

SYNTHESE UND REAKTIVITÄT TERNÄRER CLUSTER: THERMISCH AUSGELÖSTE ADDITION VON ALKINEN AN $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$

KONRAD KNOLL, GOTTFRIED HUTTNER*, THOMAS FÄSSLER und LASZLO ZSOLNAI

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

(Eingegangen den 10. November 1986)

Summary

The $\mu_3\text{-RP}$ -bridged clusters $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) react with terminal alkynes $\text{R}'\text{CCH}$ to give the adducts $(\text{RPCHCR}')\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**2**). The adducts **2** contain the C_2 entity of the alkyne inserted into a PFe edge of the starting cluster **1**. The dependence of the relative reaction rates upon the nature of R and R' groups, is investigated in detail. A mechanism for the formation of **2** from **1** is proposed, involving the opening of **1** at an iron edge as an essential step. The structure of the adducts **2** has been determined for two examples, by X-ray diffraction analyses. It indicates the existence of a bent cyclopentadiene-like five-membered cycle $\text{RPCHCR}'\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_4$, which is coordinated "side-on" to an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ group via its heterobutadiene fragment PCCFe.

Zusammenfassung

Die $\mu_3\text{-RP}$ -verbrückten Cluster $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) reagieren mit terminalen Alkinen $\text{R}'\text{CCH}$ zu den Addukten $(\text{RPCHCR}')\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**2**). In den Addukten **2** ist die C_2 -Einheit des Alkins in eine der PFe-Kanten des Ausgangsclusters **1** eingeschoben. Die Abhängigkeit der relativen Reaktionsgeschwindigkeit von der Art der Reste R und R' wird im Detail untersucht. Für die Bildung von **2** aus **1** wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der die Öffnung von **1** an einer Eisen-Eisen-Kante als wesentlichen Schritt enthält. Die Struktur der Addukte **2** wird an zwei Beispielen durch Röntgenstrukturanalyse belegt. Sie entspricht dem Vorliegen eines abgewinkelten cyclopentadienanalogen fünfgliedrigen Rings $\text{RPCHCR}'\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_4$, der über seinem Heterobutadien-Fragment PCCFe an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe side-on-koordiniert ist.

Einleitung

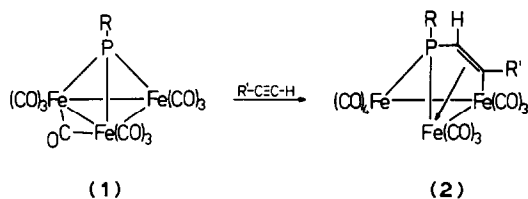
$\mu_3\text{-RP}$ -verbrückte Übergangsmetall-Carbonylcluster [1] eignen sich in besonderer Weise für eine systematische Analyse der Reaktivität oligometallischer Käfig-

verbindungen: Der Hauptgruppenbrückenligand hält die Metalle auch dann in einem Molekül zusammen, wenn im Verlauf einer Reaktion Metall–Metall-Bindungen brechen. So liess sich etwa an RP-verbrückten Molekülen erstmals zeigen, dass Substitutionsreaktionen an Clustern als Additions-Eliminierungs-Sequenzen unter intermediärer Öffnung von Metall–Metall-Bindungen ablaufen können [1–5]. Ergebnisse dieser Art bauen darauf auf, dass die RP-Gruppe selbst bei solchen Umsetzungen kein Reaktionszentrum ist, sondern nur den Zweck erfüllt, die Clusterbausteine zusammenzuhalten. Für Reaktionen solcher Cluster mit Alkinen trifft dies nicht zu: Alkine insertieren in das Clustergerüst und bauen Bindungsbeziehungen mit den Metallzentren ebenso wie mit dem Hauptgruppenzentrum auf [1,6–11]. Wir berichten hier über die thermisch initiierte Einschiebung terminaler Alkine in eine P–Fe-Bindung von $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (1).

Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Terminale Alkine reagieren mit dem tetraedrischen Cluster 1 [5,12] bei Temperaturen zwischen 25 und 40 °C zu den Addukten 2 [6].

In 2 findet sich die C_2 -Einheit der Alkine in eine der PFe-Bindungen der Edukte 1 eingeschoben. Eine der Eisen–Eisen-Bindungen des Edukts ist in 2 geöffnet. Das dadurch entstehende Elektronendefizit wird durch π -Wechselwirkung einer



	2a	2b	2c	2d	2e	2f
R			4-CH ₃ OC ₆ H ₄			
R'	H	Ph	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	CMe ₂ OH

	2g	2h	2i	2j	2k	2l
R			C ₆ H ₅			
R'	H	Ph	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	t-C ₄ H ₉	

	2m	2n	2o
R	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇
R'	Ph	Ph	Ph

$\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe mit der C_2 -Einheit ausgeglichen. Die Insertion erfolgt streng regioselektiv: Stets bindet das Alkin mit seinem CH-Ende am Phosphor, die Substituenten R' finden sich am eisenständigen Kohlenstoff. Im Einklang mit der hier beobachteten Selektivität reagieren disubstituierte Acetylene $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}''$ bei thermischer Aktivierung nicht mit **1**.

