

## METALLORGANISCHE $\pi$ -LIGANDEN: CLUSTER ALS TRIPELDECKERKOMPLEXE

KONRAD KNOLL, THOMAS FÄSSLER und GOTTFRIED HUTTNER\*

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

(Eingegangen den 10. November 1986)

### Summary

Clusters  $(R'P)(RCCR)Fe_3(CO)_9$  (**1**) have a pentagonal pyramidal cage structure with a planar  $C_2Fe_2P$  cycle acting as a organometallic  $4\pi$  ligand towards a side-on  $\eta^5$ -coordinated  $Fe(CO)_3$  entity. Compounds of this type, which may be considered half sandwich complexes, undergo transformation to clusters  $(R'P)(RCCR)Fe_4(CO)_{11}$  (**2**) which correspond to triple-decker compounds with a planar central  $C_2Fe_2P$   $4\pi$  ligand. Compounds **2** can also be described as pentagonal bipyramidal clusters.

Since compounds **1** are chemically related to a number of different cage molecules containing a  $C_2PFe_3$  core and also to binuclear complexes with a  $C_2PFe_2$  core, the triple-decker clusters **2** can also be prepared from these starting materials. Several examples of this type are given. The isoelectronic analogy between RP and S as cluster constituents is exemplified by the synthesis of a sulfur-containing analogue of **2** by similar procedures.

### Zusammenfassung

Die Cluster  $(R'P)(RCCR)Fe_3(CO)_9$  (**1**) haben pentagonale pyramidale Gerüststruktur mit einem planaren  $C_2Fe_2P$ -Ring, der als metallorganischer  $4\pi$ -Ligand  $\eta^5$  an eine  $Fe(CO)_3$ -Gruppe side-on gebunden ist. Verbindungen dieses Typs, die man als Halbsandwichkomplexe auffassen kann, lassen sich in die Cluster **2**,  $(R'P)(RCCR)Fe_4(CO)_{11}$ , umwandeln, welche man als Tripeldecker-Komplexe mit einem ebenen zentralen  $C_2Fe_2P$ - $4\pi$ -Liganden ansehen kann. Die Verbindungen **2** können natürlich ebenso als pentagonale bipyramidale Cluster beschrieben werden.

Da die Verbindungen **1** sowohl mit einer Reihe von Käfigmolekülen mit  $C_2PFe_3$ -Gerüst als auch mit zweikernigen Komplexen mit einem  $C_2PFe_2$ -Käfig chemisch verknüpft sind, sind die Tripeldecker-Cluster **2** auch mit diesen als Edukten zugänglich. Hierfür werden eine Reihe von Beispielen gegeben. Eine isoelektronische Analogie zwischen RP und S als Clusterbausteinen wird durch den Aufbau eines schwefelhaltigen Analogons von **2** durch ähnliche Reaktionsschritte belegt.

## Einleitung

Vor kurzem hatten wir gezeigt, dass die oft komplexen Strukturzusammenhänge in Clustern in manchen Fällen sehr einfach beschrieben werden können, wenn man Teile solcher Cluster als metallorganische  $\pi$ -Liganden ansieht, die durch side-on Koordination von Ligand-Metall-Fragmenten stabilisiert sind [1,2]. Diese Betrachtungsweise, die sich das Konzept der Isolobalie [3] zunutze macht, ist in Schema 1 für einige  $4\pi$ -Systeme aufgezeigt.

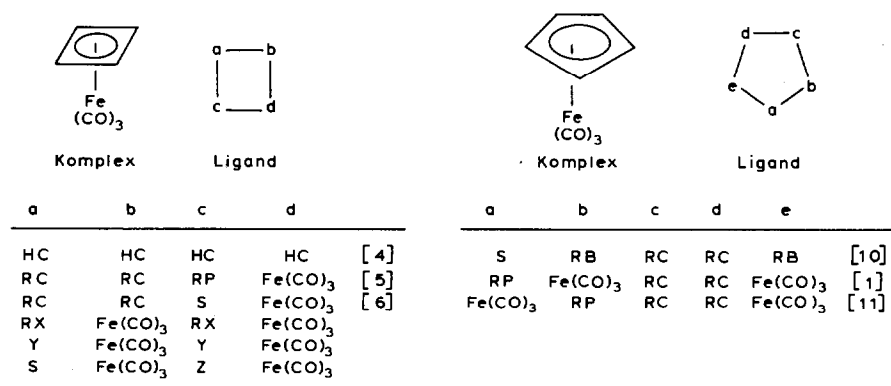
Metallorganische Analoga zu Cyclobutadienliganden findet man in einer Reihe zum Teil lang bekannter  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe. Anstelle des Cyclobutadienrestes  $\text{R}_4\text{C}_4$  enthalten solche Komplexe  $\eta^4$ -koordinierte isoelektronische metallorganische Ringbausteine. Auch Analoga zu bororganischen fünfgliedrigen  $4\pi$ -Liganden [12] sind bekannt [1,13].

Die eben skizzierte Art der Betrachtung von Clustern ist in Schema 2 der konventionellen Schreibweise zur Seite gestellt. Wenn die hier skizzierte Schreibweise zunächst künstlich erscheinen könnte, so erweist sie sich bei der Analyse von Strukturen und Reaktivitäten solcher Cluster als natürlich und von grossem heuristischem Wert [14]:

(a) Die trigonale ebene Koordination der ringständigen Hauptgruppenzentren und die verkürzten Abstände der Bindungen im Ring finden so eine einfache Erklärung (vgl. Schema 1) [1,4–11].

