

Reaktionen von dreikernigen schwefelverbrückten Carbonylisen-Clustern mit Alkinen

Th. Fässler und G. Huttner *

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
 6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 25. April 1989)

Abstract

The compound $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})$ (**1**) reacts with PhCCPh upon photochemical activation under elimination of one CO group to give $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\eta^2\text{-}\mu_2\text{-HPhCCPh})(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})$ (**2**). In contrast, the thermally initiated reaction of $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})$ (**3**) with HCCPh results in fragmentation, yielding the binuclear products $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{S}\equiv\text{CPh}\equiv\text{CH}}]$ (**4**) and $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\eta^2\text{-}\mu_2\text{-H}_2\text{CCPh})(\mu_2\text{-S}^t\text{Bu})$ (**5**). A simple preparative route to compounds **4** and **5** by the one-pot reaction of $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ or $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ respectively, with $^t\text{BuSH}$ and HCCPh is reported.

The preparation, properties and structures of the products **2**, **4**, **5** and of the substitution derivative of **5**, $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\eta^2\text{-}\mu_2\text{-H}_2\text{CCPh})(\mu_2\text{-S}^t\text{Bu})$ (**6**) as well as of the byproducts from the one-pot synthesis, $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\eta^2\text{-}\mu_3\text{-}^t\text{BuSCPh}=\text{CHCO})(\mu_2\text{-S}^t\text{Bu})$ (**7**) and $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{S}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CH}\equiv\text{CPhC}(\text{=O})}]$ (**8**) are discussed. The structures of compounds **2**, **4**, **5**, **6** and **8** are best described as π -complexes of hetero-organometallic ligands.

Zusammenfassung

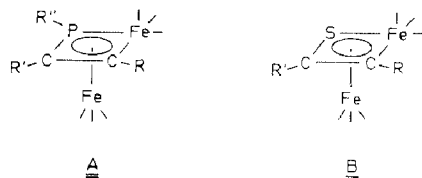
Die Verbindung $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})$ (**1**) setzt sich mit PhCCPh bei photochemischer Aktivierung unter Eliminierung einer CO-Gruppe zu $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\eta^2\text{-}\mu_2\text{-HPhCCPh})(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})$ (**2**) um. Dagegen beobachtet man bei der thermischen Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})$ (**3**) mit HCCPh Fragmentierung unter Bildung der zweikernigen Produkte $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{S}\equiv\text{CPh}\equiv\text{CH}}]$ (**4**) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\eta^2\text{-}\mu_2\text{-H}_2\text{CCPh})(\mu_2\text{-S}^t\text{Bu})$ (**5**). Eine Eintopfsynthese mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $^t\text{BuSH}$ und HCCPh wird als einfacher Zugang zu den Verbindungen **4** und **5** beschrieben.

Darstellung, Eigenschaften und Struktur der Produkte **2**, **4**, **5**, und des Substitutionsprodukts von **5**, $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OMe})_3)_2(\eta^2\text{-}\mu_2\text{-H}_2\text{CCPh})(\mu_2\text{-S}^t\text{Bu})$ (**6**) sowie der Nebenprodukte der Eintopfsynthese $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\eta^2\text{-}\mu_3\text{-}^t\text{BuSCPh}=\text{CHCO})(\mu_2\text{-S}^t\text{Bu})$ (**7**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{S}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CH}\equiv\text{CPhC}(\text{=O})}]$ (**8**) sind diskutiert. Die Strukturen der Verbindungen **2**, **4**, **5**, **6** und **8** sind am besten als π -Komplexe von heteroorganometallicen Liganden beschrieben.

$S^t\text{Bu}$) (**7**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{S}}\text{---}\text{Fe}(\text{CO})_3\text{---}\overline{\text{CH}}\text{---}\text{CPhC}(=\text{O})]$ (**8**) werden diskutiert. Die Strukturen der Verbindungen **2**, **4**, **5**, **6** und **8** legen deren Beschreibung als π -Komplexe heterometallorganischer Liganden nahe.

Einleitung

Die Komplexe **A** können als $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Derivate heterometallorganischer 4π -Liganden aufgefasst werden [1,2]; die vielseitige Chemie der Verbindungen **A** [2] liess es interessant erscheinen, die Komplexe **B** als isoelektronische Schwefel-Analoga

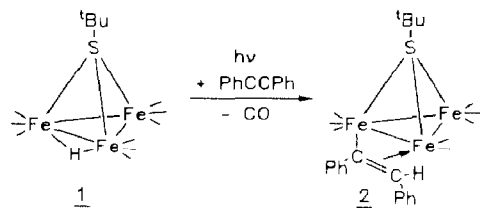


von **A** näher zu untersuchen. Synthesewege für die Darstellung von **B** waren bekannt [3]. Um eine Chemie von **B** aufzubauen mussten jedoch ergiebiger und einfachere Methoden zu seiner Darstellung gefunden werden. Wir berichten hier über verschiedene Versuche, Komplexe vom Typ **B** zu synthetisieren, die letztlich zu einer Eintopfreaktion für deren Darstellung führten.

Versuche zur Darstellung von Komplexen des Typs **B** aus dreikernigen Vorstufen

Auf der Basis der Chemie der Komplexe **A** [2] schien es lohnend, den Aufbau von Verbindungen des Typs **B** durch Umsetzung des Clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})$ (**1**) [4] mit Acetylenen zu versuchen. Es war bekannt [5], dass die $\mu_3\text{-}^t\text{BuS}$ -Gruppe als Baustein für die Einführung von Schwefel dienen kann, da unter geeigneten Bedingungen [5] der ^tBu -Rest leicht abgespalten wird.

Die photochemische Umsetzung von **1** mit PhCCPh führt jedoch unter Erhaltung der $\mu_3\text{-}^t\text{BuS}$ -Gruppe zum Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\eta^2\text{-}\mu_2\text{-HPhCCPh})(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})$ (**2**).



Der dreikernige Bau von **2** lässt sich schon aus der Ähnlichkeit des $\nu(\text{CO})$ -IR-Bandenmusters (Tab. 1) von **2** mit dem anderer dreikerniger Carbonylisenkomplexe wahrscheinlich machen [4]. Die Anwesenheit eines Vinyl-Wasserstoffs dokumentiert sich im ^1H -NMR-Spektrum (Tab. 1): Ein scharfes Signal bei 5.46 ppm liegt nahe an dem Bereich, in dem sonst Vinylwasserstoffresonanzen in zweikernigen Verbindungen mit analoger Vinylkoordination beobachtet werden [6].

Die zweifelsfreie Bestimmung des Baus von **2** erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse [7*]. Die quantitativen Aspekte der Struktur von **2** werden weiter unten im

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Verbindungen **2** und **4–10**

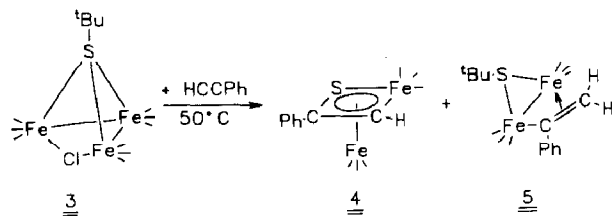
| Verb. | $\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungen ^a (cm^{-1}) | ¹ H-NMR ^b δ (ppm) | ³¹ P-NMR ^b δ (ppm) |
|-----------|---|---|---|
| 2 | 2064m, 2025vs, 2005s, 1999s, 1990m, 1975w, 1965w, 1949w | 1.76 (s, 9H), 5.46 (S, 1H), 6.71–7.73 (M, 2H) 6.98–7.04 (M, 3H), 7.21–7.31 (M, 5H) | |
| 4 | 2078m, 2040vs, 2007sh, 2004s, 1998w | 7.27–7.34 (M, 5H), 7.61 (S, 1H) | |
| 5 | 2065w, 2036vs, 1997s, 1985m | 1.45 (S, 9H); 2.82, 3.60 je (D, $J(\text{HH})$ 6 Hz, 1H); 7.22 (M, 5H) | |
| 6 | 2001s, 1961s, 1929s | 1.41 (D, 9H); 2.82, 3.25 je (M, 1H); 3.49, 3.81 je (D, $J(\text{PH})$ 10 Hz, 9H); 7.10–7.40 (M, 5H) | 174.97, 177.87 (D, $J(\text{PP})$ 24.8 Hz) |
| 7 | 2058s, 1996s, 1982m, 1962vw, 1932w | 1.19, 1.49 (je S, 9H) ^c ; 1.37, 1.76 (je S, 9H) ^c ; 7.29 (S, br, 5H); 8.25, 8.28 (je S, 1H) ^c | |
| 8 | 2087s, 2055vs, 2022vs, 2018vs, 2005m, 1713m | 7.33–7.44 (M, 3H), 7.57–7.68 (M, 2H), 9.11 (S, 1H) | |
| 9 | 2115m, 2059sh, 2055s, 2032w | 7.37–7.61 (M) | |
| 10 | 2076m, 2052vs, 2021s, 2017sh, 2005w, 1993w | 6.77–7.61 (M) | |

^a In n-Pentan. ^b In CDCl_2 . ^c Integralverh. 3/4.