Die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten der Umwandlung **1** \rightarrow **2** hängen in charakteristischer Weise sowohl von den Eigenschaften der Reste R als auch R' ab. In beiden Reihen homologer Verbindungen **2a–2f** ($\text{R} = p\text{-An(isyl)}$) und **2g–2l** ($\text{R} = \text{Ph}$) hängt die Bildungsgeschwindigkeit von **2** in qualitativ gleicher Weise von der Art von R' ab. Am schnellsten verläuft die Reaktion mit Acetylen; nur wenig langsamer reagiert Phenylacetylen; propyl- und butyl-substituierte Acetylene reagieren dem gegenüber deutlich langsamer. Am langsamsten reagiert *t*-Butylacetylen; die Alkine vom Typ $\text{HC}\equiv\text{CCR}_2\text{OH}$ (**2f**, **2l**) setzen sich etwas schneller um als ${}^t\text{BuC}\equiv\text{CH}$, jedoch deutlich langsamer als die anderen untersuchten Alkine.

Die phosphorständigen Reste R haben einen noch deutlicheren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Bildung von **2**. Einer Reihenfolge abnehmender Reaktionsgeschwindigkeit entsprechen die Reste R in der Abfolge $\text{Me} > \text{Ph} > \text{Et} > p\text{-An} > {}^i\text{Pr}$. Nicht zur Reaktion zu bringen sind die Verbindungen **1** für die Reste $\text{R} = {}^t\text{Bu}$, Mes(ityl) und NEt_2 . Die qualitative Beurteilung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit erfolgte dabei sowohl anhand der IR-spektroskopischen Analyse des Umsatzes bei individuellen präparativen Ansätzen als auch durch Farbvergleich (**1** braun-grünbraun, **2** karminrot) mehrerer unter gleichen Reaktionsbedingungen parallel durchgeführter Ansätze.

Die Beobachtungsreihen lassen erkennen, dass sowohl für den Einfluss von R' als auch insbesondere den von R sterische Faktoren einen deutlichen Anteil haben. Für den Einfluss von R wird dies vor allem auch dadurch belegt, dass **1** bei $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ oder Mes mit Alkinen überhaupt nicht zur Reaktion zu bringen ist: Während die Komplexe **2a–2o** bei Temperaturen zwischen 25 und 40 °C entstehen, reagieren die sperrig substituierten Cluster **1** auch in siedendem Toluol noch nicht. Bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten wird ausschliesslich Zersetzung beobachtet.

Dass sterische Faktoren nicht allein bestimmend sind, zeigt neben der angegebenen Reaktivitätsreihenfolge vor allem die Beobachtung, dass mit $\text{R} = \text{NEt}_2$ keine Reaktion eintritt. Elektronenliefernde Substituenten R erniedrigen offenbar die Tendenz zur Bildung von **2**; zu dieser Aussage passt auch die Beobachtung, dass die Bildung von **2** aus **1** für $\text{R} = p\text{-An}$ durchweg jeweils deutlich langsamer verläuft als für $\text{R} = \text{Ph}$ (s.o.).

Die präparativ erreichbaren Ausbeuten an **2** gehen der relativen Reaktionsgeschwindigkeit ungefähr parallel; bei langsamer Reaktionsgeschwindigkeit führen die notwendig langen Reaktionszeiten bzw. höheren Temperaturen zu verstärkter Zersetzung.

Carbonylsubstitutionsderivate von **1**, **3**, reagieren wie die Stammverbindungen zu den Addukten **4**.

Die für **3** und **4** angegebenen Formelbilder entsprechen bezüglich der Stellung des Liganden L den Festkörperstrukturen von $(\mu_3\text{-PhP})\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{P}(\text{OMe})_3)$ [5] bzw. **4b** (s.u.). Für die Verbindungen **4b** deutet schon das $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum auf das Vorliegen mehrerer isomerer Formen in Lösung hin: die kürzestwellige Bande, die nach den Erfahrungen an solchen Systemen (vgl. Tab. 1) bei Vorliegen nur eines

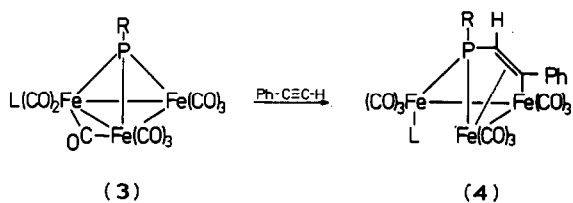
(Fortsetzung s.S. 260)

TABELLE 1
 SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN 2 UND 4 (NMR: δ (ppm), J (Hz); IR: ν (cm^{-1}))^d

