	0.9652(4)	0.6797(3)	0.045(4)
C2	0.7106(5)	0.7501(5)	0.8517(3)	0.050(4)
C3	1.3230(5)	0.8635(5)	0.6907(4)	0.068(5)
C4	0.7980(7)	0.6062(6)	0.8987(3)	0.076(5)
C10	0.8289(5)	0.6637(4)	0.6701(3)	0.044(3)
O10	0.7354(4)	0.6141(4)	0.6533(2)	0.067(3)
C11	1.0556(5)	0.7599(4)	0.5868(3)	0.042(3)
O11	1.1103(4)	0.7654(4)	0.5161(2)	0.066(3)
C12	1.1304(5)	0.5898(4)	0.7303(3)	0.039(3)
O12	1.1784(4)	0.5697(3)	0.8079(2)	0.057(3)
C13	1.2858(7)	0.4327(5)	0.8469(3)	0.075(5)
C14	1.4498(8)	0.4423(7)	0.8603(4)	0.104(7)
C41	1.1401(3)	0.3926(3)	0.6442(2)	0.051(1)
C42	1.2226(3)	0.2956(3)	0.5838(2)	0.063(1)
C43	1.3861(3)	0.2833(3)	0.5506(2)	0.062(1)
C44	1.4672(3)	0.3679(3)	0.5777(2)	0.062(1)
C45	1.3848(3)	0.4649(3)	0.6381(2)	0.052(1)
C40	1.2212(3)	0.4772(3)	0.6713(2)	0.039(1)
C20	0.7356(5)	0.9793(4)	0.6216(3)	0.046(4)
O20	0.6981(4)	0.9820(3)	0.5528(2)	0.066(3)
C21	0.5673(6)	1.0527(4)	0.7714(3)	0.051(4)
O21	0.4318(4)	1.0902(4)	0.8013(3)	0.082(4)
C22	0.7908(5)	1.1713(5)	0.7054(3)	0.050(4)
O22	0.8005(4)	1.2835(3)	0.6939(3)	0.077(4)
C30	1.0977(6)	0.7982(5)	0.9117(3)	0.060(4)
O30	1.1952(6)	0.7241(4)	0.9559(3)	0.097(4)
C31	1.0064(6)	1.0744(5)	0.8589(3)	0.055(4)
O31	1.0413(5)	1.1737(4)	0.8638(3)	0.083(4)
C32	0.7889(6)	0.9743(6)	0.9388(3)	0.062(5)
O32	0.6871(5)	1.0118(5)	0.9943(3)	0.103(5)

bei 90°C ca. 3:7 und bei 110°C ca. 1:10. Sie sind gleichzeitig die Gleichgewichtskonstanten, aus denen sich über die Formel

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

die Isomerisierungsenthalpie ΔH errechnen läßt; sie ergab sich zu 90 ± 20 kJ/mol.

Zersetzung der Alkin-haltigen Cluster 10: a) 20 mg (0.031 mmol) **10b** in 10 ml Hexan wurden in einem offenen Kolben 11 d gerührt. Dann wurde filtriert, i. Vak. zur Trockne eingeeengt und mit Hexan/CH₂Cl₂ (7:3) auf einer Dünnschichtplatte aufgetrennt. Neben Spuren von verschiedenen farbigen Metallcarbonyl-Verbindungen wanderte als farblose, im UV-Licht sichtbare Substanz Furan **13**²²⁾ [1.5 mg (22%)].

b) 20 mg (0.031 mmol) **10b** in 10 ml Hexan wurden in einem offenen 20-ml-Schlenk-Gefäß aus Duran-Glas unter Rühren von außen 3 h mit UV-Licht bestrahlt. Dabei gingen die Metallbestandteile der Verbindung in unlösliche Zersetzungsprodukte über. Diese wurden abfiltriert, und die Lösung wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Trennung auf der Dünnschichtplatte mit Hexan/CH₂Cl₂ (7:3) ergab nacheinander 1 mg (20%) **14** und 1 mg (15%) **15** als farblose, im UV-Licht sichtbare, ölige Substanzen.

c) 100 mg (0.20 mmol) **12** in 100 ml Hexan wurden mit 17 mg (0.20 mmol) N₂Et₂ versetzt und in einer Duran-Glasapparatur im offenen Gefäß 4 h mit UV-Licht bestrahlt. Es wurde filtriert, i. Vak. zur Trockne eingeeengt, in einem Minimum von CH₂Cl₂ aufgenommen und dann mit Ether/Hexan (1:1) an einer Kieselgelsäule (2 × 25 cm) chromatographiert (UV-Kontrolle). Neben Spuren von far-

bigen metallorganischen Komplexen wurden nacheinander 6.5 mg (21%) **14** und 16 mg (42%) **15** eluiert.

