

Journal of Organometallic Chemistry, 381 (1990) 97–120
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20218

Umwandlung von Carbonylgruppen an $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ in Carben-, Carbin- und Alkinbausteine

D. Buchholz, G. Huttner *, L. Zsolnai

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

(Eingegangen den 6. Juni 1989)

Abstract

The cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ (**1**) is transformed into carbene-functionalised clusters **2** and **3** under the conditions of Fischer-type carbene syntheses. The compounds **3** contain a terminal carbene ligand $\text{R}'\text{COR}''$, whereas the carbene ligand in **2** coordinates to two metal atoms via the carbene carbon atom, and to the third iron centre through the oxygen of the $\text{R}''\text{O}$ substituent.

Irradiation of compounds **2** initiates migration of the alkoxy group from the carbene carbon atom to phosphorus. This results in a $(\mu_2\text{-RPOR}'')$ and a $(\mu_3\text{-R}'\text{C})$ group being present in **4**. Whereas these high yield reactions are conceptionally simple, the formation of minor byproducts **4b**, **5** and **6** shows that, under the reaction conditions applied, the reduction of carbonyl groups to $\text{R}''\text{C}$ and $\text{R}''\text{OC}$ cluster constituents occurs. Compounds **5** and **6** are members of a well characterised family of clusters, generally derived from **1** by its reaction with alkynes.

Compound **5** contains $\text{R}'\text{C}\equiv\text{COR}''$ as the alkyne fragment, whereas in the pentagonal bipyramidal cage **6** the alkyne constituent is $\text{R}''\text{OC}\equiv\text{COR}''$. The π -donor properties of the ethoxy groups in **6** lead to a characteristic distortion of the *closo*-geometry generally observed for compounds of this type.

All compounds have been characterised by the usual analytical and spectroscopic techniques as well as by X-ray diffraction studies for at least one member of each group of compounds.

Zusammenfassung

Der Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ wandelt sich unter den Bedingungen der Fischer'schen Carbensynthese in die carbenfunktionalisierten Cluster **2** und **3** um. Die Verbindungen **3** enthalten einen endständigen Carbenliganden $\text{R}'\text{COR}''$; der Carbenligand in **2** ist über das Carbenkohlenstoffatom an zwei Metallatome koordiniert und bindet an das dritte Eisenzentrum über den Sauerstoff des $\text{R}''\text{O}$ -Sub-

stituenten. Bestrahlung der Verbindungen **2** löst die Wanderung der Alkoxygruppe vom Carbenkohlenstoffatom an den Phosphor aus. Dadurch entsteht in **4** eine (μ_2 -RPOR'')- und eine (μ_3 -CR')-Gruppe. Während diese mit guten Ausbeuten verlaufenden Reaktionen vom Konzept her einfach erscheinen, zeigt die Bildung der Nebenprodukte **4b**, **5** und **6**, daß unter den angewandten Reaktionsbedingungen Reduktion von Carbonylgruppen in R''C- und R''OC-Clusterbausteine eintritt.

Die Verbindungen **5** und **6** gehören zu einer gut untersuchten Familie von Clustern, welche bei der Reaktion von **1** mit Alkinen gebildet werden. **5** enthält R' C \equiv COR'' als Alkinbaustein; im pentagonal-bipyramidalen Gerüst von **6** bildet R''OC \equiv COR'' den Alkinconstituenten. Die π -Donoreigenschaften der Ethoxygruppen in **6** führen zu einer charakteristischen Verzerrung der *closo*-Geometrie, die für Verbindungen dieses Typs sonst allgemein beobachtet wird.

Alle Verbindungen sind sowohl durch die üblichen analytischen und spektroskopischen Techniken als auch durch Röntgenstrukturanalysen von jeweils wenigstens einem Vertreter jeder Verbindungsgruppe charakterisiert.

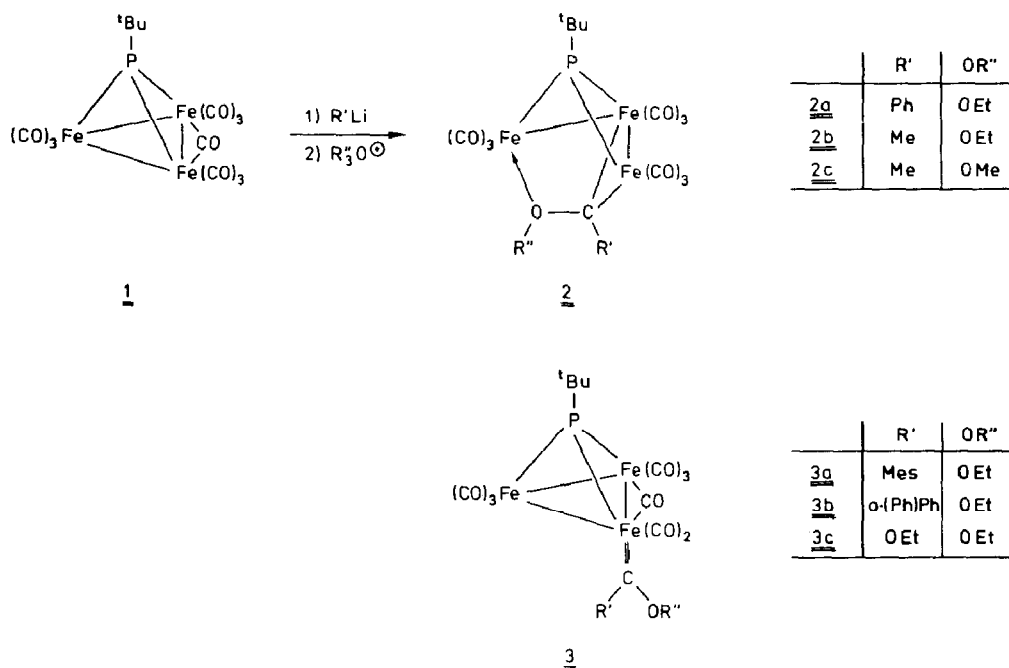
Einleitung

Die Umwandlung von metallständigen Carbonylgruppen in "Fischer-Carben"-Liganden [1] eröffnet in der Chemie einkerniger Carbonylmetallkomplexe den Zugang zu einer breiten Palette von zum Teil auch unter einem organisch-präparativen Aspekt interessanten Folgereaktionen [4]. Auf die Chemie mehrkerniger Metallkomplexe wurde die "Fischer'sche" Carbenkomplexsynthese bisher kaum angewendet [2], da die Multifunktionalität von mehrkernigen Carbonylmetallclustern offenbar zu komplexen Folgereaktionen und damit zu einer Vielzahl von Produkten führen kann. Andererseits wurde in neuerer Zeit verschiedentlich über stabile Carbonylmetallcluster mit Metallen aus der Eisentriade berichtet, welche Carbenliganden vom Fischer-Typ enthalten [3]. Stabile Verbindungen scheinen hier mit den schweren Elementen (Ru, Os) zugänglich zu sein; die jeweils eingesetzten Synthesemethoden bauen dabei nicht auf den für die Fischer'sche Carbensynthese [1] typischen nucleophilen Angriff an eine metallkoordinierte Carbonylgruppe auf. Daß dieser Syntheseweg jedoch auch an Clustern zum Erfolg führt, ist vor allem durch Geoffroy et al. belegt [5]. Wir berichten hier über die Umwandlung des Clusters Fe₃(CO)₁₀(μ_3 -¹BuP) (**1**), in die dreikernigen Carben-funktionalisierten Cluster **2** und **3**, sowie über deren Umlagerung in Carbinkomplexe Fe₃(CO)₉(μ_3 -RC)(μ_2 -¹BuPOEt) (**4**). Weiter wird über die unerwartete Bildung der Alkin Komplexe **5** und **6** berichtet.

Umwandlung von **1** in die Carben-funktionalisierten Cluster **2** und **3**

Der Cluster **1** [6] reagiert mit Lithiumorganyle zu anionischen Verbindungen (IR-Spektren: Experimenteller Teil), welche mit Alkylierungsmitteln in die Carbenkomplexe **2** umgewandelt werden können.

Die Komplexe **2a**–**2c** sind auf diese Weise mit Ausbeuten um 80% zugänglich. Mit dem sperrigen Kohlenstoff-Nukleophil Mesityllithium bildet sich der Komplex **3a**, der im Gegensatz zu den Clustern **2** einen endständigen Carbenliganden enthält.



Schema 1. Übersicht über die Carbenkomplexe **2** und **3**.

Dasselbe Gerüst wie **3a** enthält **3c**, das aus **1** durch die Reaktionssequenz (1) NaOEt; (2) Et₃O⁺ erhalten wird.

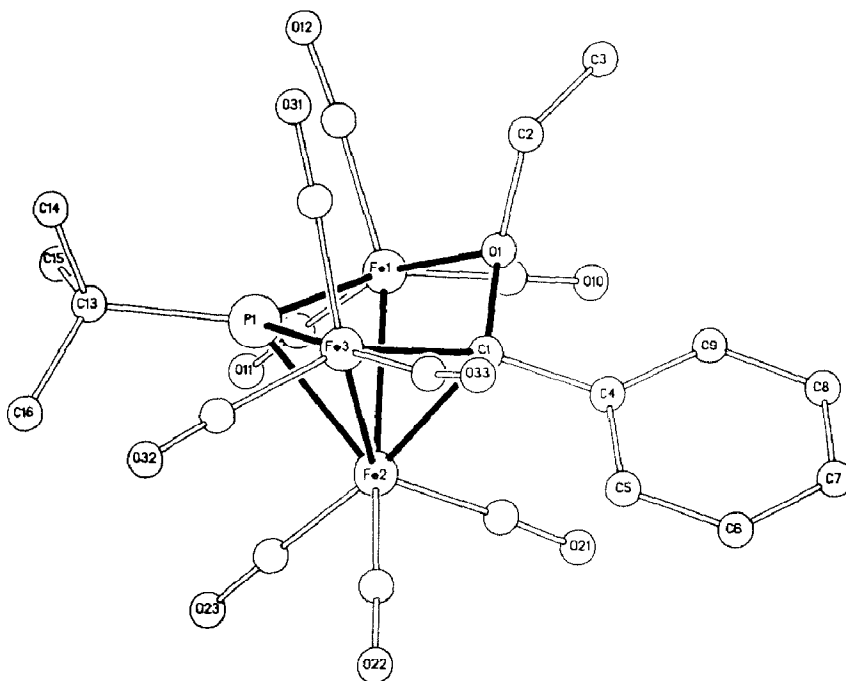
Strukturen der Verbindungen **2** und **3**

Röntgenstrukturanalysen von **2a** und **3a–3c** belegen den für **2** und **3** skizzierten Bau (Fig. 1, 2; Tab. 1, 2; [7*]). In **2a** ist ein an einer Kante offenes, aus Fe(CO)₃-Gruppen gebildetes Dreieck auf seiner Seite von einer (μ₃-^tBuP)-Gruppe überbrückt. Auf der anderen Seite des Dreiecks verbindet der Carbenligand PhC(OEt) dessen beide terminale Eisenzentren. Der Ligand bildet über das Carbenkohlenstoffatom eine μ₂-Brücke über zwei aneinander gebundene Fe(CO)₃-Gruppen (Fe(2), Fe(3); Fig. 1). Die dritte Fe(CO)₃-Gruppe wird über den Sauerstoff des Ethoxy-Substituenten im Carbenrest gebunden.

Von den beiden Eisen–Eisen-Bindungen ist diejenige, die vom Carbenkohlenstoff überbrückt wird (Fe(2)–Fe(3) 260.9(1) pm), deutlich kürzer als der Abstand Fe(1)–Fe(2) (265.6(1) pm).