Verb.	¹ H-NMR ^a	³¹ P-NMR ^b	IR- ν (CO)-Strettschwingungen ^c
2a	3.82 (S, 3H); 5.81 (DD, 1H, J (PH) 14.9, J (HH) 7.7); 6.89 (DD, 2H, J (PH) 1.9, J (HH) 8.7); 7.37 (DD, 2H, J (PH) 11.4, J (HH) 8.7); 8.87(DD, 1H, J (PH) 54.7, J (HH) 7.7)	-4.2	2091m, 2048vs, 2023vs, 2017s, 2011sh, 1994m, 1980w, 1969vw, 1964sh
2b	3.82 (S, 3H); 5.97 (D, 1H, J 13.2); 6.90(DD, 2H, J (PH) 1.9, J (HH) 8.7); 7.10-7.32 (M, 5H), 7.38 (DD, 2H, J (PH) 11.4, J (HH) 8.7)	-20.6	2088m, 2048vs, 2026sh, 2023vs, 2014s, 2009sh, 1993m, 1979w, 1966vw, 1957vw
2c	1.16(3H, T, J (HH) 7.1); 1.5-2.3 (M, 2H), 2.8-3.4 (M, 2H); 3.81 (S, 3H); 5.53(D, 1H, J (PH) 13.5); 6.83 (DD, 2H, J (PH) 1.9, J (HH) 8.7); 7.36 (DD, 2H, J (PH) 11.6, J (HH) 8.7)		2087m, 2044vs, 2025vw, 2021vs, 2012s, 2007m, 1989m, 1976w, 1962vw, 1958vw
2d	1.12 (T, 3H, J (HH) 6.4); 1.4-1.7 (M, 2H); 1.7-2.5(M, 2H); 2.7-3.6 (M, 2H); 3.83 (S, 3H); 5.55 (D, 2H, J (PH) 13.5), 6.90 (DD, 2H, J (PH) 1.9, J (HH) 8.7); 7.39 (DD, 2H, J (PH) 11.4, J (HH) 8.7)	-17.0	2087m, 2044vs, 2028vw, 2021vs, 2012vs, 2007m, 1089m, 1977w, 1962vw, 1058vw
2e	1.51 (S, 9H); 3.84 (S, 3H); 5.62 (D, 1H, J (PH) 13.2); 6.91 (DD, 2H, J (PH) 1.9, J (HH) 8.7); 7.43 (DD, 2H, J (PH) 11.4, J (HH) 8.7)	-26.1	2087m, 2042vs, 2026vw, 2019vs, 2011s, 2005m, 1976w, 1958vw, 1955vw
2f	3.83 (S, 3H); 5.52 (D, 1H, J (PH) 12.4); 6.89 (DD, 2H, J (PH) 1.9, J (HH) 8.7); 7.39(DD, 2H, J (PH) 11.4, J (HH) 8.7)		2087m, 2045vs, 2025w, 2021vs, 2011vs, 2017m, 1989w, 1977m, 1968vw, 1956vw
2g	5.86 (DD, 1H, J (PH) 14.8, J (HH) 7.4); 6.83-7.63 (M, 5H), 8.87 (DD, 1H, J (PH) 54.2, J (HH) 7.4)		2091m, 2048vs, 2025vs, 2016s, 2012sh, 1994m, 1980w, 1969vw, 1964sh
2h	5.99(D, 1H, J (PH) 13); 7.34-7.73(M, 10H)		2089m, 2050vs, 2028sh, 2024vs, 2016s, 2011sh, 1995m, 1980w, 1969vw, 1959vw

2i	1.17(T, 3H, J(HH) 7.4), 1.6–2.5(M, 2H); 2.7–3.6(M, 2H), 5.58 (D, 1H, J(PH) 13.5); 7.38–7.54 (M, 5H)	–16.7	2090m, 2046vs, 2028sh, 2024vs, 2015s, 2010m, 1992m, 1979w, 1965vw, 1960vw
2j	1.12 (T, 3H, J(HH) 6.4; 1.4–1.7 (M, 2H), 1.7–2.5 (M, 2H); 2.7–3.6 (M, 2H); 5.55(D, 1H, J(PH) 13.5); 7.38–7.54 (M, 5H)		2090m, 2046vs, 2028sh, 2024vs, 2015s, 2010m, 1991m, 1979w, 1965vw, 1961vw
2k	1.51 (S, 9H); 5.64 (D, 1H, J(PH) 12.4); 7.40–7.51 (M, 5H)		2089m, 2045vs, 2028vw, 2022vs, 2014s, 2008m, 1988m, 1979w, 1960w, 1958vw
2l	2.67 (S, 1H); 5.63 (D, 1H, J(PH) 13.5); 7.13–7.69 (M, 12H); 8.19–8.29 (M, 1H)	–20.1	2088m, 2045vs, 2029w, 2022vs, 2017s, 2010sh, 2099vw, 2093w, 2080w, 2067vw, 2053w
2m	1.74 (D, 3H, J(PH) 11.1), 5.57 (D, 1H, J(PH) 14.0); 7.19–7.66 (M, 5H)	–29.5	2091m, 2050s, 2045sh, 2031w, 2021vs, 2018sh, 2009w, 1992m, 1978w, 1967vw, 1960vw
2n	1.32 (DT, 3H, J(PH) 21.4, J(HH) 7.1); 1.88 (M, 2H); 5.61 (D, 1H, J(PH) 13.7); 7.32–7.62 (M, 5H)		2089m, 2047s, 2044sh, 2030w, 2018vs, 2015sh, 2004sh, 1989m, 1976w, 1967vw, 1959vw
2o	1.14 (DD, 3H, J(PH) 8.2, J(HH) 7.0; 1.35 (DD, 3H, J(PH) 4.2, J(HH) 6.9); 2.02 (M, 1H); 5.55 (D, 1H, J(PH) 13.7); 7.20–7.62(M, 5H)	–16.7	2089m, 2047s, 2041w, 2030m, 2018vs, 2015sh, 2006w, 1989m, 1976m, 1969vw, 1959vw
4a	1.62(S, 9H); 5.94(D, 1H, J(PH) 11.4); 7.30–7.66(M, 10H)	–12.4	2066sh, 2061m, 2036vs, 2033sh, 2024sh, 2009vs, 2002sh, 1992sh, 1985m, 2071sh, 2067m, 2055w, 2044sh, 2041vw, 2039sh
4b	–23 °C; 3.39 (D, 2, 5H, J(PH) 11.6); 3.75 (D, 6, 5H, J(PH) 11.4); 5.96 (D, 0.72H, J(PH) 12.7); 6.06 (DD, 0.28H), J ₁ (PH) 12.7, J ₂ (PH) 1.3; 7.02–7.70 (M, 10H). +65 °C: 3.59(D, 9H, J(PH) 11.7) 5.94 (D, 1H, J(PH) 12.7); 7.24, 7.77(M, 10H) Koaleszenztemperatur +39 °C	–6.0(D) 162.8(D) J(PP) 116.3Hz	2067w, 2063m, 2035m, 2026s, 2009vs, 1994s, 1985m, 1963w, 1948w

^a CDCl₃, 25 °C, wenn nicht anders vermerkt. ^b Toluol, 0 °C. ^c n-Pentan. ^d Die Zuordnung der ¹H-NMR-Daten erfolgt anhand der Spektren von **2h** und **4b**, für die Strukturanalysen vorliegen (s.v.). Die Kopplungskonstanten belegen, dass für **2a** das Signal bei 5.81 ppm der phosphorständigen CH-Gruppe zukommt. Die eisenständige CH-Gruppe zeigt ihre Resonanz bei 8.87 ppm. Die Kopplung ³J(PH) ist mit 55 Hz erheblich grösser als die ²J(PH)-Kopplung (15 Hz) [14].