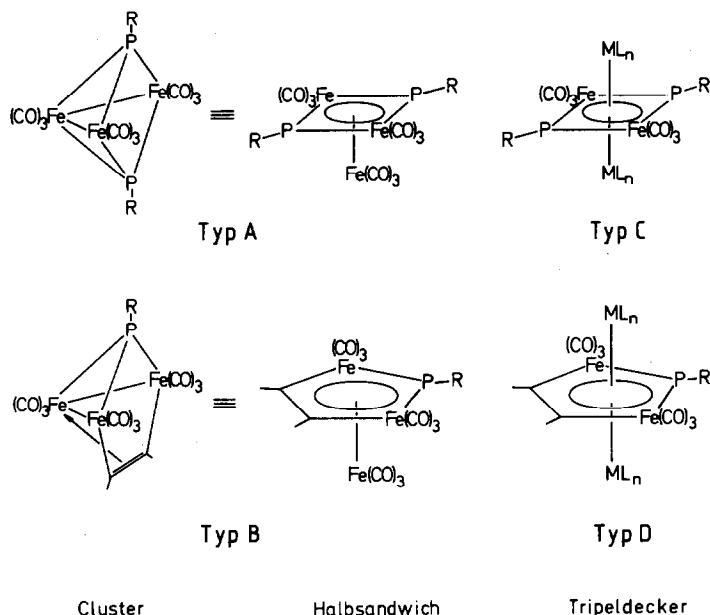
(b) Da Verbindungen wie **A** oder **B** (Schema 2) als Halbsandwichkomplexe von  $4\pi$ -Heterocyclen aufgefasst werden können, ist ihre Bereitschaft zur Bildung von "Tripeldecker"-Komplexen im Vergleich mit ihren bororganischen Analoga zu erwarten. Verbindungen vom Typ **C** sind als Cluster  $(\mu_4\text{-PR})_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}$  tatsächlich aus **A** darstellbar [18]. Über den Aufbau von Komplexen des Typs **D** aus den Verbindungen **B** berichten wir nachfolgend (s.u.).

(c) Da  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen isolobal zu RB-Bausteinen sind [3], sind Verbindungen wie **B** bzw. **D** (Schema 2) im weiteren Sinne Analoga zu Carboranen und deren Komplexen. Die für diese Verbindungen charakteristischen Gerüstumlagerungen [19] findet man auch bei Clustern wie **B** [11,20,21].



x = N [7a], P [7b], As [7c]; Y = S [8a], Se [8b], Te [8c]; Z = P, As [9].

SCHEMA 1. Metallorganische  $4\pi$ -Liganden.



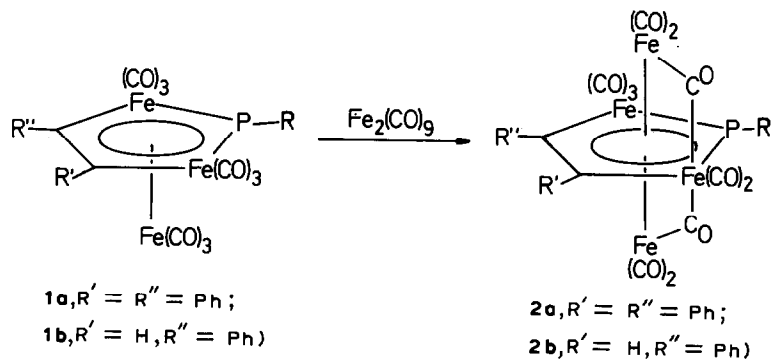
SCHEMA 2. Cluster als Halbsandwich- bzw. Tripeldeckerkomplexe.

Wir berichten hier über den Aufbau von Tripeldeckerkomplexen des Typs **D** (Schema 2).

### Phosphametallorganische $\pi$ -Liganden

Die Verbindungen **1** [1] (**B**, Schema 2), die hier als Halbsandwichkomplexe aufgefasst werden, lassen sich zu den Tripeldeckerkomplexen **2** (Schema 3; **D**, Schema 2) aufstocken.

In der hier gewählten Betrachtungsweise sind die Verbindungen **2** metallorganische Analoga zu den eingehend untersuchten [12] bororganischen Tripeldecker-



SCHEMA 3. Aufstockung von Halbsandwich- zu Tripeldeckerkomplexen.