Die Struktur der Verbindungen **2** ist damit denjenigen analog, welche Raubenheimer et al. für Komplexe gefunden hatten, in denen das Carben SCH₂CH₂SCI an einen zu Fe₃(CO)₉(μ₃-RP) isoelektronischen Fe₃(CO)₉(μ₃-S)-Cluster gebunden ist [8]. Die Geometrie dieses isoelektronischen Analogons von **2** entspricht auch in den oben besprochenen feineren Details derjenigen von **2a**. Anders als in den zweikernigen Verbindungen Fe₂(CO)₇(μ-RCOEt) [2b,9] bindet der carbenständige Ethoxysauerstoff in **2** nicht an das gleiche Eisenzentrum, an das

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

Fig. 1. Struktur der Verbindung **2a** [7*].

auch der Carbenkohlenstoff gebunden ist, sondern bildet eine Brücke zum dritten Eisenatom des Clusters. Da der Brückencarbenligand in **2** als η^2 -4-Elektronendonator gebunden ist, sind die Verbindungen **2** im weiteren Sinne Analoga zu den Komplexen $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\mu_3\text{-RP})$, deren Substitutionsderivate bekannt sind [10].

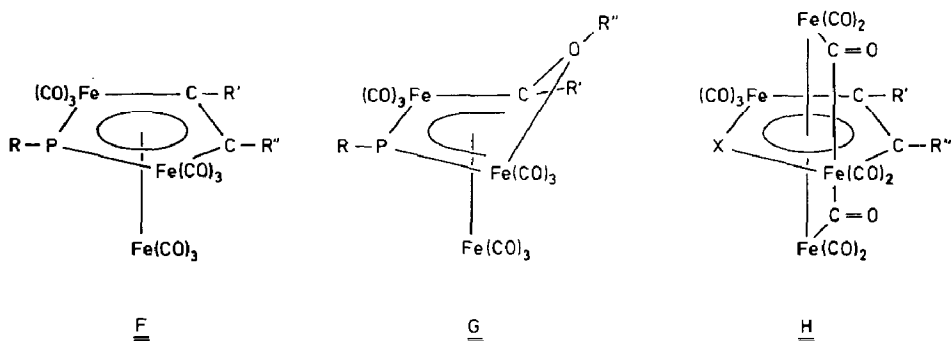
Im Rahmen eines Modells, in dem Cluster als Derivate metallorganischer π -Systeme gesehen werden [11], ergeben sich für **2** weitere interessante Analogien: Das Fünfring-Fragment $\text{C}(1)\text{Fe}(3)\text{P}(1)\text{Fe}(1)\text{O}(1)$ besitzt zwei Elektronen mehr als die

Tabelle 1

Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von **2**

(In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.)

Fe(1)–Fe(2)	265.6(1)	Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	88.8(1)
Fe(2)–Fe(3)	260.9(1)	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	73.6(1)
P(1)–Fe(1)	222.7(1)	Fe(2)–P(1)–Fe(3)	72.2(1)
P(1)–Fe(2)	220.6(1)	Fe(2)–C(1)–Fe(3)	79.3(1)
P(1)–Fe(3)	222.3(2)	Fe(2)–C(1)–O(1)	106.0(4)
Fe(1)–O(1)	199.1(4)	Fe(3)–C(1)–O(1)	114.6(2)
Fe(2)–C(1)	208.9(5)	Fe(3)–C(1)–C(4)	127.7(4)
Fe(3)–C(1)	199.8(5)	Fe(2)–C(1)–C(4)	117.1(3)
C(1)–O(1)	146.0(5)	O(1)–C(1)–C(4)	107.8(3)
C(1)–C(4)	150.3(6)	Fe(1)–O(1)–C(1)	107.5(3)
O(1)–C(2)	147.8(6)		
Fe(2)–C(1)–O(1)–Fe(1)	9.5		
Fe(3)–C(1)–O(1)–Fe(1)	–75.9		
C(4)–C(1)–O(1)–C(2)	–79.9		



Schema 2. Komplexe metallorganischer π -Liganden (X = RP, S).

Fragmente $\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{CR}')(\text{CR}'')\text{Fe}(\text{CO})_3\text{PR}}$, welche als facial koordinierte, ebene 4π -Liganden in Halbsandwich- und Trippeldeckerkomplexen bekannt sind (vgl. F, H in Schema 2).

Dieser Überschuß von zwei Elektronen führt zu einer Abwinkelung des fünfgliedrigen Rings derart, daß nur das im weiteren Sinne butadienanalogue 4-Zentren- 4π -System C(1)Fe(3)P(1)Fe(1), (G, Schema 2), an die faciale $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert ist. Zahlreiche Beispiele des hier diskutierten Effekts sind aus der Chemie der Alkinderivate (μ_3 -RP)- [12] und (μ_3 -S)-verbrückter [13] Carbonyl-eisencluster bekannt [11b]. Eine Betrachtungsweise für 2 entsprechend G würde erwarten lassen, daß die Atome C(1), Fe(3), P(1) und Fe(1) in einer Ebene liegen und daß auch die zu den Substituenten an P(1) und C(1) ausgehenden Bindungsvektoren in dieser Ebene liegen. Dies ist in der Tat annähernd der Fall (Ebene C(1)Fe(3)P(1)Fe(1); mittlere Abweichung: 11.7 pm; Abweichung anderer Atome C(4): +38.4 pm, C(13): +9.7 pm, Fe(2): +174.3 pm, O(1): -78.9 pm).

Die Gerüststruktur der Verbindungen 3 (Fig. 2) entspricht der der Stammverbindung 1 [10], von der sich 3 durch den Ersatz einer terminalen Carbonylgruppe durch einen Carbenrest ableitet. Durch diese Substitution ist die auch kristallographisch belegte C_s -Symmetrie von 1 [10] gestört. Die vom Carben-substituierten Eisen (Fe(2)) ausgehenden Eisen-Eisen-Bindungen sind in den Verbindungen 3 systematisch länger als die entsprechenden Abstände in den carbonylsubstituierten Verbindungen 1 [10] (Tab. 2). Am stärksten ausgeprägt ist dieser Längenunterschied für den Abstand Fe(1)-Fe(2) (264.7 pm in 1 [10]) (Tab. 2). Übereinstimmend mit der Ausgangsverbindung 1 ist der Abstand P(1)-Fe(1), das heißt der Abstand von dem Brückenphosphor zu dem am niedrigsten substituierten Eisenzentrum (vgl. 1: P(1)-Fe(1): 212.4 pm; P(1)-Fe(2) bzw. P(1)-Fe(3): 217.4 pm [10]) (Tab. 2), der kürzeste. Die Carbenkohlenstoffatome sind in allen drei Verbindungen 3 streng eben koordiniert (mittlere Abweichung von der besten Ebene: 3a: 0.7 pm, 3b: 1.7 pm, 3c: 0.2 pm).

Die Lage der Bindungsachse Fe-C_{Carben} (Fe(2)-C(14)) relativ zum Clustergerüst stimmt in allen drei Derivaten 3 gut überein (vgl. Winkel X-Fe(2)-C(14), Tab. 2). Die Bindung Fe(3)-C(7) zu der Carbonylgruppe, welche bezüglich ihrer Stellung im Cluster der des Carbenliganden entspricht (Fig. 2), weist, wie die Bindungswinkel (Tab. 2) belegen, in eine zur Bindung Fe(2)-C(14) annähernd symmetrisch äquivalente Richtung. Der im Vergleich zu einer Carbonylgruppe unterschiedliche Raumspruch der Carbenreste in 3 wirkt sich also auf die Eisenkoordination im

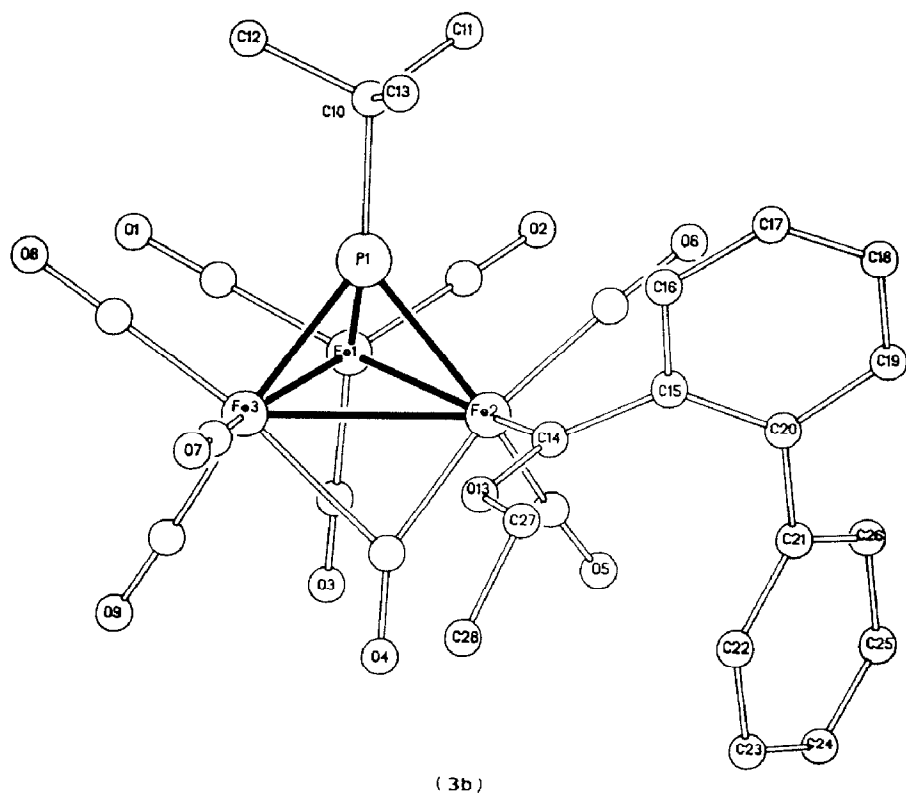
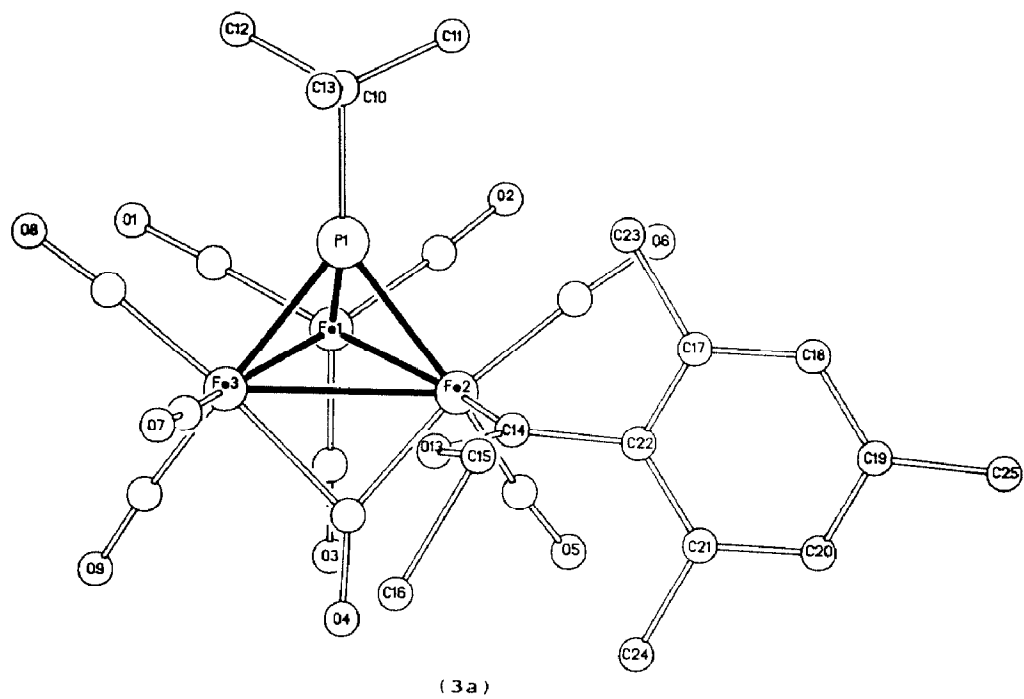


Fig. 2. Strukturen der Verbindungen 3 [7*].

