

TOPOISOMERISIERUNG VON SECHS VERTEX-POLYEDERN: GERÜSTUMLAGERUNGEN IM SYSTEM $(RP)Fe_3(CO)_n$ /ALKIN *

KONRAD KNOLL, GOTTFRIED HUTTNER* und LASZLO ZSOLNAI

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

(Eingegangen den 10. November 1986)

Summary

Clusters of composition $(RP)(RCCR)Fe_3(CO)_9$ may exist in three different isomeric forms, of which two have a pentagonal pyramidal, and the third has a trigonal, prismatic cage structure. Decarbonylation of these compounds leads to $(RP)(RCCR)Fe_3(CO)_8$ with a trigonal prismatic framework; carbonylation yields compounds of composition $(RP)(RCCR)Fe_3(CO)_{10}$ the geometry of which is derived from the pentagonal pyramidal base structure. The different isomers as well as their carbonylation and decarbonylation products can all be transformed into one another. The bonding pattern in the PC_2Fe_3 cages thus formed changes in an apparently complex way during these reactions.

The diversity of bond scissions and bond formations which occurs during these transformations, appears to be unusual at first sight. It can however, be rationalized in a simple scheme:

The simultaneous movement of the apical and one equatorial constituent of a pentagonal pyramid transforms it into a trigonal prism. Further movement along the same coordinate leads to an isomeric pentagonal pyramid. The individual observations described here are a strong indication of a process we have termed "tandem isomerization".

Zusammenfassung

Cluster der Zusammensetzung $(RP)(RCCR)Fe_3(CO)_9$ können in drei verschiedenen isomeren Formen vorliegen, von denen zwei pentagonale pyramidale und die dritte trigonale prismatische Käfigstrukturen aufweisen. Die Decarbonylierung dieser Verbindungen führt zu $(RP)(RCCR)Fe_3(CO)_8$ mit trigonal prismatischem Bau; Carbonylierung ergibt Komplexe der Zusammensetzung $(RP)(RCCR)Fe_3(CO)_{10}$.

* Herrn Prof. H. Harnisch zum 60. Geburtstag gewidmet.

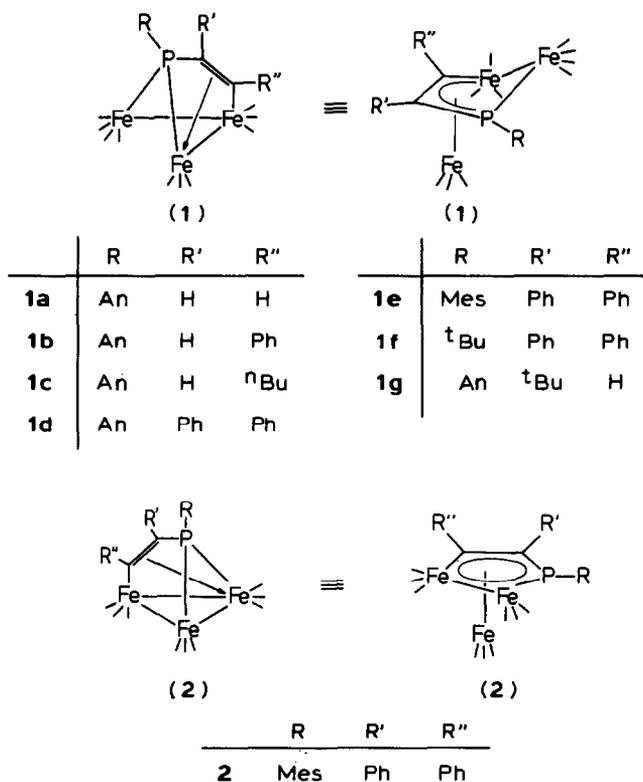
deren Gerüsttyp sich von der pentagonal pyramidalen Grundform ableitet. Die verschiedenen Isomeren und ihre Carbonylierungs- oder Decarbonylierungsprodukte lassen sich alle ineinander umwandeln. Das Verknüpfungsmuster in den so jeweils gebildeten PC_2Fe_3 -Käfigen ändert sich bei solchen Reaktionen in scheinbar komplexer Weise.