Strukturanalysen³⁰⁾: Kristalle von **4**, **9**, **10a** und **10b** wurden durch langsame Verdunstung des Lösungsmittels gewonnen. Tab. 7 gibt die Details zu den kristallographischen Arbeiten. Die mit Mo-K_α-Strahlung erhaltenen Meßdaten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur³¹⁾ unterworfen. Alle Strukturen wurden mit Patterson-Methoden gelöst und anisotrop verfeinert (Ausnahme Phenyl-C-Atome von **4**, **9** und **10a**). Phenyl-Ringe wurden als starre Körper mit einem C—C-Abstand von 139.5 pm behandelt. Alle H-Atome wurden mit fixem C—H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor miteinbezogen (Ausnahme H1 in **9**, das mit fixem Temperaturfaktor frei verfeinert werden konnte). Tab. 8–11 geben die Atomparameter. Abbildungen der Moleküle mit der vollständigen Atomnumerierung wurden deponiert³⁰⁾. Die Strukturdaten von **10a** und **b** sind bereits deponiert³²⁾.

CAS-Registry-Nummern

1: 107556-56-9 / 2: 53203-87-5 / 3: 133551-90-3 / 4: 133551-91-4 / 5: 133551-86-7 / 6a: 133551-87-8 / 6b: 133551-89-0 / 7: 133551-92-5 / 8: 101671-21-0 / 9: 133551-93-6 / 10a: 118682-16-9 / 10b: 133551-94-7 / 10c: 133551-95-8 / 11: 12245-44-2 / 12: 133578-28-6 / 13: 955-83-9 / 14: 769-17-5 / 15: 133551-88-9 / Fe₂(CO)₆(μ-N₂Et₂): 56924-78-8 / HC≡CPh: 536-74-3 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / N₂Et₂: 821-14-7 / p-Tolylisocyanid: 7175-47-5

Tab. 11. Atomparameter für **10b**

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
Fe1	0.7873(1)	0.8830(1)	0.4725(1)	0.0418(4)
Fe2	0.7371(1)	0.7656(1)	0.3734(1)	0.0343(3)
Fe3	0.6973(1)	0.7047(1)	0.2633(1)	0.0421(4)
N1	0.7140(2)	0.9736(4)	0.4089(2)	0.037(2)
N2	0.8062(2)	0.9569(4)	0.3934(2)	0.039(2)
C1	0.6647(3)	1.1266(6)	0.4086(2)	0.054(3)
C2	0.8632(3)	1.0902(6)	0.3739(2)	0.059(3)
C3	0.5828(4)	1.1137(7)	0.4468(3)	0.068(4)
C4	0.9626(3)	1.0530(7)	0.3859(3)	0.074(4)
C10	0.8239(4)	1.0548(7)	0.5148(2)	0.058(3)
O10	0.8480(3)	1.1605(5)	0.5415(2)	0.090(3)
C11	0.7052(4)	0.8208(6)	0.5275(2)	0.057(3)
O11	0.6523(3)	0.7889(6)	0.5612(2)	0.087(3)
C12	0.8873(4)	0.7641(7)	0.4953(2)	0.059(3)
O12	0.9488(3)	0.6893(6)	0.5080(2)	0.093(3)
C20	0.7435(4)	0.6169(6)	0.4272(2)	0.050(3)
O20	0.7435(3)	0.5006(4)	0.4547(2)	0.075(3)
C30	0.7649(4)	0.6790(8)	0.1986(2)	0.064(4)
O30	0.8074(3)	0.6615(7)	0.1573(2)	0.101(3)
C31	0.5907(4)	0.7067(6)	0.2210(2)	0.054(3)
O31	0.5234(3)	0.7081(5)	0.1944(2)	0.079(3)
C32	0.7055(4)	0.9165(7)	0.2693(2)	0.053(3)
O32	0.7062(3)	1.0506(5)	0.2663(2)	0.075(3)
C40	0.6556(3)	0.5063(6)	0.3128(2)	0.045(3)
C41	0.6316(3)	0.6486(5)	0.3432(2)	0.039(3)
C43	0.4876(2)	0.8121(4)	0.3418(2)	0.063(3)
C44	0.3970(2)	0.8333(4)	0.3580(2)	0.081(4)
C45	0.3540(2)	0.7183(4)	0.3920(2)	0.091(5)
C46	0.4017(2)	0.5821(4)	0.4098(2)	0.130(7)
C47	0.4923(2)	0.5609(4)	0.3935(2)	0.100(5)
C42	0.5353(2)	0.6759(4)	0.3596(2)	0.043(3)
C50	0.7511(3)	0.4943(6)	0.3013(2)	0.047(3)
C51	0.8038(3)	0.6257(5)	0.3230(2)	0.039(2)
C53	0.9476(2)	0.7369(4)	0.2801(1)	0.057(3)
C54	1.0430(2)	0.7428(4)	0.2790(1)	0.071(4)
C55	1.0957(2)	0.6425(4)	0.3158(1)	0.073(4)
C56	1.0530(2)	0.5364(4)	0.3537(1)	0.075(4)
C57	0.9576(2)	0.5306(4)	0.3548(1)	0.059(3)
C52	0.9049(2)	0.6309(4)	0.3181(1)	0.042(3)