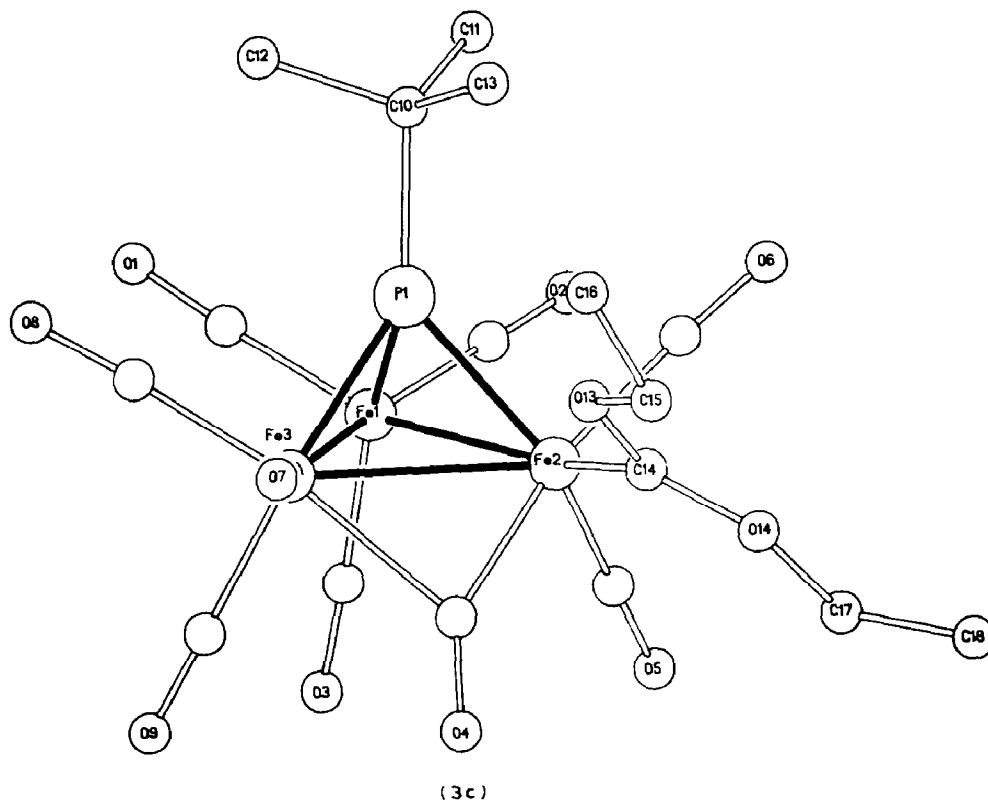


Fig. 2 (Fortsetzung).

Tabelle 2

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von 3

(In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.)

	3a	3b	3c
Fe(1)–Fe(2)	270.4(3)	269.6(3)	267.2(2)
Fe(1)–Fe(3)	265.6(3)	266.1(3)	266.9(2)
Fe(2)–Fe(3)	265.0(3)	265.4(3)	263.7(2)
P(1)–Fe(1)	213.2(4)	213.1(4)	213.2(2)
P(1)–Fe(2)	218.8(4)	218.4(4)	217.8(2)
P(1)–Fe(3)	217.7(5)	216.3(5)	217.1(2)
P(1)–C(10)	187 (2)	188 (2)	186.8(7)
Fe(2)–C(14)	187 (1)	190 (1)	194.3(4)
C(14)–O(13)	133 (2)	132 (2)	130.1(6)
C(14)–O(14)	–	–	129.8(5)
Fe(3)–Fe(2)–C(14)	107.9(4)	106.8(4)	105.1(1)
Fe(1)–Fe(2)–C(14)	166.8(4)	164.4(4)	162.4(2)
P(1)–Fe(2)–C(14)	120.1(5)	116.0(4)	113.1(2)
Fe(2)–Fe(3)–C(7)	107.3(6)	104.8(6)	104.3(2)
Fe(1)–Fe(3)–C(7)	166.4(6)	164.3(7)	160.2(2)
P(1)–Fe(3)–C(7)	116.7(7)	115.7(7)	110.4(2)
Fe(2)–C(14)–O(13)	118 (1)	119 (1)	117.7(3)
Fe(2)–C(14)–X ^a	126.3(9)	125 (1)	131.5(3)
C(14)–O(13)–C(15)	118 (2)	123 (1)	121.5(3)
C(14)–O(14)–C(17)	–	–	121.1(3)
Fe(3)–Fe(2)–C(14)–O(13)	–1.5	38.6	–24.4
Fe(3)–Fe(2)–C(14)–X ^a	–179.0	–140.7	149.6

^a An C(14) gebundenes Kohlenstoffatom des organischen Restes R'.

Cluster kaum aus. Die Rotationsstellung, welche die von den Carbenkohlenstoffatomen und ihren drei nächsten Nachbarn aufgespannten idealisierten Ebenen relativ zum Clustergerüst einnehmen, ist dagegen wie Fig. 2 und die Torsionswinkel in Tab. 2 zeigen, in den Verbindungen **3** deutlich verschieden. **3a** und **3b**, in denen das Carbenkohlenstoffatom unterschiedliche organische Substituenten trägt, ist die Rotationsstellung jeweils so, daß die sperrige Gruppe vom Cluster wegzeigt (Fig. 2). Dieser Effekt ist sicher sterisch bedingt; ohne daß dies auf der Basis des vorliegenden Materials als bewiesen gelten könnte, legen die Daten doch nahe, daß die π -Wechselwirkung zwischen den Zentren C(14) und Fe(2) dann optimal ist, wenn die Koordinationsebene des Carbenkohlenstoffs parallel zur Kante Fe(2)–Fe(3) orientiert ist (**3a**). Mit zunehmender Abweichung aus dieser "idealen" Stellung werden die Abstände Fe(2)–C(14) länger. In **3c** dürfte, wie die kurzen C(14)-Sauerstoff-Abstände (130 pm) belegen, die π -Rückbindung vom Eisen zum Carbenliganden kaum mehr eine Rolle spielen; der Carbenrest dürfte daher in **3c** um die Achse Fe(2)–C(14) nahezu frei drehbar sein, und die für **3c** beobachtete Rotationsstellung sollte daher allein sterisch zu erklären sein.

Spektren von **2** und **3**

Die Isomeren **2** und **3** lassen sich bereits anhand ihrer IR-Spektren einfach unterscheiden (Tab. 3). Besonders charakteristisch ist das Auftreten einer der Brückencarbonylgruppe in **3** zuzuordnenden langwelligen $\nu(\text{CO})$ -Absorption (**3a**: 1860 cm^{-1} , **3b**: 1866 cm^{-1} , **3c**: 1835 cm^{-1}). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **2** und **3** zeigen jeweils die erwarteten Signalmuster (Tab. 3). Die Unterscheidung zwischen endständigem Carben (**3**) und Brückencarben (**2**) ist zweifelsfrei anhand der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren möglich: Die Carbenzentren der brückenständigen Carbenliganden in **2** führen zu Carbenkohlenstoffsignalen um 190 ppm (Tab. 3). Die terminalen Carbenliganden von **3** zeigen die entsprechende Resonanz in jedem Fall bei wesentlich tieferem Feld (**3a**: 326.5 ppm, **3b**: 306.6 ppm, **3c**: 249.3 ppm). Die Resonanzen für die Verbindungen **3** liegen innerhalb des Bereichs, der für Komplexe mit terminalen Carbenliganden charakteristisch ist [4,14].

Die starke paramagnetische Verschiebung, welche für die Kohlenstoffzentren terminaler Carbenliganden ganz allgemein beobachtet wird, wird sicher in erster Linie durch die vergleichsweise schwache Metall–Kohlenstoff- π -Wechselwirkung induziert, die zu niedrig liegenden Metall–Kohlenstoff- π^* -Orbitalen führt. Die Einbeziehung von Elektronenkonfigurationen, an denen diese niedrig liegenden π^* -Orbitale teilhaben, in den elektronischen Grundzustand, führt notwendig zu stark paramagnetisch verschobenen Signalen [15]. Die Situation ist hier sicher ähnlich zu der, die für Phosphinidenkomplexe experimentell belegt und analysiert wurde [16]. Erst in zweiter Linie dürfte die Ladungsdichte an den Carbenkohlenstoffatomen für die Deutung der beobachteten Verschiebung eine Rolle spielen. Wenngleich für Verbindungen des Typs **3** mit den Komplexen **3a**, **3b** und **3c** zu wenig Material vorliegt, so legen die strukturanalytischen Befunde (s.o.) doch folgende Deutung nahe: Sowohl die Carbenkohlenstoff–Sauerstoff- als auch die Carbenkohlenstoff–Eisen-Abstände von **3a**, **3b** bzw. **3c** sind deutlich verschieden (Tab. 2). Sie belegen, daß in **3c** das Elektronendefizit des Carbenkohlenstoffatoms wesentlich durch seine π -Wechselwirkung mit den beiden carbenständigen OEt-

Tabelle 3

Spektroskopische Daten der neu synthetisierten Verbindungen

Verb.	IR	¹ H-NMR ^a	³¹ P-NMR ^a	¹³ C-NMR ^a	
2a	2070w, 2037vs,	1.31(T,3H) ³ J(HH) 7.0 Hz	531.3(S)	12.8(S), 33.8(S), 45.6(D), 84.7(S), 123.5(S), 126.0(S), 128.3(S), 155.5(S), 185.0(D), 207.0(S), 209.1(S), 210.3(S),	
	2013vs, 2004vs,	1.84(D,9H) ³ J(PH) 16.1 Hz			
	1985m, 1973w,	3.59(Qu,2H) ³ J(HH) 7.0 Hz			
	1966m, 1950vw	7.05–7.30(M,5H)			
2b	2071m, 2038vs,	1.01(T,3H) ³ J(HH) 7.0 Hz	549.4(S)	211.2(S), 213.2(S)	
	2010vs, 2002vs	1.77(D,9H) ³ J(PH) 16.0 Hz			
	1985s, 1983sh	2.44(D,3H) ⁴ J(PH) 1.7 Hz			
	1970sh, 1967vs 1955w	3.84(Qu,2H)			
2c	2071m, 2038vs,	1.79(D,9H) ³ J(PH) 16.0 Hz	551.2(S)	33.6(S), 41.4(S), 45.8(D), 69.3(S), 188.1(D), 205.5(S), 209.9(S), 210.4(S), 210.8(S), 213.6(S)	
	2011vs, 2003vs,	2.44(D,3H) ⁴ J(PH) 1.9 Hz			
	1985s, 1970sh, 1967s, 1956w	2.90(S,3H)			
3a	2061s, 2018vs	1.34(T,3H) ³ J(HH) 7.0 Hz	516.7(S)	14.3(S), 19.4(s), 20.9(S), 32.7(S), 46.3(D), 75.0(S), 128.0(S), 128.9(S), 138.7(S), 147.8(S), 216.8, 326.5(S)	
	1997s, br,	1.97(D,9H) ³ J(PH) 18.2 Hz			
	1979m, 1959w,	2.17(S,6H)			
	1860w	2.28(S,3H) 3.97(Qu,2H) ³ J(HH) 7.0 Hz 6.86(S,2H)			
3b	2061m, 2019vs,	1.42(T,3H) ³ J(HH) 7.0 Hz	517.6(S)	14.6(S), 32.6(S), 45.7(D), 76.7(S), 119.8(S), 126.9(S), 129.2(S), 130.0(S) 131.4(S), 136.9(S), 139.0(S), 149.7(S) 215.9(S,br), 306.0(S)	
	2005s, 1998s,	1.87(D,9H), ³ J(PH) 18.2 Hz			
	1977m, 1951w,	4.35(Qu,2H) ³ J(HH) 7.0 Hz			
	1866vw	7.20–7.65(M,9H)			
3c	2060m, 2013vs,	1.42(T,3H) ³ J(HH) 7.0 Hz	519.2(S)	14.2(S), 32.5(S), 45.6(D), 71.6(S), 217.7(S), 249.3(S)	
	1996m, 1986s,	1.98(D,9H) ³ J(PH) 17.9 Hz			
	1970m, 1951w 1835w	4.69(S, br, 4H)			
4a	2075m, 2024s,	1.10(T) ³ J(HH) 7.0 Hz	405.0(S)	15.2(D), 15.7(D), 27.3(PT), 50.0(D), 52.8(D), 66.5(D), 127.7(S), 127.8(S), 127.9(S), 128.0(S), 129.9(S), 130.3(S) 158.1(S), 158.7(S), 215.9(br), 269.5(D, ² J(PC) 16.3 Hz) 279.3(D, ² J(PC) 16.6 Hz)	
	2009vs, 1979m,	1.37(T) ³ J(HH) 7.0 Hz	431.5(S)		
	1965w, 1811w,	1.19(D) ³ J(PH) 17.8 Hz			
	1798w	1.46(D) ³ J(PH) 17.4 Hz 3.35(Q) ³ J(HH) 7.0 Hz 4.04(Q) ³ J(HH) 7.0 Hz 7.05–7.45(M)			
	4b	2073m, 2023m,	1.15(T) ³ J(HH) 7.0 Hz		407.9(S)
		2015s, 2006vs,	1.32(T) ³ J(HH) 6.9 Hz		421.5(S)
1976m, 1945vw,		1.53(T) ³ J(HH) 7.0 Hz			
1807sh, 1797w,		1.21(D) ³ J(PH) 16.9 Hz 1.47(D) ³ J(PH) 17.2 Hz 3.55(Qu) ³ J(HH) 6.9 Hz 3.70(Q) ³ J(HH) 7.0 Hz 4.23(Q) ³ J(HH) 7.0 Hz			
5		2067m, 2027vs,	1.14(D,9H) ³ J(PH) 17.9 Hz	180.2(S)	14.5(S), 27.9(S), 46.9(D), 72.2(S), 126.5(S), 127.5(S), 127.9(S), 128.9(S), 129.9(S), 130.6(S), 140.7(S), 141.6(S), 211.7(S)
		2017s, 1998m,	1.65(T,3H) ³ J(HH) 7.0 Hz		
	1980w, 1968w	3.91(Q) ³ J(HH) 7.0 Hz 4.40(Q) ³ J(HH) 7.0 Hz 7.20–7.50(M) 7.80–8.00(M)			
	6	2071w, 2032vs,	1.02(D,9H) ³ J(PH) 20.0 Hz		
2020s, 2007s,		1.09(T,6H) ³ J(HH) 6.9 Hz			
2000m, 1989m,		3.61(Qu,4H) ³ J(HH) 6.9 Hz			
1970w, 1951w 1837w					