Die Vielfalt der bei diesen Reaktionen notwendigen Bindungsbrüche und Bindungsbildungen ist zunächst verwirrend; sie lässt sich jedoch in einem einfachen Schema rational deuten:

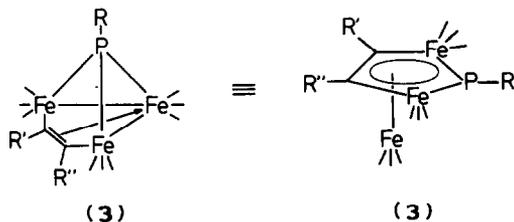
Die gleichzeitige Bewegung des apicalen und eines äquatorialen Bausteins einer pentagonalen Pyramide transformiert diese in ein trigonales Prisma. Weiterführung dieser Bewegung ergibt eine isomere pentagonale Pyramide. Für das Wirksamwerden eines solchen Prozesses, für den wir den Begriff "Tandem-Umlagerung" vorschlagen, liefern die hier beschriebenen Beobachtungen eine starke Stütze.

Einleitung

Die geschlossen "tetraedrischen" Cluster $(\mu_3-RP)Fe_3(CO)_{10}$ [1,2] reagieren mit Alkinen unter Einbau der C_2 -Einheit in das Clustergerüst [3-7]. Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen verschiedene Gerüsttopologien für die gebildeten

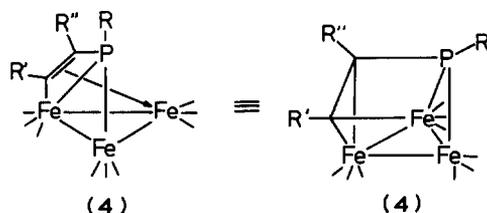


SCHEMA 1. Übersicht über Verbindungen und Gerüst-Topologien.



	R	R'	R''
3a	An	H	H
3b	An	H	Ph
3c	An	H	ⁿ Bu
3d	An	Ph	Ph

	R	R'	R''
3e	Mes	Ph	Ph
3f	ⁱ Pr	Ph	Ph



	R	R'	R''
4a	^t Bu	Ph	Ph
4b	NEt ₂	Ph	Ph
4c	ⁱ Pr	Ph	Ph

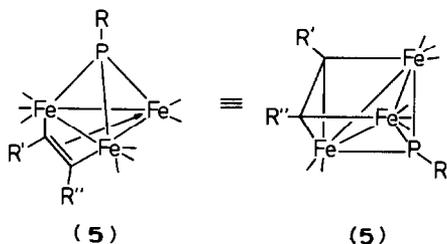
PF₃C₂-Käfigstrukturen [3–7]. In allen diesen Käfigstrukturen bleibt die C₂-Einheit als Baugruppe bestehen, während die anderen Clusterbausteine ihre Bindungsbeziehungen sowohl untereinander als auch zur C₂-Einheit nahezu beliebig austauschen können. Wir berichten hier über Reaktionen [3–5], durch welche fünf verschiedene PF₃C₂-Gerüsttopologien (1–5) chemisch ineinander umgewandelt werden. Die Mechanismen werden im einzelnen diskutiert und es wird versucht, ein geschlossenes Bild der beobachteten, an die Carboranchemie erinnernden Reaktionen zu entwickeln. Um die Diskussion der Ergebnisse zu vereinfachen, stellen wir in Schema 1 die im einzelnen besprochenen Verbindungsklassen zusammenfassend vor. Für die Gerüsttopologie sind jeweils zwei Schreibweisen aufgeführt, von denen die jeweils linksstehende der klassischen Schreibweise entspricht und den Zusammenhang mit der "Tetraeder"-Struktur von (μ₃-RP)Fe₃(CO)₁₀ [2] erkennen lässt. Das jeweils rechts angegebene Formelbild entspricht für 1–3 und 6 einer heuristisch und strukturchemisch nützlichen Betrachtungsweise, bei der ebene, π-konjugierte Cluster-Fragmente [3,5,7,8–10] also solche herausgestellt werden. In jedem Fall entspricht die zweite Darstellung einer strukturchemisch richtigeren Perspektive der Käfige.