Vergleich mit zwei anderen Verbindungen ähnlichen Koordinationsmusters beschrieben.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung von **2** aus **1** ist die Annahme, dass zunächst ein Carbonylligand von **1** durch PhCCPh substituiert wird und dann das koordinierte Alkin in die μ_2 -Wasserstoffbrücke von **1** eingeschoben wird. Eine vergleichbare Übertragung des Wasserstoffs vom Metall auf den Liganden wird auch bei Ru- und Os-Clustern beobachtet [9].

Nachdem so **1** als dreikerniges Edukt für die Darstellung zweikerniger Cluster vom Typ **B** nicht geeignet ist, wurde als dreikernige Ausgangssubstanz mit einer bereits teilweise geöffneten Struktur, welche die gewünschte Abspaltung eines Eisenzentrums erleichtern sollte, der Cluster **3** eingesetzt. **3** reagiert bei 40°C mit HCCPh zum Produkt **4**, das in seinem Bau und Bindungsverhältnissen dem Komplextyp **B** entspricht. Zusätzlich entsteht der Komplex **5**.



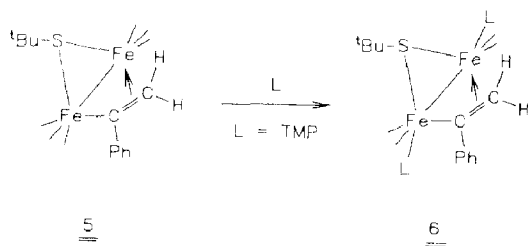
Wie bei anderen Reaktionen von **3** bereits früher gefunden [10], bilden sich auch hier geringe Mengen an **1**. Als organisches Produkt wird α - ω -Diphenyl-1-3-butadien als oxidatives Kopplungsprodukt des eingesetzten Phenylacetylens beobachtet. Der

Nachweis des Dialkyls gelingt durch dessen Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch durch Sublimation und GC-Analyse im Vergleich mit authentischem Material. Die Bildung des organischen Kopplungsproduktes belegt die oxidierende Wirkung von halogenverbrückten Verbindungen des Typs **3**, die ihren deutlichsten Nachweis darin findet, dass das μ_3 -I-Analogue von **3** mit I^- zum Anion $[(\mu_3-S^tBu)Fe_3(CO)_9]^-$ reversibel reagiert [11].

Da für die Synthese von **4** im folgenden einfachere Synthesemöglichkeiten beschrieben werden, werden seine Eigenschaften später diskutiert.

Der Komplex **5** ist ein neuer Vertreter einer bereits gut charakterisierten Verbindungsklasse [12]. Der zweikernige Komplex **5** weist eine enge strukturelle Verwandtschaft zum dreikernigen Produkt **2** auf. Eliminierung einer CO-Gruppe am π -koordinierten Eisen und Aufstockung des ungesättigten zweikernigen Intermediats durch eine $Fe(CO)_3$ -Einheit führt formal von **5** zu einem Derivat von **2**. In Umkehrung führt die formale Abspaltung von $Fe(CO)_2$ aus **2** zu einer Verbindung des Typs **5**. Versuche, diese durch den verwandten Verbindungsbau von **2** und **5** angedeuteten Möglichkeiten präparativ zu realisieren, scheiterten. Photochemische Fragmentierung von **2** zu einem Produkt des Typs **5** scheidet als Möglichkeit aus, da **2** selbst photochemisch gebildet wird und da bei seiner Bildung kein Derivat von **5** entsteht. Die thermische Fragmentierung von **2** führt zu dessen unselektiver Zersetzung.

Der Aufbau einer **2** entsprechenden Grundstruktur aus **5** sollte primär die Decarbonylierung des π -koordinierten Eisens voraussetzen. Um die Bedingungen zu prüfen, unter denen eine solche Decarbonylierung von **5** stattfindet, wurde **5** mit TMP ($TMP = P(OMe)_3$) umgesetzt. Bei $50^\circ C$ findet Zweifachsubstitution unter Bildung von **6** statt.



Damit ist nachgewiesen, dass bei $50^\circ C$ die CO-Gruppen von **5** ausreichend labilisiert sind um ausgetauscht zu werden und es sollte daher möglich sein, **5** bei dieser Temperatur mit $Fe_2(CO)_9$ als " $Fe(CO)_3$ "-Quelle zu einem Produkt mit dem Bau von **2** umzusetzen. Die entsprechende Umsetzung bleibt jedoch auch nach mehreren Tagen und ebenso bei höherer Temperatur ($80^\circ C$) erfolglos: Die Edukte bleiben – abgesehen von der langsamen Umwandlung von $Fe_2(CO)_9$ in $Fe_3(CO)_{12}$ – unverändert erhalten; bei sehr langen Reaktionszeiten und hohen Temperaturen tritt Zersetzung zu undefinierten Feststoffen ein.

In den Verbindungen **2**, **5** und **6** liegen drei verwandte Carbonyleisenverbindungen vor, welche eine η^2 - μ_2 -Vinylgruppe als Dreielektronendonator in sehr ähnlicher Weise gebunden enthalten. Identisch ist bei diesen Verbindungen auch die zusätzliche Überbrückung der vinylkoordinierten Carbonyleisenzentren durch eine RS-Gruppe. Die Festkörperstrukturen der Verbindung **2**, **5** und **6** sind in Fig. 1–Fig. 3 und Tab. 2–Tab. 4 einander gegenübergestellt.

Die Art der σ - π -Vinylkoordination in den drei Komplexen weist keine Be-

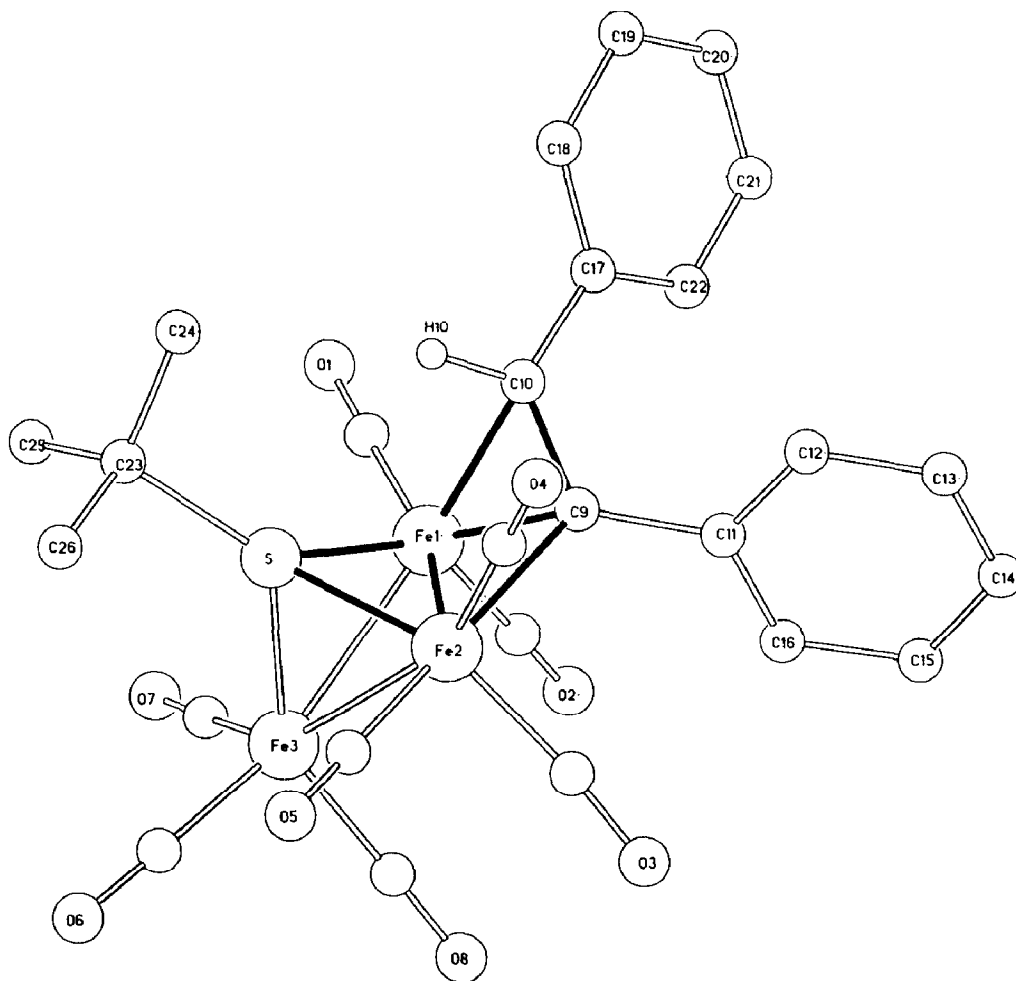


Fig. 1. Struktur von **2** [7].

sonderheiten auf [13]. Ein möglicher Weg zur Analyse der Gerüststruktur ist in Fig. 1–Fig. 3 angedeutet. Die in der Bildebene liegende Kette $RS-Fe(CO)_2L-C=C$ ($L = CO$ **2**, **5**; $L = TMP$ **6**) kann als 4π -Einheit gesehen werden, welche in **5** und **6** als 4π -Ligand an ein weiteres Eisenzentrum side-on koordiniert ist. Diese Betrachtungsweise lässt die Verbindungen **2**, **5** und **6** in gleicher Weise zu η^4 -Butadien-Tricarbonyleisenkomplexen [13] in Beziehung setzen wie sie Verbindungen des Typs **A** oder **B** als Analoga zu den entsprechenden Cyclobutadienkomplexen [13] erscheinen lässt. In den Bindungsabständen innerhalb des in diesem Modell als 4π -Ligand betrachteten Gerüstbausteins von **5** und **6** spiegelt sich der erwartete Bindungslängenausgleich in “ π -System” marginal wieder (vgl. FeS, FeC, C–C in der viergliedrigen Kette (Tab. 2–Tab. 4)).