^a In CDCl₃.

Gruppen ausgeglichen wird. Entsprechend ist der Eisen–Kohlenstoff-Abstand in **3c** deutlich länger als der, der für **3a** und **3b** beobachtet wird (Tab. 2): Die Carbenkohlenstoff–Eisen- π -Wechselwirkung ist deswegen klein und jedenfalls deutlich kleiner als in **3a**. Die damit belegten unterschiedlichen Carbenkohlenstoff–Eisen- π -Systeme spiegeln sich offenbar in den ^{13}C -NMR-Verschiebungen wieder. Für **3b** werden ähnliche Abstände beobachtet wie für **3a** (s.o.). Seine ^{13}C -NMR-Resonanz findet sich entsprechend bei 306.6 ppm.

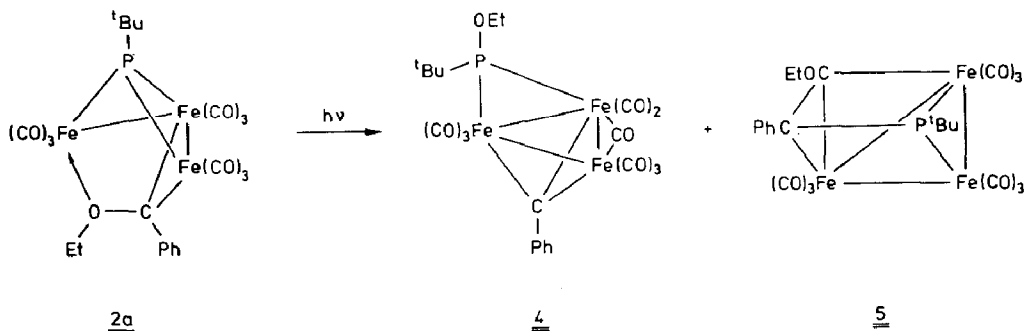
In der Lage der ^{31}P -NMR-Resonanzsignale unterscheiden sich die Verbindungen vom Typ **2** und **3** nur vergleichsweise wenig (Tab. 3). Auffällig ist, daß die chemische Verschiebung für die kantengeöffneten Cluster **2**, in denen die RP-Gruppe nur zwei Metall–Metall-Bindungen überbrückt, entgegen den bisherigen Erfahrungen etwas stärker paramagnetisch ist als für die Cluster **3**, in denen der RP-Ligand drei Metall–Metall-Bindungen überbrückt. Die ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten von Clustern, in denen eine RP-Gruppe drei Metallatome überbrückt, die ihrerseits durch drei, zwei oder eine Metall–Metall-Bindung zusammengehalten werden [10], ließen sich bisher widerspruchlos in einem Modell einordnen, nach dem mit zunehmender Zahl von Metall–Metall-Bindungen die ^{31}P -NMR-Signale schrittweise deutlich paramagnetisch verschoben werden. Die Verbindungspare **2**, **3** stellen eine Ausnahme von dieser Regel dar, wobei die Ausnahme nicht im Betrag, sondern in deren Richtung zu sehen ist. Diese Diskrepanz muß mit dem Brückencarbenliganden von **2** im Zusammenhang stehen. Die Verbrückung der drei Eisenzentren in einem Komplex mit einem einseitig kantengeöffneten $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3$ -Gerüst wie sie etwa in $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-X})$ ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) vorliegt, hat für sich keine Abweichung von der oben zitierten Regel zur Folge [17]. Die Lage der ^{31}P -NMR-Signale der Verbindungen **3** (Tab. 3) zeigen, daß der Ersatz einer Carbonylgruppe in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-RP})$ ($\delta = 520$) [6] durch einen terminalen Carbenliganden die Lage der ^{31}P -Resonanzen der $(\mu_3\text{-RP})$ -Brücke kaum beeinflusst.

Umwandlung der Carbenkomplexe **2** in Carbinkomplexe **4**

Lösungen der Carbenderivate **2**, die zunächst rote Farbe zeigen, verfärben sich beim längeren Stehen (2 Tage) bei Raumtemperatur in nicht abgedunkelten Gefäßen zunehmend nach grün. Die Grünfärbung wird durch Licht beschleunigt. Die zugrunde liegende Reaktion wurde am Beispiel der photochemischen Umwandlung von **2a** in **4** untersucht. In Lösungen von **2a** (in CH_2Cl_2) bildet sich beim Bestrahlen (experimenteller Teil) nach kurzer Zeit **4**.

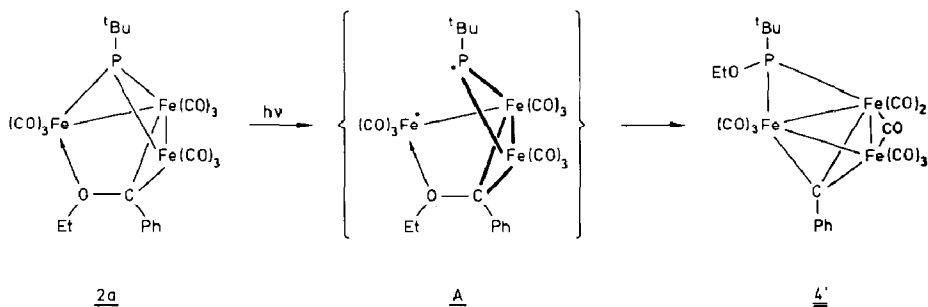
Da **4** ebenso beim Bestrahlen von n-Pentan-Lösungen von **2a** entsteht, ist ausgeschlossen, daß das als Solvens verwendete Dichlormethan direkt in den Reaktionsablauf eingreift. Aus den grünen Reaktionslösungen wird **4** nach chromatographischer Aufarbeitung und Kristallisation rein erhalten; als Nebenprodukt, das chromatographisch abgetrennt werden kann, erhält man **5** (s.u.). Der für **4** angegebene Bau wird durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt (Fig. 3, Tab. 4, [7*]).

4 enthält ein kantengeschlossenes Dreieck, das aus $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen aufgebaut ist. Alle drei Eisenzentren sind durch eine $(\mu_3\text{-R}'\text{C})$ -Einheit überbrückt. Zusätzlich trägt eine Eisen–Eisen-Kante einen $(\mu_2\text{-}^t\text{BuPOEt})$ -Liganden. Das Gerüst des $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-RPOR}'')(\mu_3\text{-R}'\text{C})$ -Komplexes wäre spiegelsymmetrisch, wenn nicht eine der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen eine symmetrische Brückenbindung zu dem unter der



Schema 3. Bildung der Verbindungen 4 und 5. /

idealisierten Symmetrie symmetrisch unabhängigen Eisen bildete (Fig. 3). Die Verbindungen 2a und 4 haben die gleiche Zusammensetzung und sind damit Strukturisomere: In 2a ist die OEt-Gruppe an den Carbenkohlenstoff gebunden; in 4 findet sie sich als Substituent am brückenständigen RPOEt-Liganden. Die Umwandlung von 2a in 4 entspricht also der Wanderung des OEt-Restes an den ^tBuP-Liganden; im Zuge dieser Wanderung wird aus dem Carbenliganden von 2a die μ_3 -Carbineinheit von 4. Aus dem Phosphinidenliganden von 2a bildet sich der Phosphidbrückenligand von 4. Die guten Ausbeuten an 4 ($\approx 70\%$) zeigen, daß die photochemische Aktivierung von 2a den Reaktionskanal der zu 4 führt, vergleichsweise selektiv öffnet. Ein möglicher Bildungsweg für 4 aus 2a ist in Schema 4 aufgezeigt.



Schema 4. Mechanistische Hypothese zur Bildung von 4 aus 2a.

Einleitender Schritt könnte die photochemisch ausgelöste Öffnung einer Phosphor-Eisen-Bindung sein, die in Schema 4 als homolytischer Bindungsbruch beschrieben wird. Indizien für die photochemische Spaltbarkeit von Phosphor-Eisen-Bindungen sind aus Untersuchungen zur Reaktivität von 1 bekannt [18]. Die reduktive Öffnung von Phosphor-Eisen-Bindungen in (μ_3 -RP)-verbrückten Clustern ist direkt belegt [19,20]. Die hier postulierte Öffnung einer Phosphor-Eisen-Bindung bei der elektrochemischen Reduktion von (μ_3 -RP)-verbrückten Clustern sind insofern äquivalent, als, innerhalb eines einfachen Ein-Elektronen-Orbitalbildes, sowohl bei Lichtanregung als auch bei Reduktion das LUMO einer Verbindung mit einem Elektron besetzt wird. Die Annahme, daß Phosphor-Eisen-Bindungen photochemisch geöffnet werden können, erfährt damit eine Stütze. Das an einer Phosphor-Eisen-Kante geöffnete Intermediat (A, Schema 4) hat in dem in