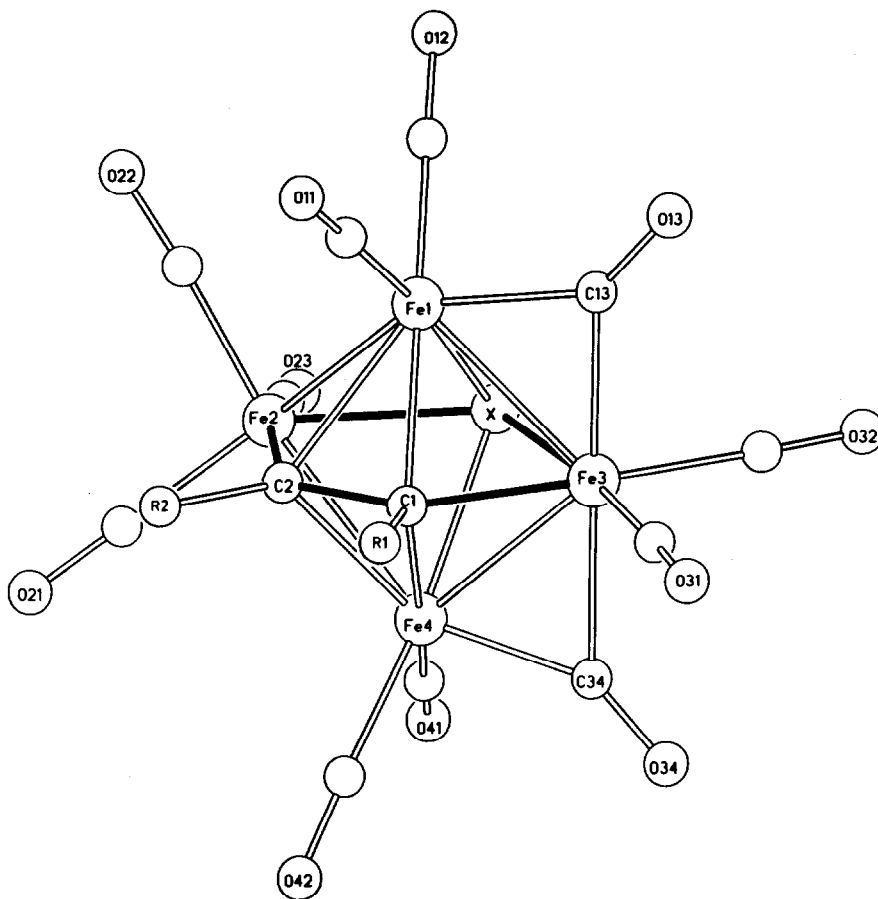


Fig. 1. Ansicht der Struktur von **2c** und **8**. **2c**: X = P<sup>t</sup>Bu, R1 = R2 = Ph. **8**: X = S, R1 = H, R2 = Ph.

erkomplexen. Während die Komplexe **2** innerhalb des auf der Vorstellung lokalisierter Bindungen beruhenden 18-Elektronen-Konzepts ein Defizit von zwei Elektronen aufweisen sollten, entsprechen sie in ihrer Elektronenzahl den für delokalisierte Systeme formulierten Regeln [22], d.h. insbesondere auch denen, die für Tripeldeckerkomplexe gelten. Die relative Stabilität der Verbindungen **2** – sie sind luftstabil und verändern sich bei 15 minütigem Kochen in Toluol nicht – stimmt mit dem hier diskutierten Bindungskonzept gut überein. Die zentralen Liganden der Komplexe **2** sind eben; auch die Substituenten an Kohlenstoff und Phosphor liegen in der Ringebene [23] (Fig. 1, Tab. 1).

Da die Verbindungen **1** mit den Komplexen **3–6** über Gerüstumlagerungen (**3**), Carbonylierungen (**4**), carbonylierende Spaltung (**5**) oder Decarbonylierung (**6**) direkt mit dem Halbsandwichkomplex **1** chemisch verknüpft sind und da die Verbindungen **1–6** ein insgesamt chemisch weitgehend geschlossenes System darstellen [20,21], ist zu erwarten, dass auch diese Cluster auf dem Weg über **1** Vorstufen für die Synthese der Tripeldeckerkomplexe **2** sein können.

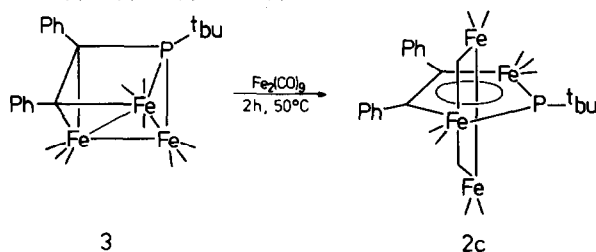
Tatsächlich reagiert **3**, als Gerüstisomeres zu **1**, mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> zum entsprechenden Tripeldeckerkomplex **2**.

TABELLE 1. ABSTÄNDE (pm) <sup>a,b</sup> DER VERBINDUNGEN 2c UND 8

Abstände	2c	8
Fe(1)-C(1)	217.1(9)	208(1)
Fe(1)-C(2)	234.5(8)	219(1)
Fe(1)-Fe(2)	262.0(3)	263.7(2)
Fe(1)-X	232.6(3)	229.7(3)
Fe(1)-Fe(3)	250.4(3)	248.1(3)
Fe(4)-C(1)	220.5(8)	211(1)
Fe(4)-C(2)	220(1)	226(1)
Fe(4)-Fe(2)	273.1(3)	258.0(2)
Fe(4)-X	227.4(3)	229.2(3)
Fe(4)-Fe(3)	252.4(3)	248.2(3)
C(1)-C(2)	145(1)	140(1)
C(1)-Fe(3)	202.8(8)	198(1)
C(2)-Fe(2)	202.0(7)	199(1)
X-Fe(2)	222.3(3)	225.4(3)
X-Fe(3)	228.7(3)	226.5(3)
X-C(P-t-Bu)	189.7(8)	
E <sup>c</sup> -C(1)	-4	1
E <sup>c</sup> -C(2)	8	-3
E <sup>c</sup> -Fe(2)	-7	3
E <sup>c</sup> -X	5	-2
E <sup>c</sup> -Fe(3)	-2	1
E <sup>c</sup> -C(R1)	-10	
E <sup>c</sup> -C(R2)	16	-9
E <sup>c</sup> -Fe(1)	-170	-164
E <sup>c</sup> -Fe(4)	170	165
E <sup>c</sup> -C(P-t-Bu)	25	