Die hier skizzierte Betrachtungsweise ist vor allem für den Vergleich mit Strukturen verwandter Systeme nützlich: Bezüglich der Stellung des als Ligandbaustein betrachteten Tricarbonyleisens findet man in **5** eine in guter Näherung axialständige, d.h. senkrecht zur Ebene des Ligandensystems angeordnete Carbonylgruppe. In **6** ist diese Position durch einen TMP-Liganden besetzt. Die

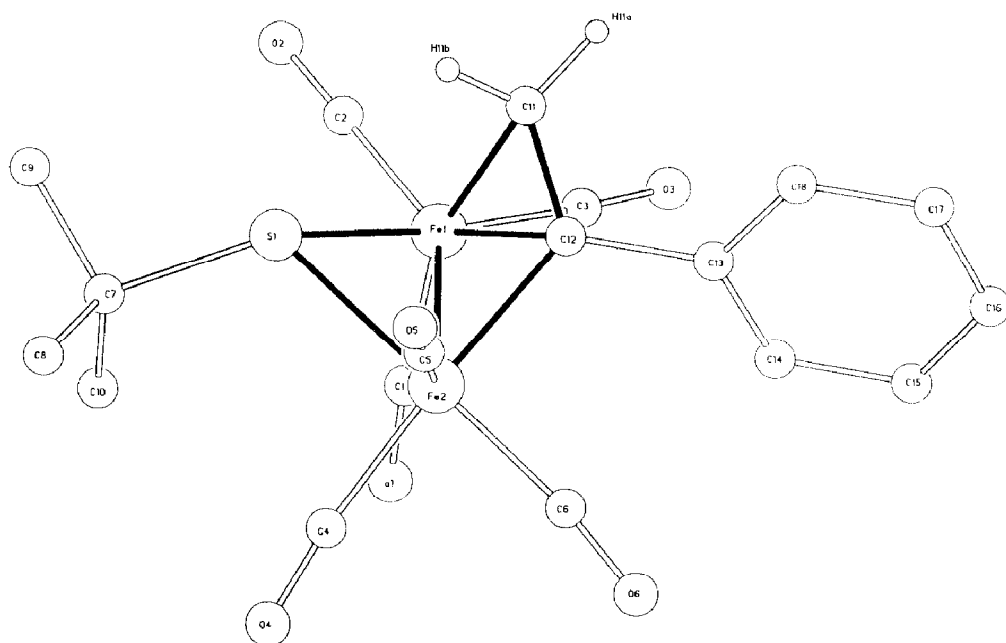


Fig. 2. Struktur von 5 [7].

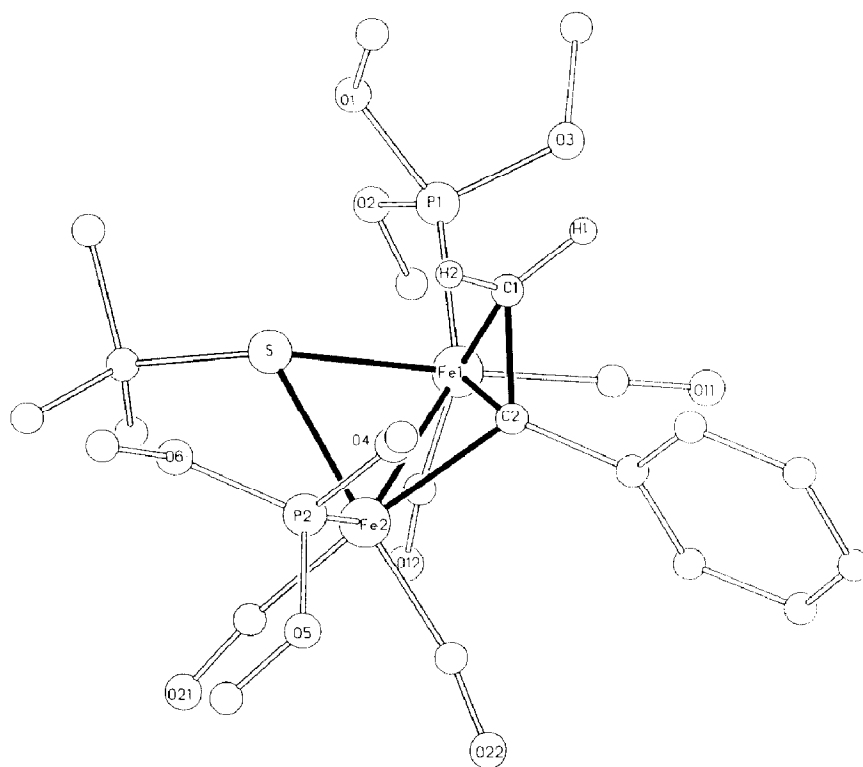


Fig. 3. Struktur von 6 [7].

Tabelle 2

Abstände und Winkel der Verbindung **2** ^a

| Abstände (pm) | | Winkel (°) | |
|--------------------------|----------|-------------------|----------|
| Fe(1)–Fe(2) | 255.7(2) | Fe(2)–Fe(1)–Fe(3) | 62.9(1) |
| Fe(1)–Fe(3) | 252.5(2) | Fe(1)–Fe(2)–Fe(3) | 58.0(1) |
| Fe(2)–Fe(3) | 265.2(3) | Fe(1)–Fe(3)–Fe(2) | 59.1(1) |
| Fe(1)–S | 211.3(3) | Fe(1)–C(10)–C(9) | 63.4(4) |
| Fe(2)–S | 214.9(3) | Fe(1)–C(9)–C(10) | 76.5(5) |
| Fe(3)–S | 211.4(3) | C(9)–Fe(1)–C(10) | 40.2(3) |
| S–C(23) | 185.3(9) | Fe(1)–C(9)–Fe(2) | 76.9(3) |
| C(9)–C(10) | 140.6(9) | Fe(1)–Fe(2)–C(9) | 47.9(2) |
| Fe(1)–C(9) | 194.9(9) | Fe(2)–Fe(1)–C(9) | 55.2(2) |
| Fe(1)–C(10) | 212.0(8) | C(17)–C(10)–C(9) | 124.9(7) |
| Fe(2)–C(9) | 215.7(7) | Fe(2)–C(9)–C(10) | 115.1(5) |
| C(9)–C(11) | 146(1) | Fe(2)–C(9)–C(11) | 118.5(5) |
| C(10)–C(17) | 145.7(9) | C(11)–C(9)–C(10) | 122.4(6) |
| C(10)–H(10) ^b | 108 | Fe(1)–S–Fe(2) | 73.7(1) |
| Fe–C _{CO} | 174–178 | Fe(1)–S–Fe(3) | 73.4(1) |
| | | Fe(2)–S–Fe(3) | 76.9(1) |

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

^b Das Wasserstoffatom wurde mit Fourier-Methoden lokalisiert, seine Parameter wurden nicht verfeinert. Abweichung von der Ebene S–Fe(2)–C(9)–C(10) (pm): S –10.1, Fe(2) 16.6, C(9) –25.4, C(10) 18.9, C(11) –49.2, C(12) 49.0.

gleiche Rotationsstellung des Fe(CO)₃-Bausteins findet man auch in **4** (Fig. 7) und seinen Derivativen [3,14]. In **2** ist durch die zusätzlich aufgesetzte Fe(CO)₃-Kappe diese Stellung nicht mehr ideal, aber immerhin noch angenähert verwirklicht. Anders als in vielen anderen von zwei Dreielektronenliganden verbrückten Fe₂(CO)₆-Derivaten findet man in **2** nicht die für solche Verbindungen sonst typische ekliptische Anordnung der Carbonylliganden [15].

Tabelle 3

Abstände und Winkel der Verbindung **5** ^a

| Abstände (pm) | | Winkel (°) | |
|-----------------------|-------------|-------------------------|----------|
| Fe(1)–Fe(2) | 256.7(2) | Fe(1)–S(1)–Fe(2) | 69.4(1) |
| Fe(1)–S(1) | 226.8(2) | Fe(1)–Fe(2)–C(12) | 52.6(2) |
| Fe(2)–S(1) | 224.1(2) | Fe(2)–Fe(1)–C(12) | 49.7(1) |
| S(1)–C(7) | 185.4(6) | Fe(1)–C(12)–Fe(2) | 77.7(2) |
| Fe(1)–C(11) | 215.7(5) | C(11)–Fe(1)–C(12) | 38.2(2) |
| Fe(1)–C(12) | 208.8(5) | Fe(1)–C(12)–C(11) | 73.6(3) |
| Fe(2)–C(12) | 200.4(5) | H–C(11)–H' ^b | 108.3 |
| C(11)–C(12) | 139.2(7) | S(1)–Fe(2)–C(12) | 85.1(2) |
| C(11)–H ^b | 102.4 | Fe(2)–C(12)–C(11) | 123.1(4) |
| C(11)–H' ^b | 93.8 | | |
| Fe–C _{CO} | 177.0–180.6 | | |

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

^b Das Wasserstoffatom wurde mit Fourier-Methoden lokalisiert, seine Parameter wurden nicht verfeinert. Abweichungen von der Ebene S(1)–Fe(2)–C(12)–C(11) (pm): Fe(2) 5.0, S(1) –3.0, C(11) 5.9, C(12) –7.9, C(13) –23.6, Fe(1) –164.5.