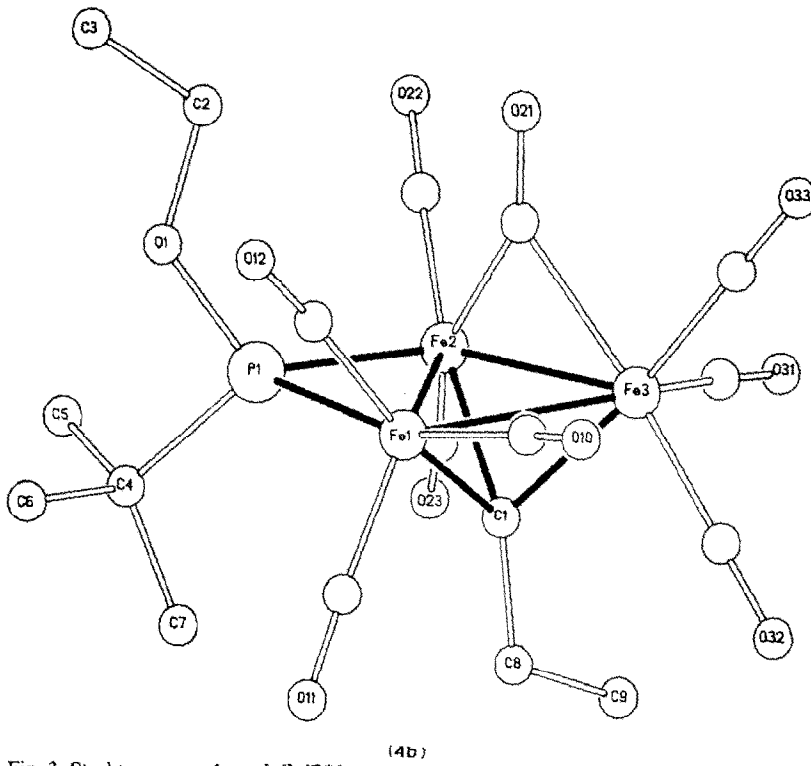
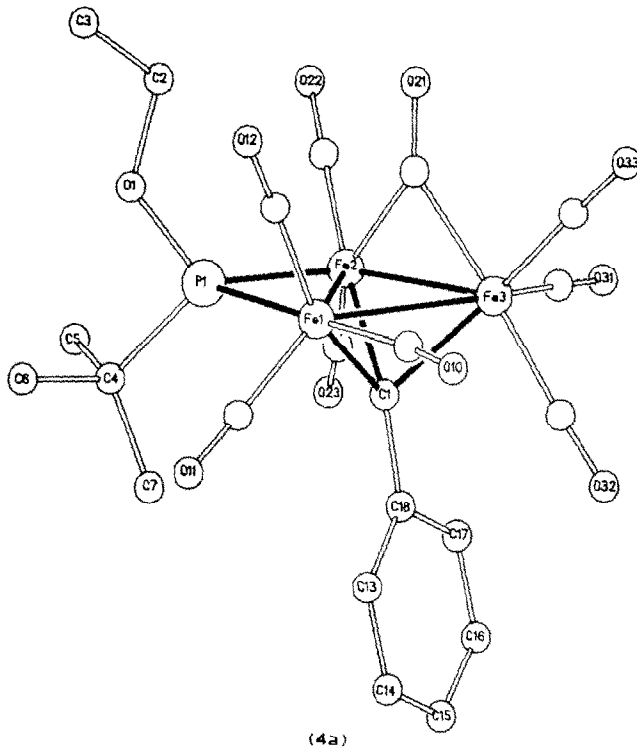


Fig. 3. Strukturen von 4a und 4b [7*].

Tabelle 4

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von **4**
(In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.)

	4a	4b
Fe(1)–Fe(2)	256.0(1)	255.4(1)
Fe(1)–Fe(3)	263.8(1)	261.4(1)
Fe(2)–Fe(3)	251.7(1)	253.5(1)
Fe(1)–P(1)	228.7(2)	226.9(2)
Fe(2)–P(1)	211.9(2)	213.4(1)
O(1)–P(1)	160.7(4)	160.8(3)
C(4)–P(1)	185.8(7)	186.5(4)
Fe(1)–C(1)	196.3(5)	197.0(5)
Fe(2)–C(1)	195.6(7)	196.7(5)
Fe(3)–C(1)	200.4(6)	196.5(4)
C(x) ^a –C(1)	149.1(9)	152.3(7)
Fe(2)–C(21)	195.2(8)	193.3(5)
Fe(3)–C(21)	197.6(7)	206.7(5)
Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	62.6(1)	61.8(1)
Fe(2)–Fe(3)–Fe(1)	59.5(1)	59.4(1)
Fe(3)–Fe(1)–Fe(2)	57.9(1)	58.7(1)
Fe(1)–P(1)–Fe(2)	70.9(1)	70.8(1)

^a C(x): Kohlenstoffatom des organischen Substituenten an C(1).

Schema 4 hervorgehobenen Teil “Butterfly”-Struktur. Für “Butterfly”-Strukturen ist bekannt, daß die beiden verbrückenden Elemente selbst durch ein- oder mehratomige Brückenbausteine verknüpft sein können [21]. Dies zeigt, daß im Intermediat **C** kein sterisches Problem für die Wanderung des OEt-Restes vom Carbenkohlenstoffatom an den Phosphor existiert. Versuche, die Carbenderivate **3** durch Bestrahlen in zu **4** analoge Carbinkomplexe umzuwandeln, schlugen fehl: Neben unlöslichen Zersetzungsprodukten erhält man hierbei nur unverändertes **3** zurück. Dies legt den Schluß nahe, daß die Wanderung der OEt-Gruppe vom Carbenkohlenstoffatom an den Phosphor einen brückenständigen Carbenliganden (vgl. **2a**) voraussetzt. Dem entspricht die Beobachtung, daß außer **2a** auch die anderen Komplexe **2** beim Bestrahlen zu grünen Verbindungen reagieren, denen auf der Basis ihrer $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren (vgl. **4**) die Gerüststruktur von **4** zukommt. Die Ausarbeitung dieser Versuche zu konkreten Synthesevorschriften und die Reinisolierung der entsprechenden Produkte steht noch aus.

Spektroskopie von **4**

Das $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum von **4** zeigt mit Absorptionen bei 1811 und 1798 cm^{-1} , daß **4** auch in Lösung Carbonylbrücken enthält (Tab. 3). Warum zwei Brückencarbonylabsorptionen beobachtet werden, wird auf der Basis der NMR-Spektren verständlich (Tab. 3). Im ^1H -NMR-Spektrum von **4** beobachtet man jeweils zwei Signalgruppen ($\approx 40/60$) für die beiden phosphorständigen Substituenten. Ebenso und im gleichen Intensitätsverhältnis werden im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Phosphorresonanzsignale für **4** gefunden (Tab. 3). Diese Beobachtungen belegen, daß **4** in zwei isomeren Formen vorliegt, welche dem Austausch der axialen und äquatorialen Substituenten am Phosphor entsprechen. Diese Art von Isomerie ist für

zweikernige phosphorverbrückte Moleküle eingehend untersucht [6.22]. Die hier besprochene Isomerie hat auch auf die Lage der ^{13}C -NMR-Resonanz des Carbin-kohlenstoffatoms einen Einfluß: Man findet für das Carbin-kohlenstoffatom zwei Signale ($\approx 40/60$), welche durch die $^2J(\text{PC})$ -Kopplung zu einem Dublett aufgespalten sind (Tab. 3).

Das Nebenprodukt 5

Als Nebenprodukt bei der Bildung von 4 wird der Cluster 5 erhalten, der auch immer dann isoliert werden kann, wenn das bei der Darstellung von 4 erhaltene Rohprodukt in weitere Reaktionen eingesetzt wird [23]. Nach dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse (Fig. 4, Tab. 5, [7*]) ist 5 ein Produkt der Form $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{BuP}(\text{Alkin})$.

Die Gerüstgeometrie von 5 stimmt auch in den feineren Details mit derjenigen überein, welche für die gerüsthomologe Verbindung $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{BuP}(\text{PhCCPh})$ bestimmt wurde [24]. Im Sinne von Fig. 4 und der entsprechend für 5 angegebenen Schemazeichnung (s.o.) läßt sich 5 als ein Cluster begreifen, in dem ein viergliedriger $\overline{\text{CCPF}}\text{e}$ -Ring an eine $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppe facial koordiniert ist [24].

Die Chemie der Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{BuP}(\text{Alkin})$, für die man bislang drei isomere Formen kennt, ist eingehend untersucht. Insbesondere sind die verschiedenen Isomerisierungsprozesse, welche zwischen den Isomeren selbst sowie ihren Carbonylierungs- und Decarbonylierungsprodukten auftreten, analysiert und in einem einfachen Modell verständlich gemacht [11a,25]. Unerwartet und zunächst

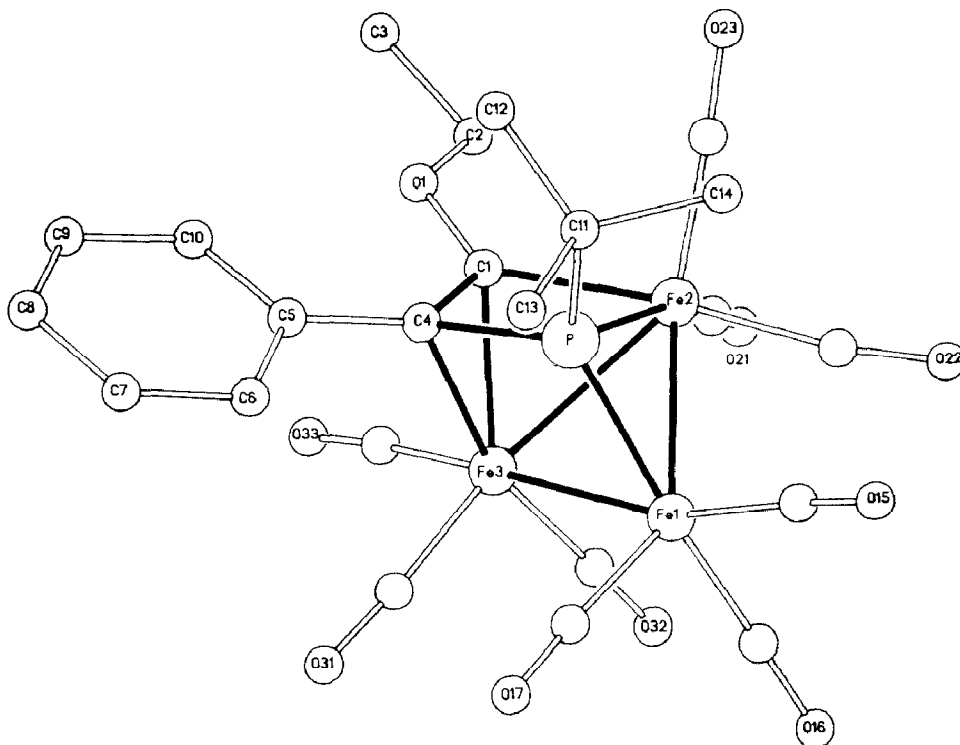


Fig. 4. Struktur von 5 [7*].

Tabelle 5

Abstände (pm) von **5**

(In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.)

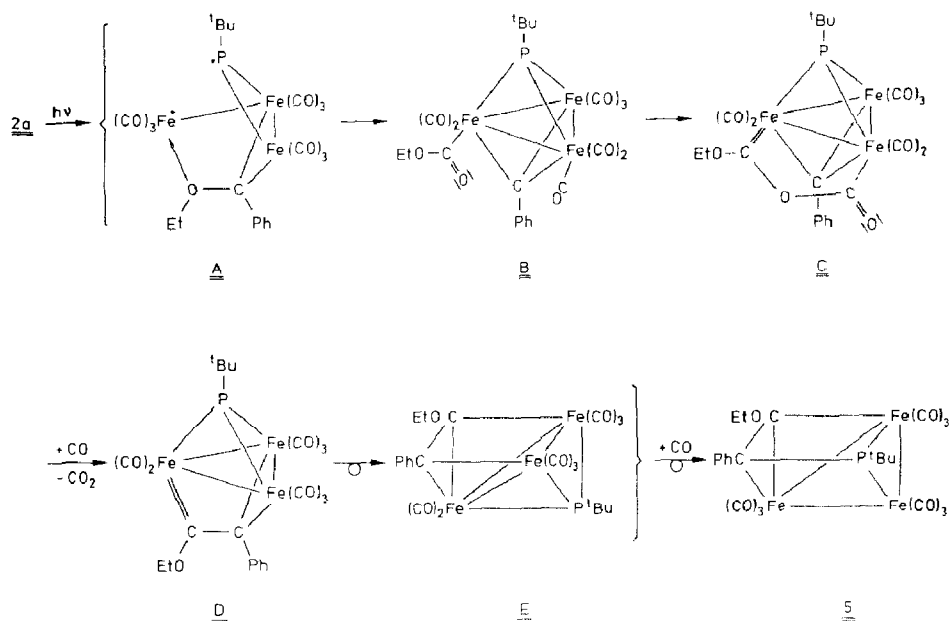
Fe(1)–Fe(2)	272.7(1)
Fe(1)–Fe(3)	269.6(1)
Fe(2)–Fe(3)	256.5(1)
P(1)–Fe(1)	214.8(2)
P(1)–Fe(2)	224.2(1)
P(1)–C(4)	180.0(9)
Fe(2)–C(1)	200.8(9)
Fe(3)–C(1)	210.5(7)
Fe(3)–C(4)	216.8(6)
C(1)–C(4)	140.3(8)

unverständlich ist jedoch die Bildung eines Clusters dieses Typs bei der photochemischen Aktivierung von **2a**.