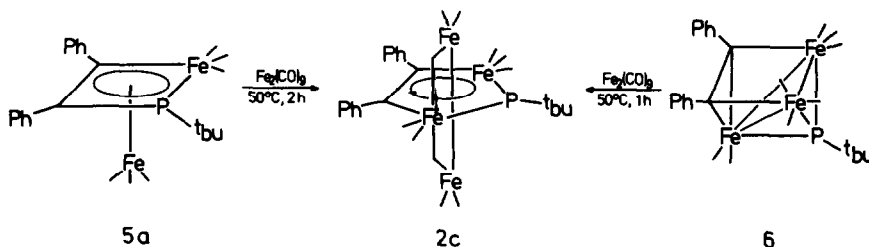
<sup>a</sup> In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

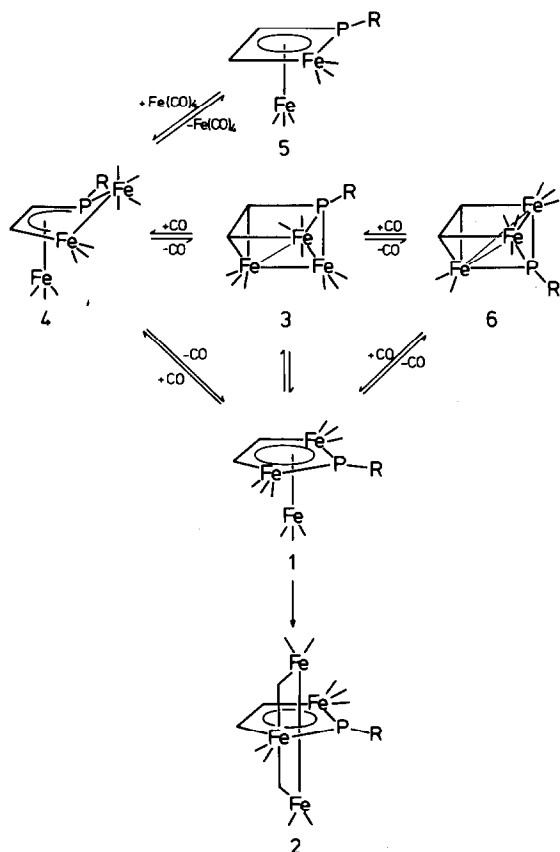
<sup>b</sup> X = t-BuP für 2c; X = S für 8. <sup>c</sup> Abweichungen (pm) einzelner Atome von der besten Ebene E, gebildet aus C(1), C(2), Fe(2), X, Fe(3).



Die Reaktion läuft mit hoher Wahrscheinlichkeit in der ersten Stufe über eine Gerüstumlagerung von 3 zum Isomeren des Typs 1 [20,21].

Die zweikernigen Komplexe 5 lassen sich mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  unter geeigneten Bedingungen direkt zu Tripeldeckerkomplexen 2 umsetzen. Ein Beispiel hierfür bietet die Umwandlung 5  $\rightarrow$  2c mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bei 50 °C.



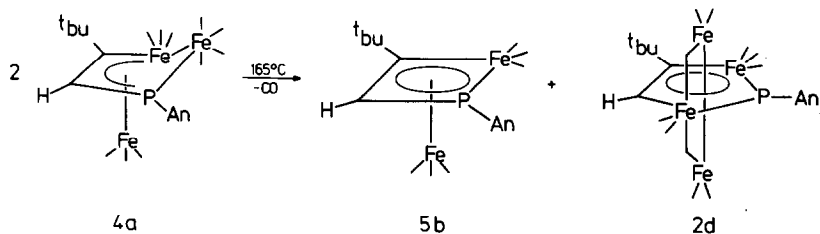


SCHEMA 4. Reaktionsschema für die Bildung von 2.

Durch Untersuchung bei niedrigerer Temperatur lässt sich zeigen, dass die einleitende Reaktionsfolge der Umwandlungssequenz  $5 \rightarrow 4 \rightarrow 3$  entspricht [20,21]. 3 kann bei  $25^\circ C$  als Endprodukt rein erhalten werden [21]. Die Umwandlung von 5 in 2c entspricht daher zunächst der Bildung von 3 aus 5 und ist im weiteren der oben belegte Bildungsweise  $3 \rightarrow 2c$  analog.

Der Umwandlungskette  $6 \rightarrow 3 \rightarrow 1 \rightarrow 2$  entspricht die Umsetzung von 6 mit  $Fe_2(CO)_9$ . Unter den angegebenen Bedingungen isoliert man als Endprodukt 2c, während unter anderen Reaktionsverhältnissen (siehe [21]) die primäre Bildung von 3 und dessen Folgeprodukte nachgewiesen werden kann.

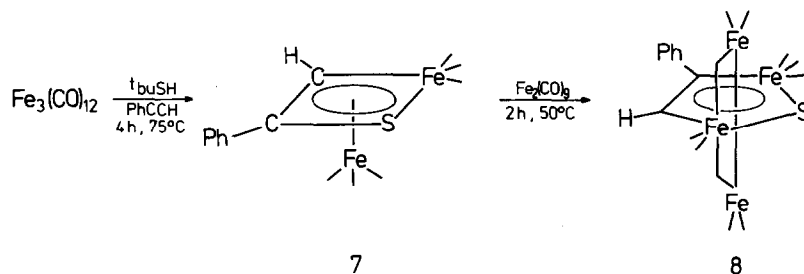
Ein Produkt des Typs 2, 2d, bildet sich auch bei der Disproportionierung von 4a.