Topologische Aspekte

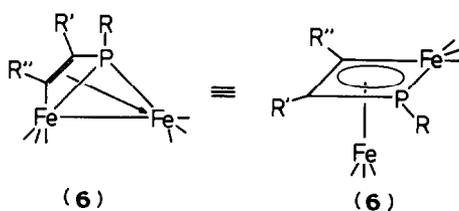
Umlagerungen: der "Tandem"-Mechanismus

Die zwischen den Verbindungen 1–6 beobachteten Gerüstumlagerungen sind auf den ersten Blick komplex. Um die Einordnung der präparativen Ergebnisse zu

Fortsetzung Schema 1



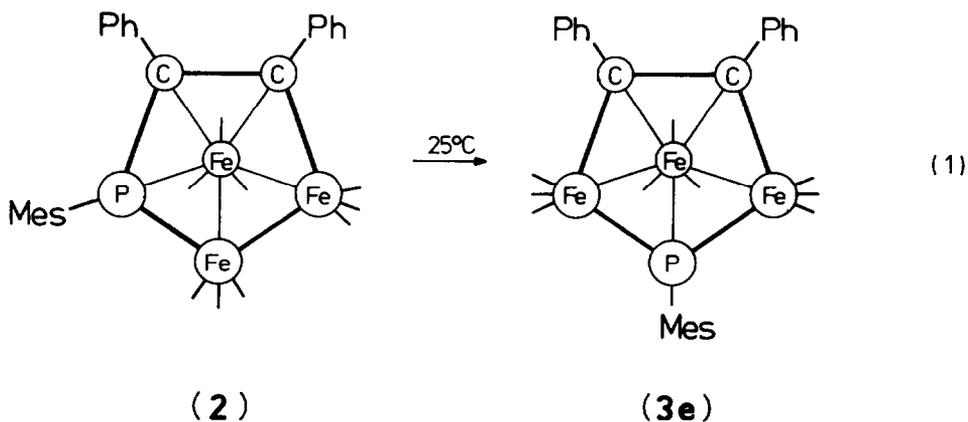
	R	R'	R''		R	R'	R''
5a	Mes	Ph	Ph	5c	NEt ₂	Ph	Ph
5b	^t Bu	Ph	Ph	5d	ⁱ Pr	Ph	Ph



	R	R'	R''
6a	Mes	Ph	Ph
6b	^t Bu	Ph	Ph
6c	An	^t Bu	H

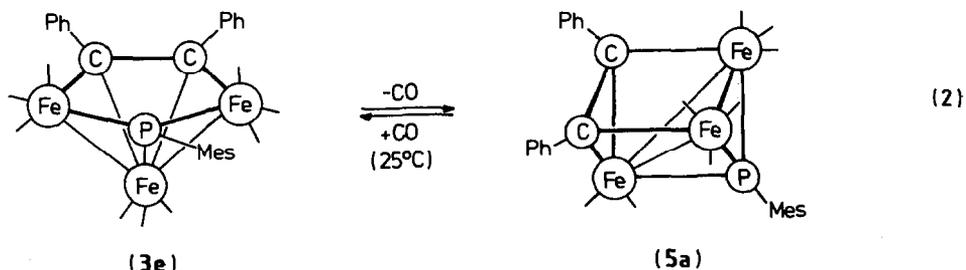
erleichtern, soll daher zunächst die Topologie der beobachteten Gerüststrukturen diskutiert werden. Aus dieser Diskussion wird ein wahrscheinlichster Reaktionsweg für die beobachteten Umlagerungen im Wechselspiel zwischen pentagonal pyramidaler und trigonal prismatischer Topologie entwickelt, für dessen Ablauf auf der Basis der experimentellen Ergebnisse eine "Tandem"-Umlagerung als plausibelster Weg erscheint.