Jeder Versuch, die Bildung von **5** aus **2a** verständlich zu machen, wird davon ausgehen müssen, daß das in **5** an den Ethoxy-Rest gebundene Alkinkohlenstoffatom von einer Carbonylgruppe des Edukts stammt. Als Redoxkopplungsprodukt könnte man dabei CO_2 ansehen. Es wurden bisher keine Versuche unternommen, den Mechanismus der Bildung von **5** experimentell aufzuklären.

Eine Hypothese, welche die Bildung von **5** aus **2a** verständlich machen kann, ist in Schema 5 wiedergegeben. Sie geht davon aus, daß das für die photochemische Bildung von **4** aus **2a** bereits postulierte Intermediat **A** (s.o.) sich nicht nur unter Übertragung des Ethoxy-Restes auf den Phosphor unter Bildung von **4** stabilisieren kann: Der Ethoxy-Rest von **A** könnte auch auf eine Carbonylgruppe übertragen werden, wobei das zwitterionisch formulierbare **B** als nächste Stufe entstehen könnte. Der Acylligand in **B**, der bei zwitterionischer Schreibweise als anionischer Carbenligand EtOCO^- zu sehen ist, könnte nun als Sauerstoff-Nukleophil eine Carbonylgruppe am benachbarten Eisen angreifen, wobei **C** entstünde. **C** sollte dann unter Einwirkung von in der Reaktionslösung stets vorhandenem Kohlenmonoxyd CO abspalten und das Zwischenprodukt **D** bilden, das sich mit einer Umlagerung zu **E** stabilisieren könnte. Komplexe des Typs **E** sind bekannt [24,25], und es ist auch bekannt, daß ihre Carbonylierung zu Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9^t\text{Bu}$ (Alkin) mit der Gerüststruktur von **5** erfolgen kann. Denkbar wäre auch die Carbonylierung von **D**, die die Öffnung der Eisen–Eisen-Bindung im fünfgliedrigen Bicyclus $\overline{\text{CCFePFe}}$ von **D** nach sich ziehen könnte. Das so gebildete Produkt der Zusammensetzung $\text{Fe}_3(\text{CO})_9^t\text{BuP}(\text{Alkin})$ ist ein Strukturisomeres von **5**. Es ist bekannt, daß die Strukturisomeren von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9^t\text{BuP}(\text{Alkin})$ sich unter milden Bedingungen ineinander unwandeln lassen [24,25].

Die Stufen **A–D** in Schema 2 sind sämtlich hypothetisch und es bestehen allenfalls für die Stufe **A** indirekte Hinweise (s.o.), welche sie als Primärprodukt der photochemischen Aktivierung von **2** plausibel machen. Entscheidend für die hier gegebene Erklärung der Deoxygenierung einer Carbonylgruppe und damit die Entstehung des Alkinbausteins von **5** ist die Annahme der Bildung von **C**, die aus stereochemischen Gründen nicht unwahrscheinlich ist: Der Dicarbenligand hätte die richtige "Spannweite", um zwei Metalle zu überbrücken; dies läßt sich aus den allgemeinen Regeln zur Chemie zweizähliger Liganden ableiten [26].



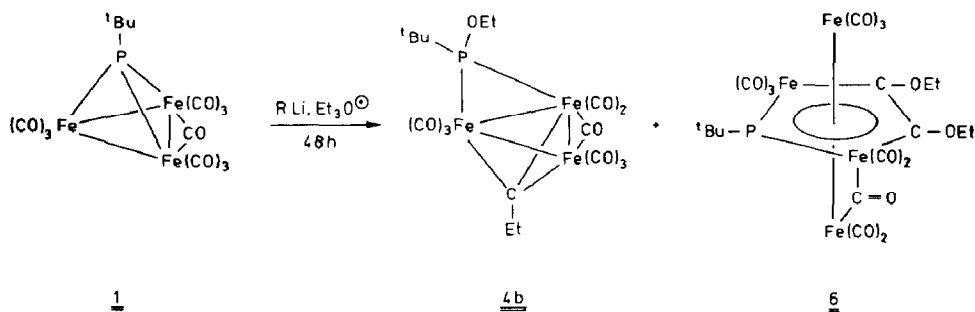
Schema 5. Hypothese zur Bildung von 5.

Die Gerüstgeometrie von 5 läßt grundsätzlich zwei Substitutionsisomere zu (Vertauschung von CPh und COEt). Die ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren von 5 belegen, daß auch in Lösung nur ein Isomeres vorliegt (Tab. 3). Für die diastereotopen Methylenprotonen des alkinständigen Ethoxyrestes werden im ¹H-NMR-Spektrum erwartungsgemäß zwei Signalgruppen gefunden (Tab. 3). Auch das $\nu(\text{CO})$ -Bandenmuster von 5 zeigt, daß nur ein Isomer vorliegt. Bandenzahl und Bandenform stimmen mit denen überein, die für das symmetrische Substitutionsderivat (CPh statt COEt [24]) beobachtet wurden. Es ist keine Verbreiterung oder Verdopplung der Signale zu erkennen. Der für Komplexe vom Typ 5 aufgefundene Isomerisierungsweg [25] läßt eine leichte Umwandelbarkeit der Substitutionsisomere von 5 erwarten, sodaß das beobachtete Isomer als das thermodynamisch stabilste Produkt anzusehen ist.

Die Nebenprodukte 4b und 6

Arbeitet man die bei der Umwandlung von 1 in 2a erhaltenen Lösungen nach Zugabe von Et₃OBf₄ erst nach 48 Stunden auf, so erhält man anstelle von 2a ein Verbindungsgemisch, das hauptsächlich aus dem Isomerenpaar 4a, 4a' besteht. Nebenprodukte um 10% Ausbeute sind die Verbindungen 4b, 4b' und 6 (Die Symbole 4a, 4a' bzw. 4b, 4b' beziehen sich auf die Isomeren, die dem Austausch axialer und äquatorialer Substituenten am Phosphor entsprechen).

4b ist ein Strukturhomologes von 4a (Fig. 3, Tab. 4, s.o.). Anstelle des (μ_3 -PhC)-Bausteins von 4a enthält es eine (μ_3 -EtC)-Baugruppe. Der Mechanismus, nach dem 4b entstehen könnte, ist unklar. Ebenso ungeklärt ist die Bildung des zweiten Nebenproduktes 6, welches als Gerüstbaustein das Diethoxyalkin EtOC≡COEt enthält. Formal entspricht die Bildung dieses Bausteins der reduktiven Kopplung



Schema 6. Bildung der Nebenprodukte **4b** und **6**

von zwei Carbonylgruppen, die an einkernigen Verbindungen in einigen Fällen realisiert werden kann [27].

Es wurde daher versucht, das Dianion $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})^{2-}$ [28] mit Triethyl-oxoniumtetrafluorborat in **6** umzuwandeln. Bei diesen Versuchen wurden jedoch stets nur das Dihydrid $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})$ erhalten; das Dianion hatte offenbar nur als protonenabziehende Base ($\text{Et}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{Et}_2\text{O}$) gewirkt.

Der Diethoxyalkin-Baustein tritt in **6** als Bestandteil eines fünfgliedrigen Rings $\overline{\text{C}(21)\text{C}(5)\text{Fe}(3)\text{P}(1)\text{Fe}(2)}$ auf, welcher von beiden Seiten her durch kappenbildende Carbonylisennguppen zu einem Tripeldeckerkomplex aufgestockt wird (Fig. 5, Tab. 6).

Zahlreiche Analoga von **6** sind in der Serie von Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{CR}'\text{-CR}''\text{Fe}(\text{CO})_3\text{XFe}(\text{CO})_3)$ ($\text{X} = \text{RP}, \text{S}; [11]$) bekannt (Schema 7 zeigt unter H deren

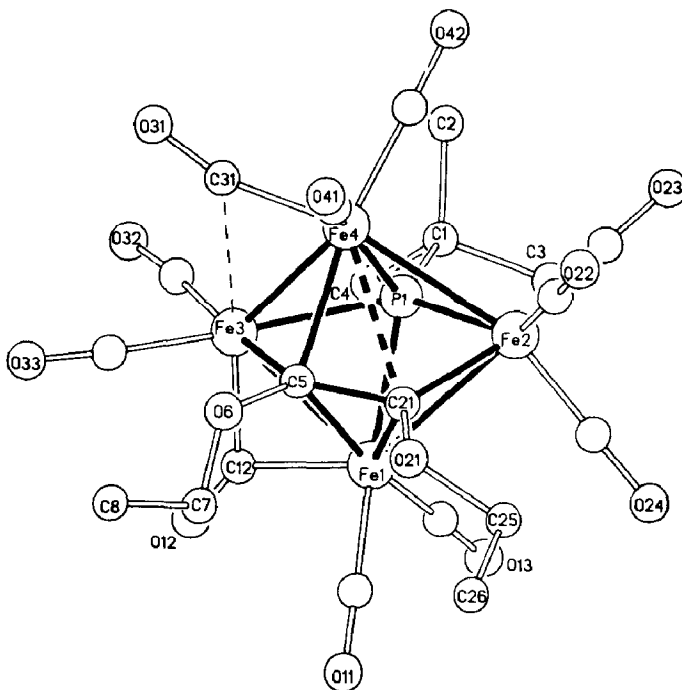


Fig. 5. Struktur von **6** [7*].

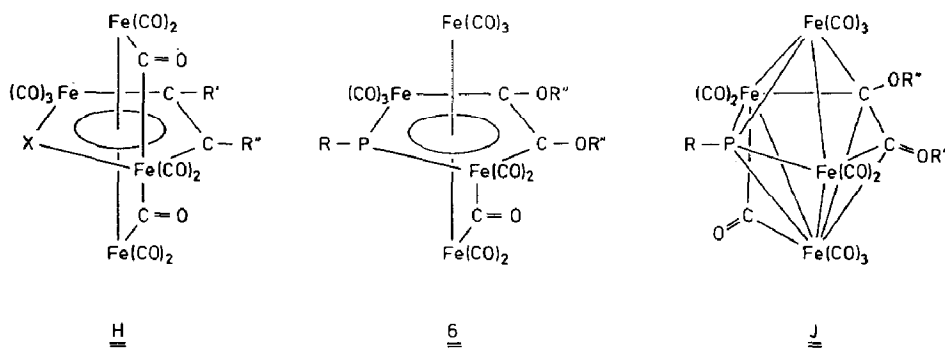
Tabelle 6

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von **6**
(In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.)