(3a, 4a : R = Ph L = ^tBuNC ;

3b, 4b : R = Ph L = P(OMe)₃)

Isomeren schmal und scharf sein sollte, zeigt eine deutliche Aufspaltung (Tab. 1). Deutlicher wird das Vorliegen zweier isomerer Formen 3b aus dem ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1). Bei tiefen Temperaturen beobachtet man getrennte Signalmuster für den TMP-Liganden und den "Alkin"-Wasserstoff, die sich zwei isomeren Formen von 4b zuordnen lassen; bei höheren Temperaturen tritt Koaleszenz ein. Für 4a liegt das Gleichgewicht zwischen den möglichen isomeren Formen im wesentlichen auf der Seite, welche dem Formelbild den 4 entspricht.

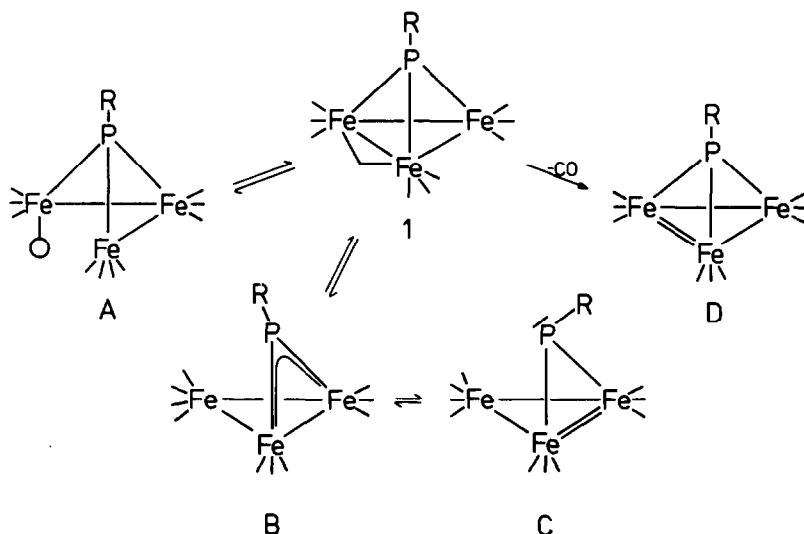
Die Lage der Phosphorresonanzsignale von Komplexen des Typs 1 (bzw. 3) ist für diesen Clustertyp charakteristisch: μ_3 -RP-verbrückte Cluster zeigen mit zunehmender Anzahl von Metall-Metall-Bindungen zunehmend paramagnetische ³¹P-NMR-Verschiebungen. Die geschlossenen Cluster 1 (bzw. 3) haben eine Phosphorresonanz um 480 ppm [12,5]. R₂P-verbrückte Komplexe haben dem gegenüber diamagnetisch verschobene Signale. Auch hier beobachtet man, dass Verbindungen, bei denen eine R₂P-Gruppe eine Metall-Metall-Bindung überbrückt, stärker paramagnetisch verschobene Signale aufweisen, als solche, bei denen die R₂P-Gruppe zwei nicht in direkter Wechselwirkung stehende Metalle miteinander verbindet [3,13]. Der phosphororganische Ligand in 2 (bzw. in 4) kann als R₂P-Gruppe angesehen werden, welche zwei nicht direkt miteinander verknüpfte Eisenzentren miteinander verbindet. Dieser Vorstellung entsprechen die ³¹P-NMR-Signale der Verbindungen 2 (bzw. 4), die um -15 ppm (Tab. 1) gefunden werden.

Reaktionsablauf

Obwohl die Bildung von 2 aus 1 bzw. 4 aus 3 im Ergebnis der Insertion eines Alkins in eine PFe-Bindung entspricht, erscheint es uns unwahrscheinlich, dass die Insertion selbst der einleitende Reaktionsschritt ist. Betrachtungen an Strukturmodellen von 1 bzw. 3 ebenso wie kinetische Untersuchungen [4,15] machen eine Synchronreaktion zwischen den geschlossen tetraedrischen Clustern 1 bzw. 3 und selbst einem sterisch wenig anspruchsvollen Substrat unwahrscheinlich. Geschlossene Cluster sind sterisch sehr gut abgeschirmte Systeme; für die Wechselwirkung mit einem Substrat muss sowohl elektronisch als auch sterisch "Platz" geschaffen werden. Naheliegende Alternativen für die Aktivierung von 1 zeigt Schema 1.

Das Intermediat D scheidet für die Erklärung der Bildung von 2 aus 1 aus mehreren Gründen aus:

(i) Bei der Bildung von 2 werden unter den angewendeten Bedingungen keine Decarbonylierungsprodukte beobachtet.



SCHEMA 1. Alternativen für die Aktivierung von 1.