Tabelle 4

Abstände und Winkel der Verbindung **6**^a

| Abstände (pm) | | Winkel (°) | |
|------------------------|-------------|-----------------------------|---------|
| Fe(1)–Fe(2) | 257.7(2) | Fe(1)–S–Fe(2) | 68.8(1) |
| Fe(1)–S | 229.2(2) | Fe(2)–Fe(1)–C(2) | 49.3(2) |
| Fe(2)–S | 226.7(2) | C(1)–Fe(1)–C(2) | 39.3(3) |
| S–C(31) | 187.2(9) | H(1)–C(1)–H(2) ^b | 110 |
| Fe(1)–C(1) | 212.9(8) | Fe(1)–Fe(2)–C(2) | 52.2(2) |
| Fe(1)–C(2) | 207.8(7) | Fe(1)–C(2)–Fe(2) | 78.5(2) |
| Fe(2)–C(2) | 199.5(7) | Fe(1)–C(2)–C(1) | 72.3(4) |
| C(1)–C(2) | 142(1) | | |
| Fe(1)–P(1) | 217.3(2) | | |
| Fe(2)–P(2) | 214.3(3) | | |
| C(1)–H(1) ^b | 106 | | |
| C(1)–H(2) ^b | 89 | | |
| Fe–C _{av} | 175.7–180.8 | | |

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.^b Das Wasserstoffatom wurde mit Fourier-Methoden lokalisiert, seine Parameter wurden nicht verfeinert. Abweichungen von der Ebene S–Fe(2)–C(2)–C(1) (pm): S –2.9, Fe(2) 4.8, C(2) –7.4, C(1) 5.5, C(3) –17.0, Fe(1) –163.6.

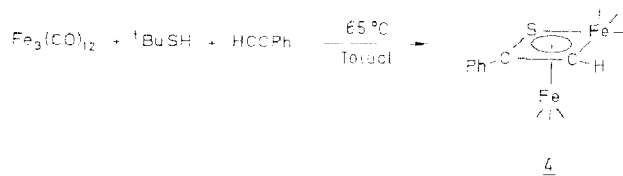
Die im hier skizzierten Modell als side-on koordiniert angesehene Fe(CO)₃-Einheit ist in ihrer Rotationstellung offenbar nicht fixiert. Die Rotationsstellung der Fe(CO)₂L-Gruppen (L = CO **5**, L = TMP **6**) ist, sicher aufgrund des starken Raumanpruchs der TMP-Gruppe, deutlich verschieden. Wieder anders ist die Fe(CO)₂-Einheit in **2** gedreht; die Stellung dieses Fe(CO)₂-Fragments ist sicher durch seine Bindung an den "kappenbesetzenden" Fe(CO)₃-Baustein fixiert.

Ausgeglichene Bindungslängen im π-System und nahezu freie Rotation der Fe(CO)₃-Gruppe sind für Butadien-Eisencarbonylkomplexe charakteristisch [13]. Das hier entwickelte Bindungsmodell für die Komplexe **2**, **5** und **6** erhält damit durch die oben diskutierten Strukturbefunde einen gewissen heuristischen Wert.

Eintopfsynthese von **4**

Obwohl die Umsetzung von **3** mit HCCPh einen Zugang zu **4** als einem System vom Typ **B** eröffnet, ist diese Synthese – wegen der Notwendigkeit **3** über mehrere Stufen darzustellen – präparativ noch nicht befriedigend.

In der Umsetzung von Fe₃(CO)₁₂ mit ^tBuSH und PhCCH wurde schliesslich eine bequem durchzuführende Eintopfreaktion für den Aufbau von **4** gefunden [2b].



Neben **4** wird bei dieser Reaktionsführung eine Reihe von Nebenprodukten gebildet. Als bereits aus den Arbeiten von Hieber et al. bekannte Verbindungen entstehen (μ₃-S)₂Fe₃(CO)₉ [16] und (μ₂-S^tBu)₂Fe₂(CO)₆ [16]. Als weitere, auf anderem Weg bequemer zugängliche Komplexe, bilden sich **1** und **5** (s.o. und Lit.

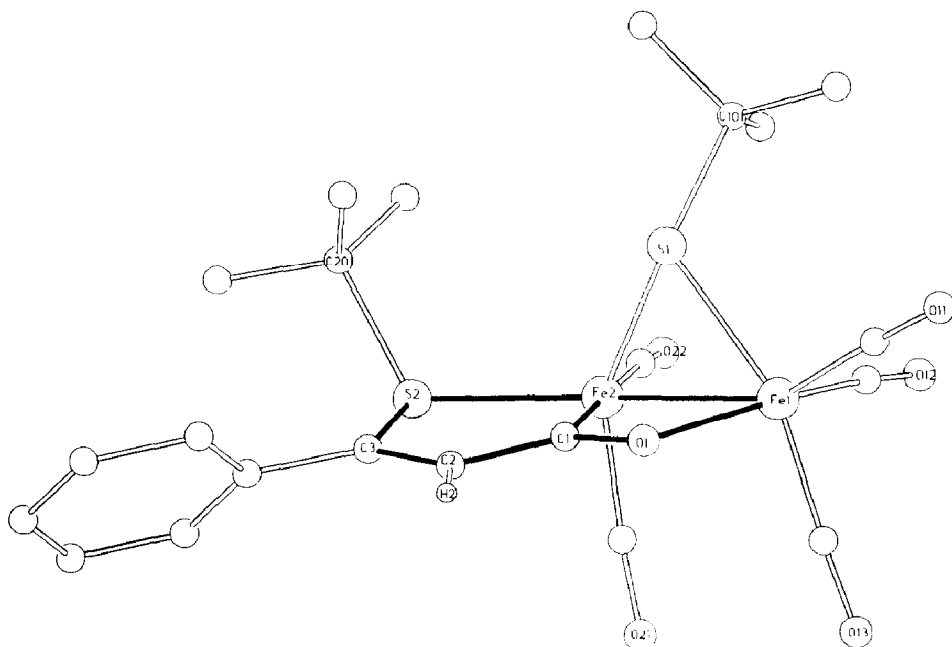
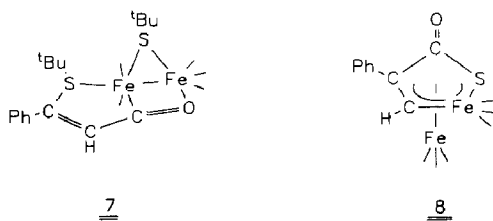
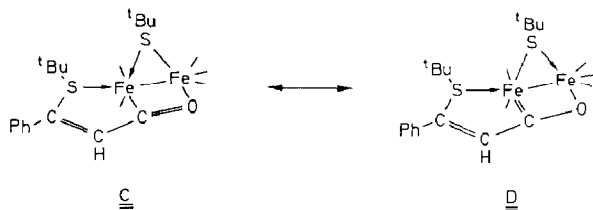


Fig. 4. Struktur von **7** [7].

Zit. [4,12]. Als Nebenprodukte, die von ihrer Struktur her interessant sind, entstehen $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\eta^2\text{-}\mu_3\text{-}^t\text{BuSPhCHCO})(\mu_2\text{-S}^t\text{Bu})$ (**7**) und $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{S}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\equiv\text{CH}\equiv\text{CPhC(=O)}]$ (**8**).



7 ist wegen seines planaren bicyclischen [3.2.0]-Ringsystems von Interesse (Fig. 4, Tab. 5, [7]). Die für **7** innerhalb der beiden Ringsysteme beobachteten Bindungslängen (Tab. 5) liegen zwischen denen durch nachfolgend angegebenen Valenzstrichformeln angedeuteten Mustern.