Ausgangspunkt für die Überlegungen ist die Beobachtung, dass **2** sich bereits bei 25°C in **3e** umlagert [5] (Gl. 1).



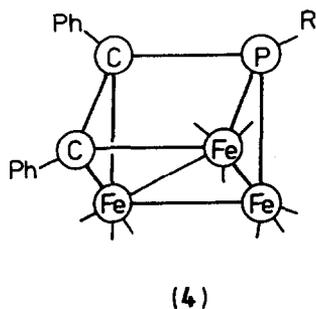
3e besitzt dieselbe pentagonal pyramidale Käfigstruktur wie **2**; innerhalb des fünfgliedrigen Rings haben bei der Umwandlung **2** → **3e** die Baugruppen MesP und $\text{Fe}(\text{CO})_3$ den Platz getauscht. Dass die Umwandlung **2** → **3e** quantitativ verläuft, belegt, dass sie als Gerüstumlagerung im Cluster und ohne Fragmentierung abläuft.

Für die Entwicklung einer Hypothese, wie die Umwandlung **2** → **3e** abläuft, bei der notwendig eine Reihe von Bindungsbeziehungen ausgetauscht werden, sind folgende Beobachtungen aufschlussreich: **3e** wandelt sich bei 25°C in Lösung langsam zum Decarbonylierungsprodukt **5a** um (Gl. 2).



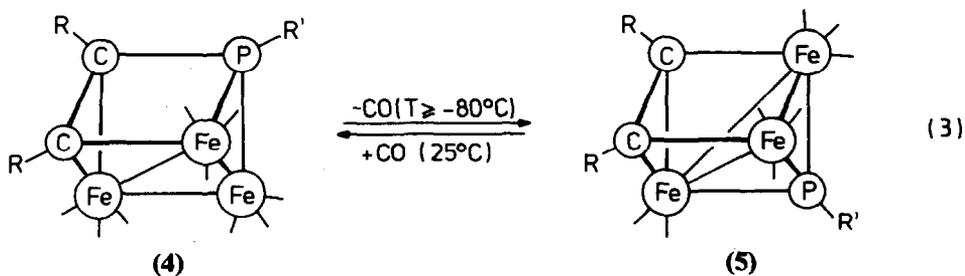
5a hat idealisiert verzerrt trigonal prismatische Gerüststruktur [4]. Die Verzerrung entspricht zwei diagonalen FeFe-Kontakten auf zwei der drei Vierecksflächen. Die Existenz von **5** belegt die Möglichkeit einer trigonal prismatischen Anordnung der sechs Clusterzentren.

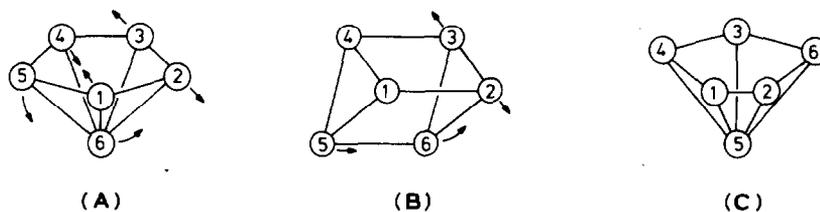
Die Umwandlung **3e** → **5a** ist reversibel: Unter 1 bar CO reagiert **5a** zu **3e** zurück. Beim Versuch der Darstellung von Komplexen des Typs **2** oder **3** werden, abhängig vom phosphorständigen Substituenten R, die Verbindungen **4** erhalten.



Die Verbindungen **4** sind Gerüstisomere zu den Verbindungen **2** oder **3**. Sie besitzen wie **5** idealisiert trigonal prismatischen Bau [4]; eine Vierecksfläche des trigonalen Prismas weist einen diagonalen FeFe-Kontakt auf.