(ii) Das Intermediat **D** wäre zwar elektronisch ungesättigt, aber sterisch annähernd ebenso gut abgeschirmt wie 1.

Eine auf den ersten Blick plausible Alternative stellen die an einer Phosphor-Eisen-Kante geöffneten potentiellen Intermediate **B** bzw. **C** dar. **B** und **C** sind Valenztautomere; die Möglichkeit der Umwandlung von **B** in **C** ist durch die Beobachtung solcher Vorgänge an Stibiniden-Komplexen belegt [16]. **B** ist ein am Phosphor koordinativ ungesättigtes Intermediat, das als Lewis-Säure im Prinzip mit Alkinen reagieren können sollte. Gegen die Zwischenstufe **B** spricht aber: Bisher ist keine Reaktion eines Komplexes vom Typ $(\text{L}_n\text{M})_2\text{XR}$ ($\text{L}_n\text{M} = 16 e^-$ -Fragment, $\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) [17] mit Alkinen bekannt geworden.

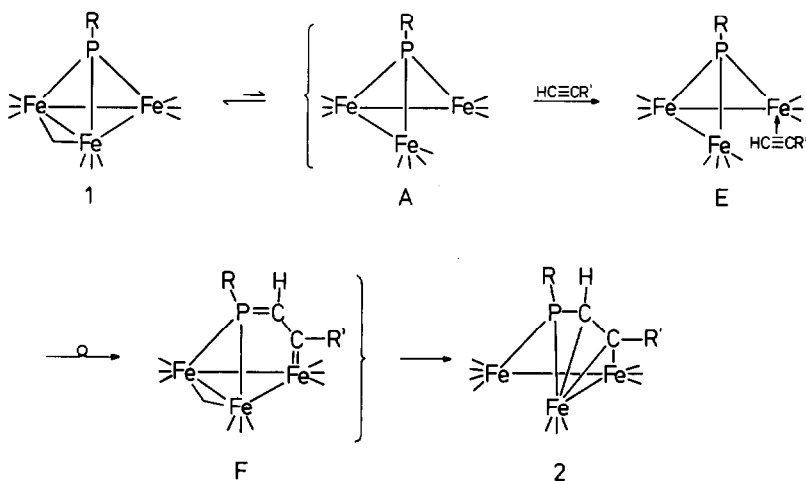
In der zu **B** valenztautomeren Form **C** hat der Phosphor Lewis-basische Eigenschaften.

Weder ist aber ein Beispiel dafür bekannt, noch aber halten wir es a priori für wahrscheinlich, dass die Nucleophilie dieses Phosphors für seinen primären Angriff auf die hier eingesetzten Alkine ausreichte. Für Reaktionen mit RP-verbrückten Clustern mit Lewis-Säuren wäre **C** dagegen eine akzeptable Zwischenstufe [18].

Die Form **C** ist im Metalldreieck ungesättigt. Ein Angriff auf die formale Doppelbindung ist wie bei **D** unwahrscheinlich.

Während die hypothetischen Intermediate **B** und **C** vom Bau der Produkte 2 oder 4 her attraktiv sind – das Alkin findet sich ja in eine Phosphor-Eisen-Kante eingeschoben – scheiden sie aus den genannten Gründen und aufgrund der anderweitig erbrachten Evidenz für die Zwischenstufe **A** aus:

Kinetische Untersuchungen belegen, dass RP-verbrückte trimetallische Cluster im valenztautomeren Gleichgewicht mit ihren koordinativ ungesättigten kantengeöffneten Tautomeren, entsprechend **A**, vorliegen [2,4]. Präparative Untersuchungen zeigen, dass die Verbindungen 1 und ihre Substitutionsderivate wie 3 Zweielektronenliganden unter Bildung stabiler Addukte in die Koordinationslücke aufnehmen [5]. Sie zeigen weiter, dass Substitutionsreaktionen an diesen Clustern



SCHEMA 2. Hypothetisches Reaktionsschema.

stets als Additions-Eliminierungs-Sequenzen ablaufen [5]. A ist damit das wahrscheinlichste Intermediat auch für die Reaktion von 1 mit Alkinen. Das an einem Eisenzentrum ungesättigte Intermediat A könnte das Alkin zunächst als side-on-koordinierten 2-Elektronen-Liganden aufnehmen (E, Schema 2).

Auf welche Weise sich E in die Cluster 2 umwandelt, ist aus den Experimenten nicht ersichtlich. Eine Synchronreaktion ist denkbar; als potentielle Energiemulde auf dem Reaktionsweg lässt sich jedoch F postulieren. Die in ihm formulierte Phosphaalken-Gruppierung $RP=CHR'$ ist als Baustein von Clustern nachgewiesen [19]; die Bindung zwischen Eisen und "Alkin" entspricht der eines Carben-Komplexes, einer vielfältig belegten Struktureinheit [20] (Diese Beschreibung der Bindungsverhältnisse in F lässt sich auf die Beschreibung der Bindung in 2 analog übertragen; Strukturanalysen von 2 und seinen Derivaten (s.u.) stützen diese Formulierung.). Umwandlung der Brückencarbonyleinheit in eine terminale Carbonylgruppe ergibt bei entsprechender Reorganisation der Bindungsverhältnisse als valenztautomere Form von F 2. Die beobachtete Regioselektivität bei der Bildung von 2 steht mit dem vorgeschlagenen Reaktionsablauf nicht im Widerspruch: Das Phosphorzentrum im Intermediat A ist sterisch stärker fixiert und abgeschirmt als die unterkoordinierte $Fe(CO)_3$ -Gruppe. Im Intermediat F entsteht der höhersubstituierte Carbenkomplex, der nach den Erfahrungen [20] stabiler sein sollte.