Der kurze Fe2–C1-Bindungsabstand (Fig. 4) von 194.1(6) pm ist mit der Formulierung des Komplexes als Carbenderivat (**D**) im Einklang. Die Bindungslänge C1–O1 (Tab. 5) ist andererseits deutlich kürzer als eine Einfachbindung und belegt innerhalb dieser sehr stark vereinfachten Betrachtungsweise das Gewicht der

Tabelle 5

Abstände und Winkel der Verbindung 7^a

| Abstände (pm) | | Winkel (°) | |
|------------------------|-------------|-----------------------------|----------|
| Fe(1)–Fe(2) | 254.2(2) | S(2)–Fe(2)–Fe(1) | 151.7(1) |
| Fe(1)–S(1) | 227.7(3) | C(4)–C(3)–C(2) | 126.0(6) |
| Fe(1)–O(1) | 203.2(4) | C(2)–C(1)–O(1) | 121.3(5) |
| Fe(2)–S(1) | 227.2(2) | C(3)–C(2)–C(1) | 119.8(6) |
| Fe(2)–C(1) | 194.1(6) | O(1)–C(1)–Fe(2) | 118.1(4) |
| Fe(2)–S(2) | 227.1(3) | S(2)–C(3)–C(4) | 118.8(4) |
| C(1)–O(1) | 125.3(7) | C(3)–C(2)–H(2) ^b | 129 |
| S(1)–C(101) | 188.1(7) | H(2)–C(2)–C(1) ^b | 110 |
| S(2)–C(3) | 181.2(7) | C(2)–C(1)–Fe(2) | 120.5(4) |
| S(2)–C(201) | 188.0(6) | | |
| C(2)–C(3) | 131.5(8) | | |
| C(2)–H(2) ^b | 110 | | |
| C(2)–C(1) | 144.3(8) | | |
| C(3)–C(4) | 148.1(9) | | |
| Fe–C _{CO} | 174.9–182.4 | | |

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

^b Das Wasserstoffatom wurde mit Fourier-Methoden lokalisiert, seine Parameter wurden nicht verfeinert. Abweichung von der Ebene Fe(2)–S(2)–C(3)–C(2)–C(1) (pm): Fe(2) 4.7, S(2) – 3.8, C(3) 1.7, C(2) 3.5, C(1) – 6.3, C(4) 10.4, H(2) 3.6. Abweichung von der Ebene Fe(1)–Fe(2)–C(1)–O(1) (pm): Fe(1) 0.1, Fe(2) – 0.1, C(1) 0.2, O(1) – 0.2.

Valenzstrichformel C. Fünfgliedrige Ringe, die im Aufbau dem Fünfring in 7 entsprechen, sind für solche metallorganischen Baugruppe ML_n bekannt, in denen ML_n ein 15-Elektronen-System ist [17] (z.B. ML_n = Cp(CO)Fe [17b]).

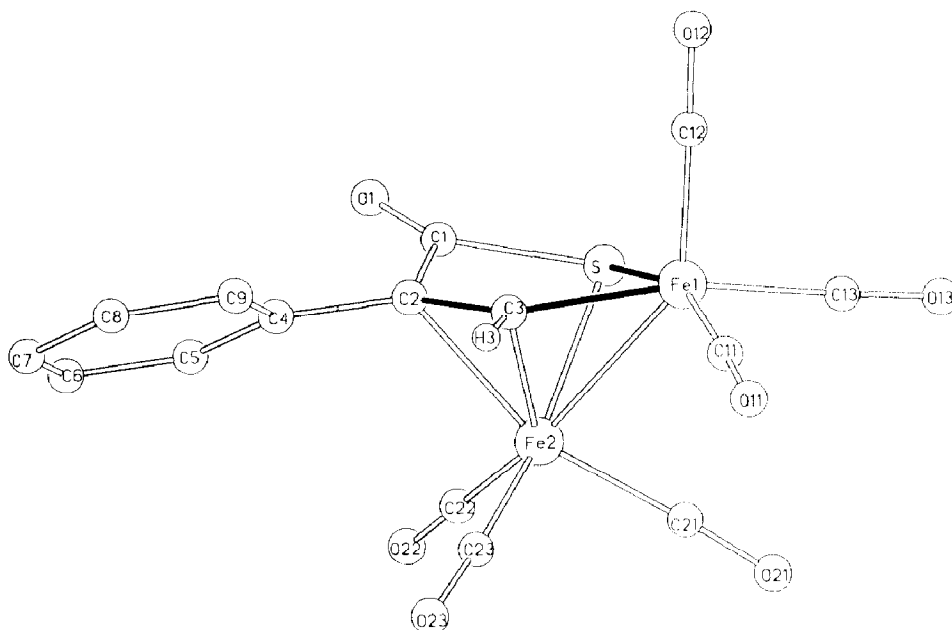


Fig. 5. Struktur von 8 [7].

Tabelle 6

Abstände und Winkel der Verbindung **8**^a

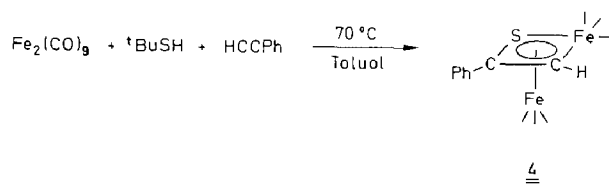
| Abstände (pm) | | Winkel (°) | |
|------------------------|-------------|------------------|----------|
| Fe(1)–Fe(2) | 251.0(2) | C(2)–C(1)–S | 107.3(3) |
| Fe(1)–C(3) | 192.6(4) | O(1)–C(1)–S | 122.5(3) |
| Fe(2)–C(2) | 217.0(4) | O(1)–C(1)–C(2) | 129.4(4) |
| Fe(2)–C(3) | 206.8(4) | C(4)–C(2)–C(3) | 123.7(4) |
| Fe(1)–S | 222.1(2) | C(3)–Fe(1)–S | 82.7(1) |
| Fe(2)–S | 227.8(2) | C(3)–Fe(1)–C(12) | 96.6(2) |
| S–C(1) | 181.9(4) | C(2)–C(3)–Fe(1) | 124.1(3) |
| C(1)–O(1) | 119.5(60) | C(1)–S–Fe(1) | 102.2(2) |
| C(1)–C(2) | 146.0(6) | Fe(2)–S–Fe(1) | 67.8(1) |
| C(2)–C(3) | 139.6(6) | C(1)–C(2)–C(3) | 116.7(3) |
| C(2)–C(4) | 149.1(5) | | |
| C(3)–H(3) ^b | 89 | | |
| Fe–C _{CO} | 181.6–176.6 | | |

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.^b Das Wasserstoffatom wurde mit Fourier-Methoden lokalisiert, seine Parameter wurden nicht verfeinert. Abweichung von der Ebene S–Fe(1)–C(3)–C(2) (pm): S 2.1, Fe(1) – 3.5, C(3) 5.4, C(2) – 4.1, Fe(2) 169.5, C(1) – 43.8, O(1) – 81.8.

Das Nebenprodukt **8** (Fig. 5, Tab. 6) ist ein Substitutionsderivat des von Weiss et al. charakterisierten Grundkörpers (CH anstelle CPh) [18]. Als weitere zu **8** isoelektronische und damit auch strukturverwandte Verbindung sind "acrylatverbrückte" Komplexe (O anstelle von S) bekannt [13]. Die Bindungsabstände im ebenen, side-on koordinierten π -Teil von **8** C2–C3–Fe1–S sind wie erwartet zwischen Einfach- und Doppelbindungslängen ausgeglichen. Die Carbonylgruppe C1–O1 ist, wie schon die Abstände ausweisen (Tab. 6), an der Konjugation nicht beteiligt. Die Ebene S–C1–O1–C2 schliesst mit der Ebene des konjugierten Systems einen Diederwinkel von 22° ein.

Eine Stütze für die Diskussion des Komplexes **8** auf der Basis eines side-on koordinierten 4π -Systems liefert auch das ¹H-NMR-Spektrum (Tab. 1). Die Resonanz des Methinwasserstoffs im koordinierten π -System von **8** liegt mit 9.11 ppm stark tieffeldverschoben. Dies entspricht der relativ starken Tieffeldverschiebung der Methinwasserstoffe anderer Fe(CO)₃-koordinierter 4π -Systeme. Neben der Lage der Methin-Resonanz entsprechender Verbindungen von Typ A oder B (z.B. **4**) (Tab. 1) sind die ¹H-NMR-Spektren von Butadien und Cyclobutadien-Komplexen Belege für diese Aussage [13].

In Bezug auf das Ziel der hier beschriebenen Arbeit sind weniger die strukturell interessanten Nebenprodukte wie **7** und **8** von Bedeutung; wichtiger ist, dass der Aufbau von **4** aus Fe₃(CO)₁₂ in präparativ einfacher Weise gelingt. Eine Modifikation dieser Darstellung von **4** ist die Verwendung von Fe₂(CO)₉ als Edukt, die



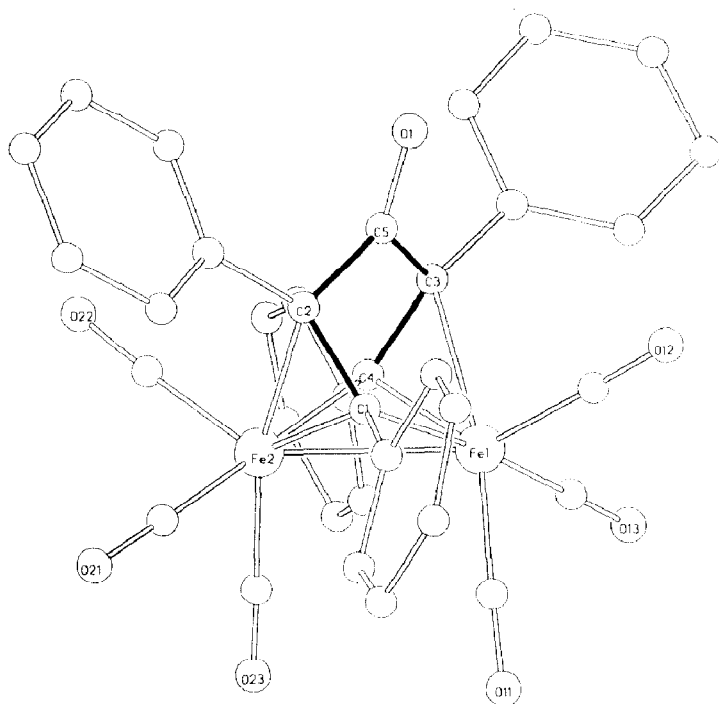
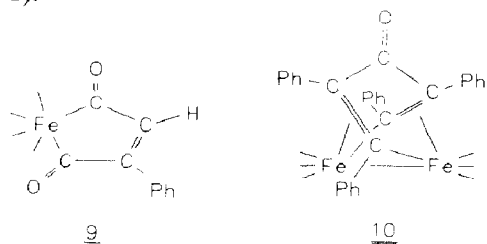