- Herrn Professor Horst Prinzbach zum 60. Geburtstag gewidmet.
- Vgl. die Buchserie *Organometallics in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg, seit 1988.
- Vgl. G. Lavigne in *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams, Hrsg.), S. 201, VCH, Weinheim 1990.
- H. Vahrenkamp, *Pure Appl. Chem.* **61** (1989) 1777; H. Vahrenkamp, *Pure Appl. Chem.* **63** (1991) 643.
- H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1607.
- T. Albiez, D. Heineke, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1024.
- J. S. Song, S. H. Han, S. T. Nguyen, G. L. Geoffroy, *Organometallics* **9** (1990) 2386.
- W. L. Gladfelter, *Adv. Organomet. Chem.* **24** (1985) 41.
- Vgl. P. Braunstein, D. Nobel, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1927 sowie S. Bhaduri, H. Khwaja, N. Sapre, K. Sharma, A. Basu, P. G. Jones, G. Carpenter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1313.
- E. J. Wucherer, M. Tasi, B. Hansert, A. K. Powell, M. T. Garland, J. F. Halet, J. Y. Saillard, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3564.
- D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **381** (1990) 97.
- G. D. Williams, R. R. Whittle, G. L. Geoffroy, A. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1987) 3936.
- R. Ohme, E. Schmitz, P. Dolge, *Chem. Ber.* **99** (1966) 2104.
- G. D. Lander, *J. Chem. Soc.* **83** (1903) 320.
- Bezügl. der analogen NPh-Verbindung vgl. M. I. Bruce, M. G. Humphrey, O. Shawkataly, M. Snow, E. R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 199.
- R. Aumann, H. Heinen, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2289.
- W. Hübel in *Organic Syntheses via Metal Carbonyls* (J. Wender, P. Pino, Hrsg.), S. 326, Interscience, New York 1968; R. B. King, M. N. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* **60** (1973) C57.
- M. Valle, G. Cetini, O. Gambino, E. Sappa, *Atti Acad. Sci. Torino Cl. Sci. Fis. Mat.* **103** (1969) 913.
- Vgl. *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Band Fe, C3, S. 24, Springer, Berlin 1980; vgl. W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 4, S. 548, Pergamon, Oxford 1982.
- R. Case, E. R. H. Jones, N. V. Schwarz, M. C. Whiting, *Proc. Chem. Soc. London* **1962**, 256; L. J. Todd, J. P. Hickey, J. R. Wilkinson, J. C. Hoffmann, K. Folting, *J. Organomet. Chem.* **112** (1976) 167.

- ²¹ D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 126.
- ²² S. Skraup, S. Guggenheimer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58** (1925) 2488; zum Massenspektrum siehe The National Institute of Health Library of Mass Spectra; 1, Entry No. 15948.
- ²³ Vgl. *Beilstein, Handbook of Organic Chemistry*, 5. Erg.-Werk, Bd. 20, Teile 5 und 6, Bd. 23, Springer, Heidelberg 1989, 1990.
- ²⁴ Vgl. M. Tisler, B. Stanovnik in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* (A. R. Katritzky, C. W. Rees, Hrsg.), Bd. 3, S. 1, Pergamon, Oxford 1984; vgl. R. J. Sundberg, *ibid.*, Bd. 4, S. 248.
- ²⁵ U. Schubert in *Transition Metal Carbene Complexes*, S. 73, VCH, Weinheim 1983.
- ²⁶ K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **327** (1987) 379.
- ²⁷ E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **83** (1983) 203.
- ²⁸ Vgl. P. E. Riley, R. E. Davis, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **31** (1975) 2928; G. Detlaff, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **108** (1976) 213.
- ²⁹ W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- ³⁰ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55109, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³¹ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.
- ³² M. Tasi, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **101** (1989) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 318.

[50/91]