Der beobachtete Einfluss von R auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat zwei Komponenten (s.u.). Die sterische Komponente ist nach dem Vorgesagten evident. Die elektronische Komponente – elektronenliefernde Reste R verlangsamen die Reaktion (s.o.) – kann im Rahmen von Schema 2 darauf zurückgeführt werden, dass das koordinativ ungesättigte Intermediat A umso weniger reaktiv wird, je mehr Elektronendichte vom Brückenphosphor abgegeben werden kann. Die Umwandlung von 1 in A sollte dagegen durch den gleichen Effekt begünstigt werden. Die hier gegebene Interpretation stimmt mit der durch kinetische Messungen [21] belegten Beobachtungen überein, dass Reaktionen, bei denen A mit Zweielektronen-Liganden L unter Bildung stabiler Addukte $(\mu_3-RP)Fe_3(CO)_{10}L$ abgefangen wird [5],

umso langsamer verlaufen, je stärker elektronenschiebend der phosphorständige Rest R ist.

Strukturen

Für **2b** [6] und **4b** wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt [22,23]. Beide Verbindungen besitzen analoge Gerüststrukturen. Fig. 1 gibt eine Ansicht des Baus von **2b**. **4b** hat auch bezüglich der Rotationsstellung einzelner Gruppen den gleichen Bau; in ihm ist die Carbonylgruppe 21 an Fe(2) durch einen P(OMe)₃-Liganden ersetzt.

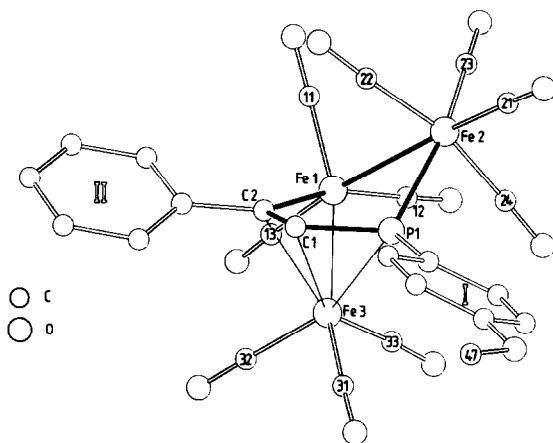


Fig. 1. Struktur von **2b** im Kristall.

TABELLE 2

GEOMETRISCHE DATEN [22,23] VON **2b** UND **4b**^a

Abstand	2b	4b
Fe(1)–C(2)	200.5(6)	198.7(8)
C(2)–C(1)	138(1)	140(1)
C(1)–P(1)	175.8(7)	174.4(8)
Fe(3)–P(1)	224.0(3)	222.5(3)
Fe(3)–C(1)	211.0(7)	211.1(7)
Fe(3)–C(2)	216.7(7)	211.0(7)
Fe(3)–Fe(1)	261.1(2)	260.0(3)
Fe(2)–Fe(1)	283.3(3)	281.9(3)
Fe(2)–P(1)	224.5(3)	221.9(3)
Fe(2)–P(P(OMe) ₃)		215.5(3)

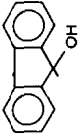
Abweichungen von Ebene Fe(1), C(2), C(1), P(1) (ppm):

2b: Fe(1) –1; C(2) 2; C(1) –2; P(1) 1; C_{Ph(I)} –3; Fe(3) +177; Fe(2) –151

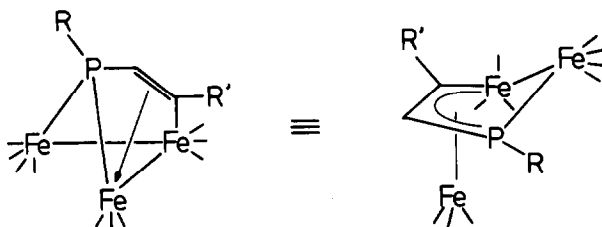
4b: Fe(1) –2; C(2) 4; C(1) –5; P(1) 2; C_{Ph(I)} 25; C_{Ph(II)} 7; Fe(3) 176; Fe(2) –147

^a **4b** hat die gleiche Geometrie wie **2b**; die CO-Gruppe 21 ist durch den P(OMe)₃-Liganden ersetzt. Statt der phosphorständigen Anisylgruppe von **2b** hat **4b** eine Phenylgruppe.

TABELLE 3
SYNTHESE DER VERBINDUNGEN 2 UND 4

Nr.	Cluster		Acetylen R'C≡CH		Reaktionsbedingungen		Chromatographie (Eluens n-Pentan/CH ₂ Cl ₂)		Produkte	
	R	Einwaage mg (mmol)	R'	Menge (ml)	Temperatur (°C)	Zeit (h)			Nr.	Ausbeute mg (%)
1	An	440 (0.75)	H	^a	40	2	5/1		2a	250 (55)
1	An	440 (0.75)	Ph	0.5	40	2	5/1		2b	370 (71)
1	An	440 (0.75)	ⁿ Pr	0.5	40	3	5/1		2c	330 (67)
1	An	440 (0.75)	ⁿ Bu	0.5	40	3	4/1		2d	320 (64)
1	An	440 (0.75)	^t Bu	0.5	40	7	5/1		2e	290 (58)
1	An	440 (0.75)	CMe ₂ OH	0.5	40	5	5/1		2f	210 (41)
1	Ph	417 (0.75)	H	^a	40	1.75	5/1		2g	220 (51)
1	Ph	417 (0.75)	Ph	0.5	25	1.5	5/1		2h	335 (68)
1	Ph	417 (0.75)	ⁿ Pr	0.5	25	2.5	5/1		2i	295 (63)
1	Ph	417 (0.75)	ⁿ Bu	0.5	25	2.5	5/1		2j	290 (60)
1	Ph	417 (0.75)	^t Bu	0.5	25	6	5/1		2k	240 (51)
1	Ph	278 (0.5)		0.5	25	6	0/1		2l	60 (16)
1	Me	247 (0.5)	Ph	0.37	25	1	5/1		2m	260 (87)
1	Et	254 (0.5)	Ph	0.37	40	1	8/1		2n	250 (83)
1	ⁱ Pr	261 (0.5)	Ph	0.37	40	3	5/1		2o	140 (46)
3a	Ph	122 (0.2)	Ph	0.2	25	3	5/1		4a	95 (65)
3b	Ph	326 (0.5)	Ph	0.37	25	3	3/1		4b	310 (82)