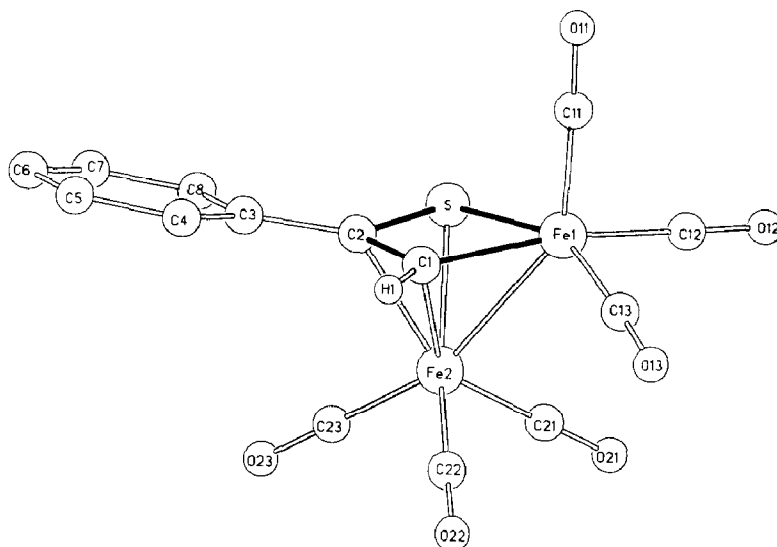
Fig. 6. Struktur von **10** [22].

wegen der leichten Verfügbarkeit von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [19] vorzuziehen ist. Als Nebenprodukt wird auch hierbei **8** gebildet, als schwefelfreies Nebenprodukt entsteht $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{COCH}=\text{CPhCO}$ (**9**) das im Vergleich mit anderen Derivaten dieses Strukturtyps [20] spektroskopisch zweifelsfrei charakterisiert werden konnte (Tab. 1).



Die Übertragung der Synthese von **4** auf nicht terminale Alkine gelang nicht. Beim Versuch $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ im Gegenwart von $^t\text{BuSH}$ mit Diphenylacetylen entsprechend zur Reaktion zu bringen, konnte kein zu **4** analoges Produkt isoliert werden. Der einzige Komplex, der hierbei gefunden wurde, ist $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PhCCPh})_2(\text{CO})$ (**10**).

Die Identität von **10** wurde ausser durch einen Vergleich spektroskopischer Daten von **10** mit denen analog gebauter Komplexe [21] (Tab. 1) auch durch eine Strukturanalyse [22] erbracht, die allerdings wegen der Fehlordnung eines als Solvat eingeschlossenen Pentanmoleküls nur bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R = 12\%$ verfeinert wurde. Die Gerüststruktur von **10** (Fig. 6) konnte auf diese Weise dennoch zweifelsfrei festgelegt werden. Sie entspricht der Struktur des solvatfreien **10**, die bekannt ist [23].

Fig. 7. Struktur von **4** [2b].

Verbindung **4** (Fig. 7, Tab. 7) [2b], für die nun mehrere Synthesewege zur Verfügung stehen, besitzt eine Struktur, die man für ein side-on koordiniertes Heterometallacyclobutadien [1,3] erwartet. Die Bindungsabstände im Ring sind ausgeglichen, die Substituenten an den ringständigen Kohlenstoffatomen liegen in guter Näherung in der Ebene des viergliedrigen Ringes.

Mit der Synthese von **4** ist ein neuer Zugang zu Komplexen des Typs **B** gegeben. Der einfache Aufbau von **4** aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ oder $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in bequemen durchzuführenden Eintopfreaktionen liefert die präparative Basis um die Chemie von Verbindungen des Typs **B** eingehender zu untersuchen [14].

Tabelle 7

Abstände und Winkel der Verbindung **4**^a [2b]

| Abstände (pm) | | Winkel (°) | |
|------------------------|-------------|-----------------------------|----------|
| Fe(1)–Fe(2) | 249.5(2) | S–Fe(1)–C(1) | 71.1(1) |
| Fe(1)–S | 225.5(2) | C(2)–S–Fe(1) | 81.4(1) |
| Fe(2)–S | 221.6(2) | S–C(2)–C(1) | 102.3(3) |
| Fe(2)–C(1) | 207.5(5) | C(2)–C(1)–Fe(1) | 104.5(4) |
| Fe(2)–C(2) | 209.1(5) | C(3)–C(2)–C(1) | 132.4(5) |
| Fe(1)–C(1) | 193.0(5) | C(2)–C(1)–H(1) ^b | 118 |
| Fe(1)–C(2) | 263.8(4) | C(1)–Fe(1)–C(11) | 96.2(2) |
| S–C(2) | 174.9(5) | S–C(2)–C(3) | 124.9(4) |
| C(1)–C(2) | 137.9(6) | | |
| C(2)–C(3) | 145.9(6) | | |
| C(1)–H(1) ^b | 98 | | |
| Fe–C _{CO} | 175.2–180.8 | | |

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

^b Das Wasserstoffatom wurde mit Fourier-Methoden lokalisiert, seine Parameter wurden nicht verfeinert. Abweichungen von der Ebene Fe(1)–C(1)–C(2)–S (pm): Fe(1) – 3.1, S 3.4, C(1) 5.1, H(1) 7.8, C(2) – 5.4, C(3) – 32.8, Fe(2) 180.1.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie eingesetzte Kieselgel (70–230 mesh) wurde fünf Tage bei 10^{-2} mbar bei Raumtemperatur entgast und anschliessend mit Stickstoff beladen. Die zur Synthese eingesetzten Alkine sind im Handel erhältlich; die Eduktkomplexe werden nach Literaturmethoden hergestellt (**1**: [4], **3**: [12]).

Die photochemischen Reaktionen wurden in einer wassergekühlten Duran-50-Glasapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150 der Fa. Hanau) durchgeführt. Ultraschallbad der Fa. Bender & Hobein, Laboson 200.

IR-Spektren: Perkin–Elmer 983 G; CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 312, SS 20 Datensystem, Direkteinlaßsystem Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200 °C (*m/e* (rel. Intensität in %)). NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ¹H: TMS intern; ³¹P: P(OMe)₃, δ = 139 ppm). CHN-Analysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba bzw. Heraeus. Gaschromatographische Nachweise wurden an einem Gaschromatographen der Fa. Hewlett Packard 5830A/18850A durchgeführt (Säule: 6 FT 10% UCC w 982 Chromosorb W AW DNCS).

Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach; NMR: S = Singulett, M = Multipllett, D = Dublett.

Analytische Daten zu **2** und **4–10** siehe Tab. 8.

Darstellung von Fe₃(CO)₈(η²-μ₂-HPhCCPh)(μ₂-S^tBu) (2)

350 mg (0.7 mmol) **1** werden zusammen mit einem Überschuss an Tolan (900 mg, 5 mmol) während 4 h bei –10 °C bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der braune Rückstand in ca. 10 ml n-Pentan/Toluol (10/1) aufgenommen und auf eine Kieselgelsäule (15 × 1.5 cm) überführt. Nach einem Vorlauf, der wenig Edukt enthält, eluiert man mit n-Pentan/Toluol (1/1) eine olivgrüne Zone, die nach Abziehen des Lösungsmittels 80 mg (15% bezogen auf **1**) **2** ergibt.

Massenspektrum von **2**: M⁺ – nCO (n = 1–8) 632 (4), 604 (6), 576 (4), 548 (4), 520 (21), 492 (8), 464 (12), 436 (2); M⁺ – 7CO – Fe 408 (8), Fe₂(HPhCCPh)(S^tBu)⁺ 381 (74); Fe₂(HPhCCPh)(S)⁺ 324 (23); Fe(HPhCCPh)(S)⁺ 267 (14); HPhCCPhH⁺ 180 (100); HPhCCPh⁺ 179 (100); PhCCPh⁺ 178 (99); Fe₂S⁺ 144 (18); FeSH⁺ 89 (20); Fe⁺ 56 (13); C₃H⁺ 41 (18).