Beim Schmelzen geht **4a** in ein Gemisch von **5b** und **2d** über. Die Ausbeuten an **5b** sind hierbei hoch. **5b** liegt als ein Gemisch von Stellungsisomeren vor, in denen entweder die <sup>t</sup>BuC-Gruppe (5%) oder die CH-Gruppe (95%) der RP-Gruppe benachbart ist [25]. Die Bildung von **5** aus **4** durch carbonylierende Spaltung von **4** ist für verschiedene Komplexe des Typs **4** experimentell gesichert [20,21]. Die Decarbonylierung der Cluster **4** zu den "Halbsandwich"-Komplexen **1** ist ebenfalls experimentell belegt [1,21]. Die Reaktion **4a** → **5b** + **2d** kann daher einfach erklärt werden: **4a** wird thermisch unter Bildung eines Produkts der Form **1** decarbonyliert. Dabei freigesetztes CO carbonyliert **4a** zu **5b** unter Bildung von Fe(CO)<sub>5</sub>, das seinerseits mit dem Zwischenprodukt der Form **1** unter Decarbonylierung zu **2d** reagiert.

### Sulfametallorganische π-Liganden

Die Clusterbausteine RP und S sollten sich als isoelektronische Gruppen gegeneinander austauschen lassen. Für den Aufbau von zu **2** analogen Tripeldeckerkomplexen mit sulfametallorganischen π-Liganden wäre eine der Vorstufen vom Typ **1**, **6** (Schema 4) mit einem Schwefelatom anstelle einer RP-Gruppe als Vorstufe notwendig. Als einzige Verbindungen dieser Art scheinen Komplexe des Typs **5** (S anstelle von RP in Schema 4) bekannt zu sein, die von Schrauzer und Mitarbeitern auf dem Weg über Dithiolen-Komplexe erhalten worden sind [26,6]. Als einfacherer Syntheseweg für solche Komplexe erweist sich die Umsetzung von Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> mit <sup>t</sup>BuSH und Phenylacetylen.



Das zu **5** analoge System **7**, das auch strukturanalytisch charakterisiert ist [27], wird dabei mit 38% Ausbeute erhalten und ist so in grossen Mengen zugänglich. Verwendet man Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> anstelle von Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> als Carbonylmatalleddukt, so entsteht ebenfalls **7**, das in diesem Fall jedoch von den Nebenprodukten schwerer abzutrennen ist.

**7** reagiert mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> zu dem Tripeldeckerkomplex **8**. Zwischenverbindungen (vgl. **3**, **4**, **6**, **1**, Schema 4), wie sie für das isoelektronische Phosphorsystem beobachtet werden, können hier nicht gefasst werden; vermutlich sind diese Verbindungen bei phosphorhaltigen Komplexen deswegen fassbar, weil der phosphorständige Substituent die intermediär auftretenden Gerüststrukturen stabilisiert [1,11,20,21,28,29].

Das hier aufgezeigte Prinzip hat offenbar allgemeine Bedeutung: Als Verbindungen, die sich als Tripeldeckerkomplexe des Typs **D** (Schema 2) metallorganischer 4π-Liganden auffassen lassen, sind Derivate von (C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>)Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> [13c], (C<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)-Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub>(PR) [30] und (C<sub>2</sub>R<sub>2</sub>)Os<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub>(S) [31] schon länger bekannt. Daraus

folgt, dass die hier vorgestellte Betrachtungsweise wenigstens heuristisch nützlich ist. Eine rasche Entwicklung dieses Gebietes ist daher vorauszusehen.

### Experimenteller Teil

Eingesetzte Methoden und verwendete Geräte entsprechen den Angaben in Lit. Zit. 32. Die Ausgangsverbindungen **1**, **4**, **5** und **6** wurden nach Lit. Zit. 21, 28, 29 dargestellt.

#### *Darstellung der Verbindungen 2a, b aus 1a, b*

0.5 mmol **1** (**1a**: 368 mg, **1b**: 330 mg) werden mit 1 g (2.75 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 100 ml Toluol gerührt (**1a**: 40 °C, 4 h; **1b**: 60 °C, 4 h, hier werden in Abständen von 1 h jeweils weitere 0.3 g  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zugegeben). Die schwarzgrüne Reaktionsmischung wird über eine G3-Fritte filtriert. Nach Einengen der Lösungen bei 20 °C verbleiben die Produkte als schwarze Rückstände, die in 1–2 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen werden. Man versetzt mit 50–80 ml n-Pentan und überführt auf eine Chromatographiesäule (30 × 2 cm, –25 °C). Mit n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  2/1 werden nach einer grünen Zone ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ) die Verbindungen **2** als schwarzgrüne Zone eluiert. Durch Kristallisation aus n-Pentan bei –30 °C lassen sich **2a** (290 mg; 68%) bzw. **2b** (170 mg; 44%) jeweils in Form feiner dunkelgrüner Nadeln gewinnen.

**2a**: Schmp. > 250 °C. Analyse: Gef.: C, 45.31; H, 2.40.  $\text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{P}_1$  (835.71) ber.: C, 44.55; H, 2.05%.

**2b**: Schmp. 122 °C. Analyse: Gef.: C, 40.26; H, 1.98; Fe, 28.76.  $\text{C}_{25}\text{H}_{13}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{P}_1$  (759.74) ber.: C, 39.52; H, 1.73; Fe, 29.40%. Spektroskopische Daten siehe Tab. 2.