^a Kontinuierlich durchgeleiteter Gasstrom (3 Blasen/s).



SCHEMA 3. Verschiedene Schreibweisen für 2.

Die Strukturdaten (Tab. 2, Fig. 1) legen die Beschreibung dieser Komplexe als side-on-koodinierte Heterobutadien-Derivative im Sinne von Lit. Zit. 6 (Schema 3) nahe.

Die Abstände innerhalb des cyclobutadienanalogen Teils sind, wie erwartet, jeweils deutlich kürzer als Einfachbindungen und zugleich deutlich länger als Doppelbindungen (Tab. 2). Die vier Atome des cyclobutadienhomologen Fragments liegen in einer Ebene (Tab. 2). Das *ipso*-Kohlenstoffatom des an C(2)-gebundenen Phenylrestes liegt für beide Verbindungen, **2b** und **4b**, ebenfalls innerhalb weniger Picometer in dieser Ebene. Das *ipso*-Kohlenstoffatom des phosphorständigen Phenylrings weicht um 14 (**2b**) bzw. 25 (**4b**) pm von der coplanaren Stellung ab; es ist, wie dies auch für Butadiensysteme üblich ist, in Richtung des π -koodinierten Metalls verschoben. Somit belegen die aufgeführten Strukturdaten ebenso wie Reaktionen von **2** [5,9] die heuristische Nützlichkeit einer Vorstellung, bei der Clusterfragmente als Hetero- π -Liganden gesehen werden [6,9–12,25–27].

Experimenteller Teil

Methoden und Instrumente entsprechen denen, die in Lit. Zit. 10 angegeben sind. Die Verbindungen **1** wurden entsprechend Lit. Zit. 5 und 12 dargestellt.

Darstellung von 2

Die Verbindungen **1** (Tab. 3) werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Zu den dunkelbraunen Lösungen von **1** gibt man die in Tab. 3 aufgeführten Mengen Alkin. (Für die Darstellung von **2a** wird ein schwacher $\text{HC}\equiv\text{CH}$ -Gasstrom kontinuierlich durch die Lösung geleitet.) Man lässt bei den angegebenen Temperaturen (Tab. 3) stehen (Zeitangabe Tab. 3). Den Fortgang der Reaktion erkennt man bei Übung sehr gut am Farbwechsel (die Produkte sind rot), sonst am $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum. Nach Abziehen des Lösungsmittels (-10°C) verbleibt ein öliger Rückstand. Der Rückstand wird in 1 bis höchstens 2 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, die rote Lösung wird mit 10–20 ml n-Pentan versetzt. Eine dabei auftretende Trübung stört nicht. Man gibt auf eine mit Kieselgel/n-Pentan gefüllte Säule (2×40 cm) und chromatographiert bei -20°C . Als Eluens wird n-Pentan/ CH_2Cl_2 in den in Tab. 3 angegebenen Mischungsverhältnissen verwendet. (Nicht umgesetztes Edukt **1** wird dabei vor **2** eluiert; am Säulenkopf bleiben braune nichteluierbare Rückstände zurück). Von der roten Fraktion, die **2** enthält, wird das Lösungsmittel bei -10°C abgezogen; es verbleibt ein rotes Öl, das in 20–30 ml n-Pentan aufgenommen wird. Aus diesen Lösungen fallen innerhalb 24 h bei -30°C die kristalline Verbindung **2**