Umsetzung von Fe₂(CO)₉(μ₂-Cl)(μ₃-S^tBu) (3) mit HCCPh

400 mg (0.7 mmol) **3** werden mit 0.9 ml (8.8 mmol) HCCPh in 200 ml Toluol 6 h bei 40 °C gerührt. Die rote Reaktionslösung wird am Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende Rückstand wird in wenig n-Pentan gelöst und über Kieselgel (40 cm × 2.5 cm, –25 °C) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol (20/1) eluiert man zunächst eine orangefarbene Zone, die 50 mg (17%) **4** enthält, anschliessend eine hellrote Zone, die 75 mg (23%) **5** ergibt. Umkristallisation aus n-Pentan bei –30 °C liefert analysenreines **4** bzw. **5**. Eine dritte, braune Zone, die 30 mg (8%) **1** enthält, eluiert man mit n-Pentan/Toluol (5/1).

Massenspektrum von **4**: M⁺ 414 (13); M⁺ – nCO (n = 1–6) 386 (22), 358 (19), 330 (2), 302 (16), 274 (35), 246 (100); Fe₂S⁺ 144 (35); HCCPh⁺ 102 (2); Fe⁺ 56 (5).

Massenspektrum von **5**: M^+ 472 (19); $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-6$) 444 (21), 416 (25), 388 (77), 360 (23), 332 (78), 304 (100); $M^+ - 6\text{CO} - \text{Fe}$ 248 (100); $\text{Fe}_2\text{SHCCPh}^+$ 246 (67); Fe_2SPh^+ 221 (42); Fe_2S^+ 144 (100); Fe^+ 56 (12).

*Darstellung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{TMP})_2(\eta^2-\mu_2-\text{H}_2\text{CCPh})(\mu_2-\text{S}^i\text{Bu})$ (**6**)*

300 mg (0.6 mmol) **5** werden mit 0.4 ml (3.2 mmol) TMP versetzt und in 30 ml Toluol 5 h bei 50 °C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Chromatographie über eine Kieselgelsäule (30 × 1.5 cm, -30 °C) erhält man mit Toluol/Et₂O (10/1) 410 mg **6** (quantitative Umsetzung).

Massenspektrum von **6**: M^+ 664 (2); $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-4$) 636 (1), 608 (4), 580 (4), 552 (25); $M^+ - 4\text{CO} - {}^i\text{Bu}$ 495 (24); $M^+ - 3\text{CO} - \text{TMP}$ 456 (2); $M^+ - 4\text{CO} - \text{TMP}$ 428 (9); $\text{Fe}_2\text{S}(\text{TMP})^+$ 392 (1); $\text{Fe}_2(\text{TMP})(\text{H}_2\text{CCPh})(\text{S}^i\text{Bu})^+$ 372 (12); $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{CCPh})(\text{S}^i\text{Bu})^+$ 304 (6); $\text{Fe}_2\text{S}(\text{TMP})^+$ 268 (5); $\text{Fe}(\text{H}_2\text{CCPh})(\text{S}^i\text{Bu})^+$ 248 (16); $\text{Fe}_2\text{S}(\text{H}_2\text{CCPh})^+$ 247 (20); Fe_2S^+ 144 (5); $\text{HS}(\text{H}_2\text{CCPh})^+$ 136 (16); TMP^+ 124 (37); $\text{PO}(\text{OMe})_2^+$ 109 (54); $\text{P}(\text{OMe})_2^+$ 93 (100); PS^+ 63 (59); ${}^i\text{Bu}^+$ 57 (35); Fe^+ 56 (11).

*Eintopfsynthese von **4***

(a) Umsetzung von HS^iBu und HCCPh mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

10.0 g (18 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ werden in 250 ml Toluol eingetragen und mit 2.6 ml (22 mmol) HS^iBu sowie 2.6 ml (25 mmol) HCCPh versetzt. Man rührt 4 h in einem auf 70 °C vorgeheizten Ölbad und zieht aus der braunroten Lösung das Lösungsmittel bei 40 °C ab. Der Rückstand wird mit 50 ml n-Pentan extrahiert; das braunrote Extrakt lässt man in eine Säule (Kieselgel, 50 × 3 cm, -25 °C) einziehen. Dieser Vorgang wird mit 50 ml n-Pentan 3 mal wiederholt, bis das Extrakt grün ist. ($\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, das auch in fester Form im Kolben zurückbleibt).

Zunächst eluiert man mit n-Pentan/Toluol (10/1) folgende vier Zonen: $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2-\text{S})_2$ [16], hellrot (wenig); $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{S}^i\text{Bu})_2$ [16], tiefrot (Vergleich der IR- und Massenspektren); $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{S}^i\text{CPh}^i\text{CH}]$ (**4**); $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\eta^2-\mu_2-\text{H}_2\text{CCPh})(\mu_2-\text{S}^i\text{Bu})$ (**5**) tiefrot, 0.2 g (2%). Mit n-Pentan/Toluol (3/1) wandert ein schmutzig-grünes Gemisch aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9(\mu_2-\text{H})(\mu_2-\text{S}^i\text{Bu})$ (**1**) 0.15 g (1.5%), n-Pentan/Toluol (5/1 bis 1/1) ergibt zwei braune Zonen, welche $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\eta^2-\mu_3-{}^i\text{BuSCPh}^i\text{CHCO})(\mu_2-\text{S}^i\text{Bu})$ (**7**) (< 2%) bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_3-[\text{S}^i\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CH}^i\text{CPh}^i\text{C}(\text{O})]$ (**8**) 0.3–0.7 g (4–8%) enthalten. Ausbeuten bezogen auf eingesetztes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

Aus der Zone, welche **4** enthält (ca. 500 ml) wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in maximal 150 ml n-Pentan gelöst. Aus der Lösung fällt bei -80 °C in 24 h **4** als orangefarbenes Pulver aus (3.2 g, 39% bez. auf eingesetztes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$). Als Verunreinigung kann noch **5**, das grosse rote Kristalle bildet, enthalten sein. Analysenreines **4** erhält man durch erneutes Umkristallisieren aus n-Pentan bei -30 °C. Dunkelbraune Würfel von **7** und braune Nadeln von **8** erhält man durch Kristallisation aus n-Pentan/Toluol bei -30 °C.

Massenspektrum von **7**: $M^+ - {}^i\text{Bu}$ 503 (2); $M^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - n\text{CO}$ ($n = 1-6$) 476 (2), 448 (1), 420 (3), 392 (3), 364 (1), 336 (2); $\text{Fe}(\text{SH})(\text{S}^i\text{Bu})(\text{HCCPh})(\text{CO})^+$ 308 (1); $\text{Fe}(\text{SH})(\text{S}^i\text{Bu})(\text{HCCPh})^+$ 280 (10); $\text{FeS}_2{}^i\text{Bu}^+$ 177 (6); FeS_2^+ 120 (5); HCCPh^+ 102 (81); Fe^+ 56 (49); C_3H_5^+ 41 (100).

Massenspektrum von **8**: M^+ 442 (2); $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-3, 5-7$) 414 (3), 388 (1), 360 (2), 302 (7), 274 (19), 246 (84); $\text{Fe}_2\text{SC}_2\text{H}^+$ 169 (17); Fe_2S^+ 144 (100); HCCPh^+ 102 (79); Fe^+ 56 (77).

(b) Umsetzung von HS^tBu und HCCPh mit Fe₂(CO)₉

21.0 g (58 mmol) Fe₂(CO)₉ werden in 250 ml Toluol suspendiert. Nach Zugabe von 6.3 ml HCCPh und 6.3 ml HS^tBu wird das Gemisch in einem auf 70 °C vorgeheizten Ölbad unter starkem Rühren 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Die intensiv rote Reaktionslösung wird auf 30 ml eingengt, mit 300 ml n-Pentan versetzt und zur Extraktion der löslichen Reaktionsprodukte in ein Ultraschallbad gehalten. Die überstehende Lösung wird anschliessend über eine mit Kieselgel gefüllte Fritte (10 × 3 cm) filtriert. Der Extraktionsprozess wird mit je einem Gemisch aus 30 ml n-Pentan und 300 ml Toluol solange wiederholt bis die Rotfärbung des Filtrats deutlich schwächer wird (3 bis 5 mal).

Die vereinigten Filtrate werden zur Kristallisation der Produkte bei –80 °C aufbewahrt. Nach 1–2 Tagen fällt das gewünschte **4** mikrokristallin an. Daneben kann Fe₂(CO)₆(μ₂-S^tBu)₂ [16] in Form grosser roter Kristalle, welche durch Auslesen leicht abgetrennt werden können, vorliegen. Das mikrokristalline **4** kann noch bis zu 5% Fe₂(CO)₆(μ₂-S^tBu)₂ enthalten, welches durch Umkristallisation aus n-Pentan abgetrennt werden kann. Ausbeute an **4**: 3.5 g (15%).

Zur Isolierung weiterer Produkte wird die Extraktion mit zunächst n-Pentan/Toluol (1/1) (3 × 100 ml) fortgesetzt. Das braune Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und nach Kristallisation aus n-Pentan/Toluol (5/1) bei –80 °C erhält man 0.2 g (2%) analysenreines **8**. Mit n-Pentan/Toluol 1/3 gewinnt man schliesslich nach Kristallisation aus n-Pentan/Toluol ca. 1 g (13%) Fe(CO)₄COCH=CPhCO (**9**) als fleischfarbene Nadeln. Ausbeuten bezogen auf eingesetztes Fe₂(CO)₉.