#### *Darstellung von 2c aus 5a*

Wie oben beschrieben werden 109 mg (0.2 mmol) **5a** mit 500 mg (1.4 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 50 ml Toluol 2 h bei 50 °C gerührt. Nach chromatographischer Aufarbeitung (s.o.) ergibt Kristallisation aus n-Pentan bei –30 °C **2c** in Form schwarzer Kristalle. Ausb.: 70 mg (44%), Schmp. 154 °C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 43.23; H, 2.35.  $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{Fe}_4\text{O}_{11}\text{P}_1$  (797.82) ber.: C, 43.66; H, 2.40%; Spektroskopische Daten siehe Tab. 2.

#### *Darstellung von 2c aus 6*

Analog zur Darstellung von **2c** aus **5a** werden 132 mg (0.2 mmol) **6** mit 500 mg  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 50 ml Toluol 1 h bei 50 °C gerührt; nach den ersten 30 min der Reaktion fügt man weitere 250 mg  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  hinzu. Nach Aufarbeitung (s.o.) kann 50 mg (31%) **2c** isoliert werden.

#### *Disproportionierung von 4a zu 5b und 2d*

134 mg (0.2 mmol) kristallines **4a** wird solange auf 165 °C erhitzt, bis sämtliche Kristalle geschmolzen sind (ca. 5 min). Man lässt die tiefschwarze Schmelze auf 20 °C abkühlen, nimmt den öligen Rückstand in 30 ml n-Pentan auf und chromatographiert (s.o.). Mit n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5/1) lässt sich **5b** als gelbe Zone eluieren. **5b**: gelbes Öl. Ausbeute: 70 mg (70%). **2d** wird mit n-Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2/1) als schwarzgrüne Zone eluiert und liegt nach Kristallisation aus n-Pentan bei –30 °C in Form schwarzer Kristalle vor. Ausbeute: 20 mg (13%).

**2d**: Schmp. 158 °C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 38.34; H, 2.48.  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{P}_1$



(751.75) ber.: C, 38.35; H, 2.28%. MS ( $m/e(I_r)$ ): [ $M^+$ ] 752(0.2); [ $M^+ - n\text{CO}$ ] ( $n = 1-11$ ) 724(0.5), 696(4), 668(2), 640(9), 612(4), 584(16), 556(7), 528(17), 500(16), 472(12), 444(34); [ $M^+ - 10\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8$ ] 416(5); [ $M^+ - 11\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8$ ] 388(17);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$  108(100). Weitere spektroskopische Daten sind in Tab. 2 aufgeführt. **5b**: Analyse: Gef.: C, 45.69; H, 3.45.  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Fe}_2\text{O}_7\text{P}_1$  (500.01) ber.: C, 45.64; H, 3.43%; MS ( $m/e(I_r)$ ): [ $M^+$ ] 500(23); [ $M^+ - n\text{CO}$ ] ( $n = 1-6$ ) 472(5), 444(17), 416(30), 388(41), 360(75), 332(100); [ $M^+ - 6\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8$ ] 276(28). Weitere spektroskopische Daten sind in Tab. 2 aufgeführt.

#### Darstellung von 7

10 g (20 mmol)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  wurden in 250 ml Toluol eingetragen und mit 2.6 ml (23 mmol)  $^t\text{BuSH}$  sowie 2.6 ml (24 mmol)  $\text{PhCCH}$  versetzt. Man rührt 4 h in einem auf  $70^\circ\text{C}$  vorgeheizten Ölbad und zieht aus der braunroten Reaktionslösung das Lösungsmittel bei  $40^\circ\text{C}$  ab. Der Rückstand wird mit 50 ml n-Pentan extrahiert; das braunrote Extrakt lässt man in eine Säule (Kieselgel,  $3 \times 50$  cm, n-Pentan,  $-25^\circ\text{C}$ ) einziehen, Dieser Vorgang wird mit 50 ml n-Pentan so oft (3 mal) wiederholt, bis das Extrakt grün ist ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , das auch in fester Form im Reaktionskolben zurückbleibt). Als erste Zone eluiert man mit n-Pentan eine rote Zone, die wenig  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$  [33] enthält. Mit n-Pentan/Toluol (10/1) folgen drei Zonen:  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{S}^t\text{Bu})_2$  [34], tiefrot;  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{HCCPh})\text{S}$  (7) 3.4 g, orangerot;  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{H}_2\text{CCPh})(\text{S}^t\text{Bu})$  [35], 0.2 g, tiefrot. Mit n-Pentan/Toluol (3/1) wandert ein schmutzig-grünes Gemisch aus  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{S}^t\text{Bu})$  [34b, 36], 0.15 g; n-Pentan/Toluol(1/5) gibt als letzte braunrote Zone  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{HCCPh})(\text{S})(\text{CO})$  [37], 0.35 g. Aus der Zone, welche 7 enthält (ca. 500 ml) wird bei  $25^\circ\text{C}$  das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in maximal 650 ml n-Pentan gelöst. Aus der Lösung fällt bei  $-80^\circ\text{C}$  in 24 h 7 als orangefarbenes Pulver aus (3.2 g, 38% bez. auf  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ). Als Verunreinigung kann noch  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{H}_2\text{CCPh})(\text{S}^t\text{Bu})$  [35] enthalten sein, das rote Kristalle bildet. Zur Darstellung von 8 genügt die Reinheit des Produktes. Analysenreines 7 erhält man durch erneutes Umkristallisieren aus n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$ . 7: Schmp.  $65^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 40.85; H, 1.41.  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_1$  (413.96) ber.: C, 40.62; H, 1.44%; MS ( $m/e(I_r)$ ): [ $M^+$ ] 414(13); [ $M^+ - n\text{CO}$ ] ( $n = 1-6$ ) 386(23), 358(20), 330(2), 302(16), 274(36), 246(100); [ $M^+ - 6\text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}$ ] 144(35). Weitere spektroskopische Daten sind in Tab. 2 aufgelistet