TABELLE 4
CHARAKTERISIERUNG DER SYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analyse (gef. (ber.) (%))					Schmp. (°C)
			C	H	N	Fe	P	
2a	C ₁₉ H ₉ Fe ₃ O ₁₁ P	611.79	36.94 (37.30)	1.29 (1.48)		27.83 (27.38)	5.12 (5.06)	135 (Zers.)
2b	C ₂₅ H ₁₃ Fe ₃ O ₁₁ P	687.89	43.52 (43.65)	1.74 (1.91)			5.01 (4.50)	124 (Zers.)
2c	C ₂₂ H ₁₅ Fe ₃ O ₁₁ P	653.87	40.61 (40.41)	2.25 (2.31)		25.82 (25.62)	4.50 (4.74)	125 (Zers.)
2d	C ₂₃ H ₁₇ Fe ₃ O ₁₁ P	667.90	41.71 (41.36)	2.35 (2.57)		25.68 (25.08)	4.31 (4.64)	128 (Zers.)
2e	C ₂₃ H ₁₇ Fe ₃ O ₁₁ P	667.90	41.73 (41.36)	2.57 (2.57)		25.47 (25.08)	4.20 (4.64)	130–140 (Zers.)
2f	C ₂₂ H ₁₅ Fe ₃ O ₁₂ P	669.87	39.74 (39.45)	2.05 (2.26)		25.52 (25.01)	4.70 (4.62)	100 (langs. Zers.)
2g	C ₁₈ H ₇ Fe ₃ O ₁₀ P	581.77	37.30 (37.16)	1.00 (1.21)		28.30 (28.80)	6.02 (5.32)	128 (Zers.)
2h	C ₂₄ H ₁₁ Fe ₃ O ₁₀ P	657.86	43.85 (43.82)	1.40 (1.69)		25.92 (25.47)	4.78 (4.71)	128 (Zers.)
2i	C ₂₁ H ₁₃ O ₁₀ Fe ₃ P	623.721	40.38 (40.44)	1.94 (2.10)		27.17 (26.86)	5.35 (4.96)	117 (Zers.)
2j	C ₂₂ H ₁₅ Fe ₃ O ₁₀ P	637.745	41.09 (41.43)	2.05 (2.37)				104 (Zers.)
2k	C ₂₂ H ₁₅ Fe ₃ O ₁₀ P	637.745	41.34 (41.43)	2.34 (2.37)		26.68 (26.27)		118 (Zers.)
2l	C ₃₁ H ₁₅ Fe ₃ O ₁₁ P	761.965	48.31 (48.87)	2.47 (1.98)				150 (langs. Zers.)
2m	C ₁₉ H ₉ Fe ₃ O ₁₀ P	595.792	37.97 (38.30)	1.50 (1.52)		28.59 (28.12)	4.47 (5.20)	123 (Zers.)
2n	C ₂₀ H ₁₁ Fe ₃ O ₁₀ P	609.819	39.30 (39.39)	1.54 (1.82)				135 (Zers.)
2o	C ₂₁ H ₁₃ Fe ₃ O ₁₀ P	623.847	40.26 (40.43)	2.37 (2.10)			4.62 (4.96)	100 (langs. Zers.)
4a	C ₂₈ H ₂₀ Fe ₃ NO ₉ P	712.980	46.46 (47.17)	3.08 (2.83)	1.99 (1.96)			87 (langs. Zers.)
4b	C ₂₆ H ₂₀ Fe ₃ O ₁₂ P ₂	753.931	41.50 (41.42)	2.73 (2.67)			8.42 (8.22)	128 (Zers.)

in den angegebenen (Tab. 3) Ausbeuten aus. Zur Darstellung von **4** verfährt man entsprechend. Die Verbindungen **2** sind in Lösung luftempfindlich; unter N₂ aufbewahrt sind die kristallinen Verbindungen **2** bei 20 °C unbegrenzt haltbar.

Analytische Daten und Schmelzpunkte sind Tab. 4 zu entnehmen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Für die Durchführung der Elementaranalysen (C, H, Fe, P) danken wir Frau M. Glas aus unserer Arbeitsgruppe.

Literatur

- 1 Übersicht: G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 2 G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl und L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 76.
- 3 J. Schneider und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917.
- 4 J. Schneider, M. Minelli und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 75.
- 5 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucioneck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91.
- 6 K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 1976.
- 7 J. Lunniss, S.A. MacLaughlin, N.J. Taylor und A.J. Carty, *Organometallics*, 4 (1985) 2066.
- 8 T. Jaeger und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 789.
- 9 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 10 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 237.
- 11 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C57.
- 12 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 13 Bei Clustern des Typs $(\mu_3\text{-RP})(\text{ML}_n)_3$ nimmt mit der Anzahl der M-P-Bindungen der paramagnetische Anteil am $^{31}\text{P-NMR}$ -Shift zu: Lit. Zit. 2 und 5. Eine Übersicht über $^{31}\text{P-NMR}$ -Resonanzen R_2P -verbrückter Zweikernkomplexe gibt A.J. Carty, *Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser.*, 196 (1982) 163.
- 14 Siehe hierzu: H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 574 und dort zitierte Lit.
- 15 L.-R. Frank, Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1984; L.-R. Frank, A. Winter und G. Huttner, unveröffentlicht; siehe auch Lit. Zit. 1.
- 16 U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 357.
- 17 Übersicht: G. Huttner und K. Evertz, *Acc. Chem. Res.*, 19 (1986) 406; G. Huttner, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 585.
- 18 S.B. Colbran, B.F.G. Johnson, J. Lewis und R.M. Sorrell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 525.
- 19 K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucioneck und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 739; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama und M. Wasiucioneck, *J. Organomet. Chem.*, 310 (1986) 225.
- 20 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissel, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel.
- 21 D. Buchholz, Diplomarbeit, Konstanz 1986; G. Huttner und D. Buchholz, unveröffentlicht.
- 22 Die Struktur von **2b** wurde qualitativ bereits beschrieben: Lit. Zit. 6; CSD-Nr.: 51102.
- 23 **4b**, $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{P}_2$, a 921.4(8), b 1186(2), c 1481(2) pm, α 103.6(1) β 103.91(7), γ 98.06(9)°, Raumgruppe $\overline{P}1$, $Z = 2$; $\mu\text{-Mo-K}_\alpha$ 16.5 cm^{-1} , ω -Scan ($1.9 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$), 2569 Intensitäten ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.044$; T 238 K. Strukturlösung: Direkte Methoden (Lit. Zit. 24). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD52308, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 24 SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.
- 25 G. Huttner, G. Mohr und A. Frank, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 68.
- 26 J.K. Ruff, R.P. White, Jr. und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 2159.
- 27 J.C. Jeffery, K.A. Mead, H. Razay, F.G.A. Stone, M.J. Went und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1383; Übersicht: F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 89.