Massenspektrum von **9**: M⁺ 326 (2); M⁺ – nCO (n = 1–6) 298 (84), 270 (6), 242 (43), 214 (56), 186 (14), 158 (100); Fe(CO)₂⁺ 112 (25); HCCPh⁺ 102 (20); Fe(CO)⁺ 84 (32); Fe⁺ 56 (55).

Tabelle 8

Charakterisierung der neu synthetisierten Verbindungen

| Verbindung | Summenformel | Molmasse | Analyse (Gef. (ber.) (%)) | | Smp. (°C) ^a |
|------------------------|--|----------|---------------------------|-----------------|---------------------------|
| | | | C | H | |
| 2 | C ₂₆ H ₂₀ Fe ₃ O ₈ S | 660.04 | 47.57 (47.31) | 2.98 (3.05) | 133 ^b |
| 4 | C ₁₄ H ₆ Fe ₂ O ₆ S | 413.95 | 40.85 (40.62) | 1.41 (1.46) | 65 |
| 5 | C ₁₈ H ₁₆ Fe ₂ O ₆ S | 472.08 | 45.87 (45.80) | 3.18 (3.42) | 120 |
| 6 | C ₂₂ H ₃₄ Fe ₂ O ₁₀ P ₂ S | 664.21 | 39.68 (39.78) | 5.06 (5.16) | 113 |
| 7 | C ₂₂ H ₂₄ Fe ₂ O ₆ S ₂ | 560.25 | 47.29 (47.17) | 4.38 (4.320) | 118 |
| 8 | C ₁₅ H ₆ Fe ₂ O ₇ S | 441.96 | 40.41 (40.77) | 1.29 (1.37) | 105 |
| 9 | C ₁₄ H ₆ FeO ₆ | 326.04 | 51.09 (51.57) | 1.76 (1.86) | 88 |
| 10 ^c | C ₄₀ H ₃₂ Fe ₂ O ₇ | 736.38 | 65.16 (65.24) | 3.66 (4.38) | 165 ^b |

^a Unkorrigiert. ^b Zersetzungspunkt. ^c Enthält ein Mol Pentan.

Umsetzung von HS^tBu und PhCCPh mit Fe₂(CO)₉

3.0 g (8 mmol) Fe₂(CO)₉, welche in 100 ml Toluol suspendiert sind, werden mit 1.2 ml (11 mmol) HS^tBu und 2.4 g (14 mmol) PhCCPh versetzt und in einem auf 75 °C vorgeheiztem Ölbad 1 h gerührt. Die tiefrote Reaktionslösung wird vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Rückstand mit n-Pentan/Toluol (10/1) extrahiert. Mit steigendem Toluol-Anteil (10% bis 50%) erhält man nacheinander Fe₃(CO)₉(μ₃-S)₂, Fe₂(CO)₆(μ₂-S^tBu)₂ [16] und unumgesetztes Tolan. Mit reinem Toluol eluiert man schliesslich tiefrotes Fe₂(CO)₆(PhCCPh)₂(CO) (**10**) [21]. Durch Umkristallisation aus n-Pentan/Toluol bei -30 °C erhält man 1.0 g (17%) der Verbindung **10** in Form roter Würfel, die noch ein Moläquivalent n-Pentan enthalten. Ausbeuten bezogen auf eingesetztes Fe₂(CO)₉.

Massenspektrum von **10**: (PhCCPh)₂(CO)⁺ 384 (100); (PhCCPh)₂⁺ 356 (24); PhCCPh⁺ 178 (78); PhCO⁺ 105 (12); Ph⁺ 77 (24).

Literatur

- 1 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, Chem. Ber., 118 (1985) 4426.
- 2 (a) G. Huttner und K. Knoll, Angew. Chem., 99 (1987) 765; Angew. Chem. Int. Ed., 26 (1987) 743; (b) K. Knoll, Th. Fässler und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 255.
- 3 G.N. Schrauzer, H.N. Rabinowitz, J. Frank und I. Paul, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 212; G.N. Schrauzer und H. Kisch, J. Am. Chem. Soc., 95 (1973) 2501.
- 4 J.A. Beer und R.J. Haines, J. Organomet. Chem., 24 (1970) 757. A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, Chem. Ber., 115 (1982) 1286.
- 5 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 234 (1982) 337.
- 6 F. Grevels, D. Schulz und E. Koerner von Gustorf, J. Organomet. Chem., 91 (1975) 341.
- 7 2: C₂₆H₂₀Fe₂O₈S, triklin, Raumgruppe (Nr.) P $\bar{1}$ (2), Z = 2, a 918.0(8), b 1194(1), c 1314(1) pm, α 94.73(6), β 110.75(6), γ 95.21(7)°, V 1332·10⁶ pm³, T 243 K, 2 θ -Bereich 2° < 2 θ < 46°, scan-Geschwindigkeit [° min⁻¹] 1.8 < $\dot{\omega}$ < 29.3, 2705 unabhängige Reflexe (I ≥ 2 σ), R₁ = 5.27%.
- 5: C₁₈H₁₆Fe₂O₆S, orthorhombisch, Raumgruppe (Nr.) Pna2₁ (33), Z = 4, a 995.9(7), b 1198.7(9), c 1657(1) pm, V 1978·10⁶ pm³, T 298 K, 2 θ -Bereich 2° < 2 θ < 48°, scan-Geschwindigkeit [° min⁻¹] 2.0 < $\dot{\omega}$ < 29.3, 1650 unabhängige Reflexe (I ≥ 2 σ), R₁ = 2.65%.
- 6: C₂₂H₃₄Fe₂O₁₀P₂S, orthorhombisch, Raumgruppe (Nr.) P2₁2₁2₁ (19), Z = 4, a 898.6(5), b 1615(2), c 2008(2) pm, V 2914·10⁶ pm³, T 298 K, 2 θ -Bereich 3° < 2 θ < 60°, scan-Geschwindigkeit [° min⁻¹] 2.5 < $\dot{\omega}$ < 29.3, 2609 unabhängige Reflexe (I ≥ 2 σ), R₁ = 5.22%.
- 7: C₂₂H₂₄Fe₂O₆S₂, monoklin, Raumgruppe P2₁/n, Z = 4, a 971.0(6), b 2193(1), c 1217.8(9) pm, β 99.43(5)°, V 2558·10⁶ pm³, T 298 K, 2 θ -Bereich 3° < 2 θ < 60°, scan-Geschwindigkeit [° min⁻¹] 2.2 < $\dot{\omega}$ < 29.3, 2006 unabhängige Reflexe (I ≥ 2 σ), R₁ = 5.32%.
- 8: C₁₅H₆Fe₂O₇S, triklin, Raumgruppe (Nr.) P $\bar{1}$ (2), Z = 2, a 683.0(7), b 747.3(8), c 1780(1) pm, α 83.99(7), β 86.77(7), γ 63.03(7)°, V 805·10⁶ pm³, T 258 K, 2 θ -Bereich 2° < 2 θ < 46°, scan-Geschwindigkeit [° min⁻¹] 1.6 < $\dot{\omega}$ < 29.3, 2087 unabhängige Reflexe (I ≥ 2 σ), R₁ = 3.69%. Die Messung erfolgte auf einem Nicolet (Syntex) P3-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL Lit. Zit. 8. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik D-7514 Eggenstein - Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53827, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 8 SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.
- 9 A. Humphries und H. Kaesz, Prog. Inorg. Chem., 25 (1979) 145.
- 10 A. Winter, Dissertation Konstanz 1983.
- 11 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 232 (1982) 47.
- 12 R.B. King, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 3600.
- 13 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. IV, Pergamon Press, Oxford 1982.
- 14 Th. Fässler und G. Huttner, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 15 D. Thorn und R. Hoffmann, Inorg. Chem., 17 (1978) 126.

- 16 W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296 (1958) 91; W. Hieber und W. Beck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 305 (1960) 265.
- 17 (a) J.L. Davidson und M. Shiralian, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 30; (b) M.T. Ashby und J. Enemark, *Organometallics*, 6 (1987) 1318.
- 18 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 225.
- 19 G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. III, F. Enke-Verlag, Stuttgart, 1978.
- 20 K. Hoffmann und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 128 (1977) 399.
- 21 W. Hübel und E. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 250.
- 22 **10**: $C_{35}H_{20}Fe_2O_7 \cdot x n-C_5H_{12}$, monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/c$ (14), $Z = 4$, a 1304.9(8), b 1140.9(9), c 2420(1) pm, β 117.39(4)°. Messbedingungen und Analyse wie unter Lit. Zit. 7. Der Kristall enthält pro Formeleinheit ein Molekül n-Pentan, welches fehlgeordnet erscheint ($R_1 = 12.4\%$). Das Ergebnis der Analyse legt den Bau von **10** zweifelsfrei fest, verlässliche Abstands- und Winkelwerte sind dagegen nicht zu erhalten. Die Struktur von **10** wurde nicht weiter verfeinert, da der Bau von solvatfreiem **10** bereits bekannt ist [23].
- 23 J. Huang, L. Shimei, H. Weiyum und W. Manfang, *Jiegou Huaxue (J. Struct. Chem.)*, 3(2) (1984) 105.