Molekül I		Molekül II	
Fe(1)–Fe(2)	275.7(2)	Fe(7)–Fe(8)	276.4(2)
Fe(1)–Fe(3)	251.5(2)	Fe(7)–Fe(5)	251.3(1)
Fe(2)–Fe(4)	266.4(2)	Fe(8)–Fe(6)	266.6(2)
Fe(3)–Fe(4)	253.9(2)	Fe(5)–Fe(6)	205.8(2)
P(1)–Fe(1)	230.5(3)	P(2)–Fe(7)	229.0(3)
P(1)–Fe(2)	223.8(3)	P(2)–Fe(8)	224.5(3)
P(1)–Fe(3)	227.9(3)	P(2)–Fe(5)	227.5(3)
P(1)–Fe(4)	232.4(3)	P(2)–Fe(6)	231.6(3)
P(1)–C(1)	192 (1)	P(2)–C(75)	193 (1)
C(5)–Fe(1)	220 (1)	C(61)–Fe(7)	222 (1)
C(5)–Fe(3)	200 (1)	C(61)–Fe(5)	204 (1)
C(5)–Fe(4)	212 (1)	C(61)–Fe(6)	211 (1)
C(5)–O(6)	147 (1)	C(61)–O(61)	143 (1)
C(5)–C(21)	145 (1)	C(61)–C(84)	141 (1)
Fe(1)–C(21)	217 (1)	Fe(7)–C(84)	215.5(9)
Fe(2)–C(21)	195 (1)	Fe(8)–C(84)	197.1(9)
Fe(4)–C(21)	249 (1)	Fe(6)–C(84)	251.7(9)
O(21)–C(21)	137 (1)	O(85)–C(84)	134 (1)
Fe(1)–C(12)	195 (1)	Fe(7)–C(51)	192 (1)
Fe(3)–C(12)	195 (1)	Fe(5)–C(51)	197 (1)
Fe(3)–C(31)	232 (1)	Fe(5)–C(64)	217 (1)
Fe(4)–C(31)	180 (1)	Fe(6)–C(64)	178 (1)
O(6)–C(5)–C(21)–O(21)	5.3	O(61)–C(61)–C(84)–O(85)	6.1
Fe(2)–C(21)–C(5)–Fe(3)	28.5	Fe(8)–C(84)–C(61)–Fe(5)	32.5
C(5)–C(21)–O(21)–C(25)	158.5	C(61)–C(84)–O(85)–C(86)	–160.0
C(21)–C(5)–O(6)–C(7)	–73.8	C(84)–C(61)–O(61)–C(65)	74.2

allgemeinen Bau). Von den bisher strukturanalytisch charakterisierten Vertretern dieser Reihe (**H**, Schema 7) [11] unterscheidet sich **6** zunächst dadurch, daß nur eines der apicalen Eisenzentren (Fe(1)) eine Brückencarbonylgruppe trägt. In allen anderen Verbindungen dieses Typs sind beide apicale Eisenzentren durch Carbonylgruppen mit ein und dem selben ringständigen Eisen verbunden. Die Atome des fünfgliedrigen metallorganischen 4π -Heterocyclus liegen mit einer mittleren Abweichung von 8 pm relativ gut in einer Ebene. Dennoch ist das Gerüst von **6** gegenüber dem seiner Strukturhomologen [11] leicht verzerrt.

Die Verzerrung läßt sich im wesentlichen als eine Rotation des Alkinbausteins aus der idealisierten Ebene des Fünfrings heraus begreifen. Dabei bleibt die Planarität des Bausteins O(21)–C(21)–C(5)–O(6) im wesentlichen erhalten (Torsionswinkel: O(6)–C(5)–C(21)–O(21): +5.3 bzw. +6.1 $^{\circ}$; vgl. Tab. 6). Der Torsionswinkel Fe(2)–C(21)–C(5)–Fe(3) (+28.5 bzw. +32.5 $^{\circ}$; vgl. Tab. 6) belegt die Richtung dieser Rotation, die dazu führt, daß die Abstände C(5)–Fe(1) und C(21)–Fe(4) die längsten C–Fe-Kontakte in **6** sind. Die Verzerrung ist in der Weise unsymmetrisch, daß der Abstand C(21)–Fe(4) mit 248.5(10) pm sehr viel länger als ein normaler C–Fe-Kontakt wird (Tab. 6). Die beobachtete Verzerrung spiegelt sich auch im dem Abstand zwischen den Alkinkohlenstoffatomen und den Sauerstoffatomen ihrer Ethoxysubstituenten wieder: Während die Bindungslänge C(5)–O(6) mit



Schema 7. Biespiele für Trippeldeckerkomplexe.

146.9(13) pm der erwarteten Einfachbindungs­länge entspricht, ist der Abstand C(21)–O(21) mit 137.4(12) pm demgegenüber eindeutig verkürzt und weist auf einen π -Bindungsanteil in dieser Bindung hin. Dieser Vorstellung entspricht näherungsweise auch die Rotationsstellung des Ethoxyrestes an C(21) relativ zur Ringebene (Torsionswinkel C(5)–C(21)–O(21)–C(25): $+158.5^\circ$; vgl. Torsionswinkel C(21)–C(5)–O(6)–C(7): -73.8°). Die mit dem kurzen Abstand C(21)–O(21) belegte π -Donorwechselwirkung dieses Ethoxysubstituenten mit dem Cluster führt diesem zusätzlich Elektronendichte zu, welche letztlich als Ursache dafür gesehen werden kann, daß das Clustergerüst sich gegenüber der sonst beobachteten idealisierten *closo*-pentagonal-bipyramidalen Geometrie verzerrt. In Schema 7, Mitte, ist **6** in der für Tripeldeckerkomplexe vom Typ **H** üblichen Schreibweise skizziert; seine Darstellung unter **J** (Schema 7) zeigt die durch die Alkoxy­substituenten bewirkte Verzerrung und interpretiert diese zugleich im Modell einer starken CO- π -Wechselwirkung an einem der beiden COR''-Bausteine. Die Verzerrung, die für **6** (**J**, Schema 7) gegenüber dem für andere Derivate dieses Typs (**H**, Schema 7) beobachteten Bau festgestellt wird, ist ein Beispiel dafür, daß π -Donorsubstituenten in Clustern eine Abweichung von dem nach den üblichen Zählregeln [29] erwarteten Bau verursachen können. In der Chemie von Boranen ist dieses Prinzip von *closo*-Boranen der Verbindungsserie B_nCl_n bzw. $B_nH_n^{2-}$ bekannt [26].

Während in der Festkörperstruktur von **6** [7] die beiden COEt-Fragmente des Diethoxyalkanbausteins deutlich verschieden und chemisch nicht äquivalent sind, beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für beide Ethoxygruppen nur ein den Ethylgruppen zuzuordnendes Signalmuster (Tab. 3). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum findet man entsprechend jeweils nur ein Signal für die Kohlenstoffatome der beiden Ethylgruppen. Auch die Alkinkohlenstoffatome ergeben nur ein Signal und auch alle Carbonylgruppen erscheinen zueinander äquivalent (Tab. 3). Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt; Messungen bei tieferer Temperatur, welche das durch die Raumtemperaturmessungen belegte dynamische Verhalten von **6** näher analysieren ließen, wurden nicht durchgeführt. Die Lage des ^{31}P -Resonanzsignals von **6** entspricht mit $\delta = 372.6$ derjenigen anderer Cluster vom Bau **H** (Schema 7) [11] mit RP-Brückenliganden. Im IR-Spektrum zeigt **6** neun $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Tab. 3), die nach Lage und Intensität sehr gut mit denen übereinstimmen, welche für verwandte Cluster dieses Bautyps **H** (Schema 7) beobachtet werden [1].

Schlußfolgerungen

(μ_3 -RP)-verbrückte Trieisen-carbonylcluster sind der "Fischer'schen" Carben-synthese [1] zugänglich.

(A) Die Carbenliganden in $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})(\text{CR}'\text{OR}'')$ können terminal gebunden sein (3) oder als μ -Alkoxy-methylenliganden und zusätzlich über den Alkoxy-sauerstoff koordiniert sein (2).

(B) In den Komplexen mit terminalen Carbenliganden (3) kann die Koordinationsebene des Carbenkohlenstoffs in verschiedenen Rotationsstellungen relativ zum Clustergerüst stehen.

(C) Carbenkomplexe $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R}'\text{COR}'')$ (μ_3 -RP) (2) wandeln sich bei photochemischer Aktivierung mit guter Selektivität unter Wanderung des R''O-Restes an den Phosphor in Carbinkomplexe $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-R}'\text{C})(\mu_2\text{-RPOR}'')$ (4) um.

(D) Bei der Synthese der Carben- und Carbinkomplexe 2–4 beobachteten Nebenprodukte belegen, daß unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen CO-Gruppen unter Bildung von RC-Fragmenten deoxygeniert werden können. Weiter wird die Bildung von Dialkoxyalkinbausteinen beobachtet, welche formal der reduktiven Kopplung zweier Carbonylgruppen entspricht.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden

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 Chromatographiesäulen haben einen Innendurchmesser von 2 cm. Das zur Synthese eingesetzte R'Li (R' = Ph) ist im Handel erhältlich; MesLi und die Eduktkomplexe wurden nach Literaturmethoden hergestellt [30,6].

Die photochemischen Reaktionen wurden in einer wassergekühlten Duran-50-Glasapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150 der Fa. Hanau) bei 12°C durchgeführt.

IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G; CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ¹H: TMS intern; ³¹P: P(OMe)₃, $\delta = 139$; ¹³C: CDCl₃, $\delta = 77$). CHN-Analysen: Carlo Erba- bzw. Heraeus-CHN-Automat. Ultraschallbad: Elma, Laboson 200.

Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit; NMR: S = Singulett, D = Dublett, T = Triplett, Qu = Quartett, Q = Quintett, M = Multiplett, PT = Pseudotriplett, br = breit. Me = Methyl, Et = Ethyl, Mes = Mesityl, Ph = Phenyl, ^tBu = tertiär-Butyl.

Darstellung der Verbindungen 2 und 3b

1 mmol (536 mg) des Clusters 1 werden in 250 ml Diethylether [31*] gelöst. Diese Lösung kühlt man auf -80°C ab und gibt 1.2 mmol R'Li (R' = Ph, Mes, Me) hinzu ($\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum in Et₂O, R' = Ph: 2070vw, 2039w, 1987m, 1962s, 1923m). Daran anschließend versetzt man die kalte Lösung mit 2 mmol Et₃OBF₄ (oder

EtOSO₂CF₃) und behandelt solange im Ultraschallbad, bis sich die ursprünglich grünlich-braune Lösung rot gefärbt hat (für **2c** verwendet man MeOSO₂CF₃ als Alkylierungsmittel, bei der "Triflat-Methode" kann die Ultraschallbadbehandlung durch 30-minütiges Rühren ersetzt werden). Hierauf zieht man die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum ab, nimmt die verbleibenden Rückstände in n-Pentan auf und chromatographiert über eine Kieselgelsäule (–25 °C, 30 cm). Mit n-Pentan als Laufmittel eluiert man eine langgestreckte rote Zone. Durch Umkristallisieren aus n-Pentan erhält man glänzend dunkelrote Kristalle (Ausbeute: **2a**: 87%, **2b**: 79%, **2c**: 75%) (Tab. 7). Der zu **3a** analoge Komplex mit einem *o*-(Phenyl)-phenyl-ethoxy-carbenliganden wurde bei einer Umsetzung erhalten, bei der **1** mit einer durch *o*-(Phenyl)-phenyl-Li verunreinigten Charge von PhLi zur Reaktion gebracht worden war. Alkylierung des Primärprodukts und Aufarbeitung durch Chromatographie (Laufmittel: n-Pentan/CH₂Cl₂ 5/1) und Kristallisation lieferte reproduzierbar den Komplex Fe₃(CO)₉(μ₃-¹BuP)[*o*-(Ph)PhC(OEt)] (**3b**) (Tab. 7). Ein Versuch, diese Verbindung gezielt durch Verwendung von *o*-(Phenyl)phenyl-Li darzustellen, wurde nicht unternommen.

Darstellung der Verbindung 3a

Analog zur Synthese der Verbindungen **2** wird der Cluster **1** mit MesLi und Et₃OBF₄ umgesetzt. Man erhält bei der Chromatographie mit n-Pentan/Dichlormethan 10/1 eine braune, langgestreckte Zone (**3a**). Nach Kristallisation aus n-Pentan fällt die Verbindung **3a** analysenrein in Form brauner Kristalle in 73% Ausbeute an (Tab. 7). Als Vorlauf (n-Pentan) wird Fe₃(CO)₉(μ₃-RP)H₂ [28] abgetrennt.