#### Darstellung von 8

1.5 g (3.6 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{S})(\text{HCCPh})$  (7) und 5 g (13.7 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  werden in einem 500 ml-Kolben in 200 ml Toluol suspendiert. Man erwärmt die orangefarbene Suspension unter kräftigem Rühren in einem auf  $50^\circ\text{C}$  vorgeheiztem Ölbad (2 l). Nach 2 h lässt man unter weiterem Rühren im Ölbad abkühlen. Nach weiteren 12 h wird die inzwischen olivgrüne Reaktionsmischung bei  $35^\circ\text{C}$  zur Trockene eingengt. Zur Chromatographie (Kieselgel,  $3 \times 60$  cm, n-Pentan,  $-25^\circ\text{C}$ ) digeriert man mit 5 ml Toluol, versetzt mit 50 ml n-Pentan und lässt die schmutzig-grüne Extraktionslösung in die Säule einziehen. Der Vorgang wird 5 mal wiederholt. Mit steigenden Anteilen Toluol (n-Pentan/Toluol(10/1-2/1)) eluiert man zunächst mehrere kleine gelbe bis rote Zonen, denen eine grössere grüne Zone von  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  folgt. Anschliessend wandert die olivgrüne Produktzone. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei  $35^\circ\text{C}$  wird der schwarze Rückstand aus maximal 150 ml n-Pentan/Toluol 2/1 bei  $-30^\circ\text{C}$  umkristallisiert. Ausbeute: 1.5 g (64%), Schmp.

TABELLE 2

## SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN 2, 5, 7 UND 8

Verb.	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a</sup>	<sup>31</sup> P-NMR <sup>b</sup>	IR $\nu$ (CO)-Streckschw. <sup>c</sup>
2a	3.76 (S, 3H), 6.35–6.43 (M, 4H), 6.74–6.95 (M, 14H)	231.2	2073w, 2053w, 2041s, 2019s, 2011sh, 1998m, 1977m, 1846m
2b	3.76 (S, 3H), 5.66 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 15.1 Hz), 6.64–6.80 (M, 6H), 7.04–7.16 (M, 3H)	305.8	2076w, 2055sh, 2037vs, 2028sh, 2025s, 2017s, 1994m, 1981sh, 1945m
2c	1.08 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 20.1 Hz), 6.28–6.39 (M, 4H), 6.77–6.93 (M, 6H)	362.2	2069w, 2050vw, 2037s, 2016vs, 2012sh, 2004m, 1995w, 1986m, 1975w, 1970vw, 1883vw, 1843m
2d	0.92 (S, 9H); 3.75 (S, 3H); 6.65–6.76 (M, 4H); 7.34 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 15.6 Hz)	306.0	2074w, 2043vw, 2028sh, 2025vs, 2012s, 1982m, 1900w, 1840m
5b <sup>d</sup>	0.97(S, 9H); 3.86 (S, 3H); 6.43 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 43.1 Hz); 6.98 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 2.1 Hz, $J(\text{HH})$ 8.7 Hz); 7.70 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 12.2 Hz, $J(\text{HH})$ 8.7 Hz)		2064m, 2020vs, 1994s, 1980m, 1964w
7	7.27–7.34 (M, 5H), 7.60 (S, 1H),		2079m, 2041vs, 2008m, 2004s, 1988w
8	5.05 (S, 1H), 6.52–6.63 (M, 2H), 7.05–7.13 (M, 3H)		2086w, 2048vs, 2033vs, 2028m, 2016vw, 2009m, 1999vw, 1994w, 1862w

<sup>a</sup> CDCl<sub>3</sub>, 25 °C. <sup>b</sup> Toluol, 0 °C. <sup>c</sup> n-Pentan. <sup>d</sup> Die spektroskopischen Daten beziehen sich auf das zu 95% vorliegende Isomer, in dem die C<sup>1</sup>Bu-Gruppe der PAn-Gruppe benachbart ist. Die Zuordnung erfolgt anhand der charakteristischen <sup>3</sup>J(PH)-Kopplung der CH-Gruppe (43.1 Hz) [5]. Das andere Stellungs-isomer gibt sich durch ein Dublett ( $J(\text{PH})$  6.1 Hz) bei 5.32 ppm zu erkennen.

145 °C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 34.34; H, 0.58. C<sub>19</sub>H<sub>6</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>11</sub>S<sub>1</sub> (665.54) ber.: C, 34.28; H, 0.90%. MS ( $m/e(I_r)$ ): [ $M^+$ ] 666(3); [ $M^+ - n\text{CO}$ ] ( $n = 1-11$ ) 638(37), 610(15), 582(23), 554(21), 526(52), 498(49), 470(63), 442(54), 414(41), 386(100), 358(97); [ $M^+ - 11\text{CO} - \text{Fe}$ ] 302(41); [ $M^+ - 11\text{CO} - 2\text{Fe}$ ] 246(29); [ $\text{Fe}_3\text{S}^+$ ] 200(30); [ $\text{Fe}_2\text{S}^+$ ] 144(31); [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}^+$ ] 102(20). Weitere spektroskopische Daten siehe Tab. 2.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit. Für die Durchführung der Elementaranalysen danken wir Frau M. Glas aus unserer Arbeitsgruppe.