Darstellung der Verbindung 3c

5 mmol (335 mg) NaOEt werden zu 250 ml THF gegeben und ca. 15 min im Ultraschallbad behandelt. Zu dieser so erhaltenen Suspension gibt man bei 0 °C 1 mmol (536 mg) **1** und rührt 1.5 Stunden. Dabei beobachtet man einen Farbumschlag von schwarz-braun nach rot-braun. Das THF wird am Hochvakuum abkondensiert; die verbleibenden Rückstände werden in Diethylether aufgenommen, mit 5 mmol Et₃OBF₄ versetzt und 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man über Nacht rühren. Der Ether wird am Hochvakuum abgezogen, die Rückstände werden in n-Pentan aufgeschlämmt und auf eine gekühlte Kieselgelsäule gegeben (–25 °C, 30 cm). Mit n-Pentan/CH₂Cl₂ 10/1 eluiert man **3c** als braune Zone. Durch Umkristallisieren aus n-Pentan erhält man **3c** in Form brauner Kristalle in 66% Ausbeute (Tab. 7).

Darstellung der Verbindungen 4a und 5

1 mmol (642 mg) **2a** wird wahlweise in 250 ml n-Pentan oder CH₂Cl₂ gelöst und eine Stunde bestrahlt. Dabei schlägt die Farbe der Lösung von rot nach grün um. Nach Zugabe von ca. 5 g silanisierendem Kieselgel kondensiert man das Lösungsmittel am Hochvakuum ab. Das auf diese Weise beladene Trägermaterial gibt man auf eine gekühlte Kieselgelsäule (–25 °C, 30 cm). Mit n-Pentan eluiert man **5** als grüne Fraktion. Durch Erhöhung der Polarität des Laufmittels (n-Pentan/CH₂Cl₂ 20/1) läßt sich **4a** als langgestreckte, grüne Zone abtrennen. Nach Kristallisation aus n-Pentan erhält man die Verbindungen **4a** und **5** analysenrein in Form grüner Kristalle in 81% bzw. 14% Ausbeute (Tab. 7).

Tabelle 7

Analytische Daten der neu synthetisierten Verbindungen

Verb.	Summenformel	Molmasse	Analyse (Gef. (ber.)(%))			Smp. ^a
			C	H	P	
2a	C ₂₂ H ₁₉ Fe ₃ O ₁₀ P	641.52	40.95 (41.15)	2.97 (2.96)	4.89 (4.83)	110
2b	C ₁₇ H ₁₇ Fe ₃ O ₁₀ P	579.83	35.13 (35.22)	3.08 (2.96)	5.40 (5.34)	108
2c	C ₁₆ H ₁₅ Fe ₃ O ₁₀ P	565.80	33.72 (33.97)	2.74 (2.67)	5.53 (5.47)	121
3a	C ₂₅ H ₂₅ Fe ₃ O ₁₀ P	683.52	43.91 (43.89)	3.76 (3.66)	4.56 (4.53)	119
3b	C ₂₈ H ₂₃ Fe ₃ O ₁₀ P	717.55	46.55 (46.83)	3.33 (3.21)	4.41 (4.32)	122
3c	C ₁₈ H ₁₉ Fe ₃ O ₁₁ P	609.52	35.47 (35.44)	3.11 (3.12)	4.94 (5.08)	115
4a	C ₂₂ H ₁₉ Fe ₃ O ₁₀ P	641.52	40.83 (41.15)	3.15 (2.96)	4.85 (4.83)	130 ^b
4b	C ₁₈ H ₁₉ Fe ₃ O ₁₀ P	593.52	36.51 (36.39)	3.16 (3.20)	5.29 (5.22)	121
5	C ₂₃ H ₁₉ Fe ₃ O ₁₀ P	653.91	42.12 (42.25)	3.13 (2.93)	4.69 (4.74)	141
6	C ₂₁ H ₁₉ Fe ₃ O ₁₃ P	733.37	35.19 (34.36)	2.81 (2.59)	4.27 (4.22)	155

^a Unkorrigierter Wert. ^b Zersetzung.

Darstellung der Verbindungen **4b** und **6**

Analog zur Synthese der Verbindungen **2** wird der Cluster **1** mit R'Li und Et₃OBF₄ umgesetzt. Die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes erfolgt aber erst nach 48-stündigem Rühren bei 25 °C. Chromatographie über Kieselgel (–25 °C, 30 cm) mit n-Pentan als Laufmittel liefert die Produkte **4b** (8%) und **4a** (51%). Erhöht man die Polarität der flüssigen Phase auf n-Pentan/CH₂Cl₂ 20/1, kann man den Vierkerncluster **6** als braune Zone in 14% Ausbeute eluieren. Durch Umkristallisieren aus n-Pentan erhält man analysenreine Produkte (Tab. 7).

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors im Hause danken wir für ihre Mühe bei den Elementaranalysen. Herrn Dr. H. Grützmaier, Frau S. Fiedler und Herrn St. Pitter sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar. Frau M. Scholz danken wir für die geduldige und kompetente Hilfe bei der Anfertigung von Zeichnungen.

Literatur

- 1 E.O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580.
- 2 (a) A.W. Parkins, E.O. Fischer, G. Huttner, D. Regler, *Angew. Chem.*, 82 (1970) 635; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9 (1970) 633; (b) G. Huttner, D. Regler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2726.

- 3 R.D. Adams, J.E. Babin, Hoon-Sik. Kim, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 1414; R.D. Adams, J.E. Babin, Organometallics, 7 (1988) 963; R.D. Adams, J.E. Babin, Inorg. Chem., 25 (1986) 3418; R.D. Adams, J.E. Babin, *ibid.*, 25 (1986) 4010.
- 4 K.H. Dötz in Transition Metall Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 191.
- 5 C.M. Jensen, T.J. Lynch, C.B. Knobler, H.D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 4679; G.D. Williams, R.P. Whittle, G.L. Geoffroy, A.L. Rheingold, *ibid.*, 109 (1987) 3936.
- 6 H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, J. Organomet. Chem., 282 (1985) 23.
- 7 **2a:** $C_{22}H_{19}Fe_3O_{10}P$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, a 1000.7(3), b 1677(1), c 1960.8(7) pm, α 90.00(4), β 127.28(2), γ 90.00(3)°, V 2619(2) $\times 10^6$ pm³, T 298 K, 4353 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), R_1 5.27%.
- 3a:** $C_{25}H_{25}Fe_3O_{10}P$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19), $Z = 4$, a 1845.3(6), b 991.4(4), c 1632.1(5) pm, α 89.97(3), β 89.97(3), γ 90.00(3)°, V 2986(2) $\times 10^6$ pm³, T 298 K, 1837 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.0^\circ < 2\theta < 52^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $1.8 < \dot{\omega} < 29.3$, R_1 5.41%.
- 3b:** $C_{28}H_{23}Fe_3O_{10}P$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, a 981.2(4), b 1829(1), c 1747.5(9) pm, α 90.00(5), β 100.58(4), γ 90.00(5)°, V 3082(3) $\times 10^6$ pm³, T 298 K, 3182 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.6 < \dot{\omega} < 29.3$, R_1 4.87%.
- 3c:** $C_{18}H_{19}Fe_3O_{11}P$, rhomboedrisch, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, a 1387.8(6), b 1154.2(5), c 1677.5(5) pm, α 90.00(3), β 112.52(5), γ 90.00(3)°, V = 2482(2) $\times 10^6$ pm³, T 298 K, 3422 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.5^\circ < 2\theta < 54^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.8 < \dot{\omega} < 29.3$, R_1 3.87%.
- 4a:** $C_{22}H_{19}Fe_3O_{10}P$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, a 913.1(4), b 1028.6(5), c 1516.7(9) pm, α 107.23(4), β 91.06(4), γ 107.93(4)°, V 1285(3) $\times 10^6$ pm³, T 298 K, 4546 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.5^\circ < 2\theta < 56^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.2 < \dot{\omega} < 29.3$, R_1 5.65%.
- 4b:** $C_{18}H_{19}Fe_3O_{10}P$, monoklin, Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2), $Z = 2$, a 878.5(3), b 904.1(3), c 1571.9(6) pm, α 91.47(3), β 98.07(3), γ 107.44(3)°, V 1176.2(8) $\times 10^6$ pm³, T 298 K, 3736 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.0^\circ < 2\theta < 50^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.28 < \dot{\omega} < 34$, R_1 4.47%.
- 5:** $C_{23}H_{19}Fe_3O_{10}P$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, a 1868.7(6), b 905.5(3), c 1455.2(7) pm, α 90.00(2), β 126.87(2), γ 90.00(2)°, V 2647(1) $\times 10^6$ pm³, T 298 K, 2475 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.5^\circ < 2\theta < 52^\circ$, R_1 4.99%.
- 6:** $C_{21}H_{19}Fe_3O_{10}P$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, a 934(3), b 1565(1), c 3746(2) pm, α 90.00(5), β 91.80(4), γ 90.00(5)°, V 5476(5) $\times 10^6$ pm³, T 298 K, 4906 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.5^\circ < 2\theta < 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{min}^{-1}$) $2.7 < \dot{\omega} < 29.3$, R_1 5.85%. Messung auf Nicolet (Syntex) P3-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL (s.u.). Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53934, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.
- 8 G.J. Kruger, A. Lombard, H.G. Raubenheimer, J. Organomet. Chem., 331 (1987) 247; G.J. Kruger, L. Linford, H.G. Raubenheimer, A.A. Chalmers, *ibid.*, 262 (1984) 69.
- 9 E.O. Fischer, G. Huttner, D. Regler, Angew. Chem., 84 (1972) 214; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 11 (1972) 238.
- 10 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Ibril, M. Wasiucionek, J. Organomet. Chem., 294 (1985) 91.
- 11 (a) K. Knoll, Th. Fässler, G. Huttner, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 309; (b) G. Huttner, K. Knoll, Angew. Chem., 99 (1987) 765; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 743; (c) F.G.A. Stone, Angew. Chem., 96 (1984) 85; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 89.
- 12 K. Knoll, O. Orama, G. Huttner, Angew. Chem., 96 (1984) 989; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 976.
- 13 Th. Fässler, G. Huttner, J. Organomet. Chem., 376 (1989) 367.
- 14 M.A. Gallop, W.R. Roper, Adv. Organomet. Chem., 25 (1986) 121.
- 15 H.-O. Kalinowski, St. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Georg. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1984.
- 16 G. Huttner, J. Organomet. Chem., 308 (1986) C11.
- 17 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, W. Imhof, J. Organomet. Chem., 377 (1989) 25.
- 18 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, J. Organomet. Chem., 327 (1987) 379.
- 19 H.H. Ohst, J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 108 (1986) 2897.
- 20 T.M. Bockmann, J.K. Kochi, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 7725.

- 21 J. Borm, K. Knoll, L. Zsolnai, G. Huttner, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 532; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 307 (1986) 237.
- 22 K. Evertz, G. Huttner, Chem. Ber., 120 (1987) 937; K. Evertz, G. Huttner, *ibid.*, 121 (1988) 143; H. Vahrenkamp, F.J. Wucherer, D. Wolters, Chem. Ber., 116 (1983) 1219 und zit. Lit.
- 23 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, Publikation in Vorbereitung.
- 24 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, Angew. Chem., 98 (1986) 1099; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 25 (1986) 1119.
- 25 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 175.
- 26 N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements, Oxford, Pergamon Press, 1984.
- 27 D.H. Berry, J.E. Bercaw, A.J. Jircitano, K.B. Mertes, J. Am. Chem. Soc., 104 (1982) 4712.
- 28 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, M. Wasiucioneck, J. Organomet. Chem., 310 (1986) 225.
- 29 K. Wade, Adv. Inorg. Chem., Radiochem., 18 (1976) 1.
- 30 T. Oshikawa, M. Yamashita, Chem. Ind. (London), (1985) 126.
- 31 Für den Erfolg der Reaktion ist es unbedingt notwendig, daß der Ether absolut trocken und frisch destilliert ist.