### Literatur

- 1 K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 1976; K. Knoll G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

- 2 Übersicht: G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 3 Zusammenfassung: R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 4 J.D. Fitzpatrick, L. Watts, G.F. Emerson und R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3254.
- 5 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4426.
- 6 G.N. Schrauzer, H.N. Rabinowitz, J.A.K. Frank und I.C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 212.
- 7 (a) R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 570; (b) S.L. Cook, J. Evans, L.R. Gray und M. Webster, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 367; (c) G. Huttner, G. Mohr, A. Frank und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) C73.
- 8 (a) C.H. Wei und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 493; (b) L.F. Dahl und P.W. Sutton, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1067; (c) H. Schumann, M. Magerstädt und J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 407.
- 9 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 337.
- 10 W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger und C. Krüger, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 1.
- 11 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C57.
- 12 Für eine Übersicht siehe: W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 301.
- 13 (a) W. Hübel und E.H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 250; (b) A.A. Hock und O.S. Mills, *ibid.*, 14 (1961) 139; (c) R.P. Dodge und V. Schomaker, *J. Organomet. Chem.*, 3 (1965) 274; (d) P.Y. Degreve, J. Meunier-Piret, M. van Meerseche und P. Piret, *Acta Crystallogr.*, 23 (1967) 119.
- 14 Diese Betrachtungsweise ist im Grunde keineswegs neu (Lit. Zit. 15, 16) und findet sich auch schon in Lehrbüchern beschrieben (Lit. Zit. 17). Der hier betonte spezielle Aspekt jedoch, nach dem sich Strukturcharakteristika und Reaktivitäten von Clustern innerhalb eines solchen Modells sehr einfach rational deuten und erkennen lassen, scheint bisher kaum nutzbar gemacht worden zu sein.
- 15 G. Huttner, G. Mohr und A. Frank, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 682.
- 16 Übersicht: F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 85, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984).
- 17 T.A. Albright, J.K. Burdett, M.H. Whangbo, *Orbitalinteractions in Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- 18 H. Vahrenkamp und D. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C17.
- 19 Übersicht: R.N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 26 (1983) 55.
- 20 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *Angew. Chem.*, 89 (1986) 1099; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1119.
- 21 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 175.
- 22 K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1.
- 23 Geeignete Einkristalle konnten von **2c** aus n-Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten werden. **2c**:  $\text{C}_{29}\text{H}_{19}\text{Fe}_4\text{O}_{11}\text{P}$ , monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  935.9(8),  $b$  1660(2),  $c$  2068(2) pm,  $\beta$  111.61(8)°,  $Z = 4$ ,  $V$   $2948 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, 3984 unabhängige Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ),  $R_1 = 0.058$ ,  $\omega$ -Scan ( $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $2.0 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ ),  $T$  243 K.
- 8**:  $\text{C}_{19}\text{H}_6\text{Fe}_4\text{O}_{11}\text{S}_1$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  862.2(5),  $b$  902.6(4)  $c$  1415(1) pm,  $\alpha$  96.82(6),  $\beta$  91.65(6),  $\gamma$  98.06(5)°,  $Z = 2$ ,  $V$   $1082 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, 2851 unabhängige Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ),  $R_1 = 0.056$ ,  $\omega$ -Scan ( $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $1.6 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ ),  $T$  248 K.
- Strukturlösung: Direkte Methoden (Lit. Zit. 24). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52310, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- 24 SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.
- 25 Komplexe vom Type **5** unterliegen bei thermischer Beanspruchung generell einer Umlagerung zum thermodynamisch stabileren Isomeren, bei der die C-ständigen Reste vertauscht werden: K. Evertz und G. Huttner, unveröffentlicht.
- 26 G.N. Schrauzer und H. Kisch, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2501
- 27 **7**:  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Fe}_2\text{O}_6\text{S}_1$ , triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  636.1(5),  $b$  770.0(5)  $c$  1561(1) pm,  $\alpha$  104.29(5),  $\beta$  92.75(6),  $\gamma$  102.78(6)°,  $Z = 2$ ,  $V$   $718 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>, 1880 unabhängige Reflexe ( $I \geq 2\sigma$ ),  $R_1 = 0.042$ ,  $\omega$ -Scan ( $\Delta\omega = 1^\circ$ ,  $1.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$ ,  $2^\circ \leq 2\theta \leq 46^\circ$ ),  $T$  253 K. Strukturlösung: Direkte Methoden (Lit. Zit. 24). Hinterlegung der Strukturdaten: Siehe Lit. Zit. 23.
- 28 K. Knoll, G. Huttner, Th. Fässler und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 255.
- 29 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 379.
- 30 J. Lunnis, S.A. McLaughlin, N.J. Taylor und A.J. Carty *Organometallics*, 4 (1985) 2066.

- 31 R.D. Adams, unveröffentlichte Ergebnisse, vorgetragen auf dem Internationalen Workshop "Fundamental Pathways at Dinuclear and Polynuclear Transition Metal Centers", Königstein/Taunus, W. Germany, Sept. 1985.
- 32 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 237.
- 33 W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296 (1958) 91.
- 34 (a) W. Hieber und P. Spacu, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 233, (1937) 553; (b) J.A. De Beer und R.J. Haines, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970) 288.
- 35 R.B. King, P.M. Treichel und F.G.A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3600.
- 36 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1286.
- 37 Th. Fässler und G. Huttner, unveröffentlicht.