Die Verbindungen **4** wandeln sich in Lösung bereits unterhalb 0°C langsam in die Komplexe **5** um (Gl. 3).





SCHEMA 2. Topologie des "Tandem"-Prozesses.

Die Umwandlung $4 \rightarrow 5$ ist reversibel: Unter 1 bar CO reagiert 5 zunächst zu 4 zurück.

Die bisher aufgeführten Beobachtungen belegen, dass das C_2Fe_3P -Gerüst der untersuchten Cluster sowohl pentagonal-pyramidale als auch trigonal prismatische Topologie aufweisen kann. Die Beobachtungen zeigen zugleich, dass beide Topologien ähnliche Stabilität haben (vgl. Isomere 2–4) [11]. Ein wesentliches Merkmal der diskutierten Umwandlungen ist die offenbar nahezu beliebig mögliche Austauschbarkeit von CFe-, CP-, PFe- und FeFe-Kontakten untereinander.

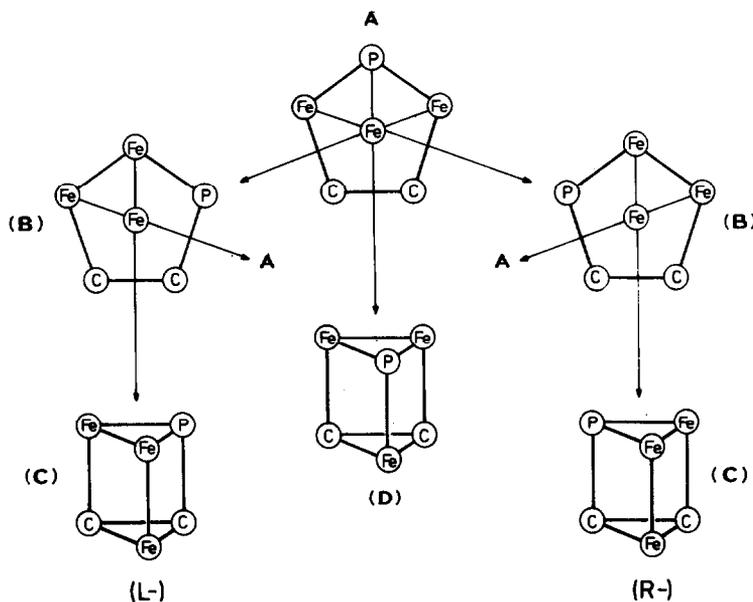
Als Reaktionsschema, das den Beobachtungen am besten gerecht wird, schlagen wir die in Schema 2 skizzierte "Tandem"-Umlagerung vor.

Der skizzierte Umlagerungsprozess erlaubt die Einordnung aller Beobachtungen in ein einheitliches rationales Schema. Sein Kernstück ist die Umwandlung einer pentagonalen Pyramide in ein trigonales Prisma; diese Umwandlung und ihre Umkehrung sind am Beispiel belegt.

Die Umwandlung einer pentagonalen Pyramide (A, Schema 2) in ein trigonales Prisma ist ein Prozess, der nur relativ kleine Bewegungen erfordert. So entsteht das trigonale Prisma B aus der pentagonalen Pyramide A (Schema 2) durch die Abwinkelung des entsprechenden fünfgliedrigen Rings an der 1,4-Achse in Richtung auf das Zentrum 6. Wenn der Abstand zwischen 5 und 6 gleich gehalten wird (daher "Tandem"-Prozess) und die übrigen Abstände sich kontinuierlich der neuen Geometrie anpassen, entsteht aus A das trigonale Prisma B. Von B aus führt die Umkehrung des skizzierten Bewegungsablaufs zu A zurück; seine Fortführung leitet dagegen über B hinaus zur isomerisierten pentagonalen Pyramide C. Ein "Tandem"-Prozess der beschriebenen Art erfordert die Austauschbarkeit der unterschiedlichen Bindungsbeziehungen, welche die Käfigbausteine in der äquatorialen und der axialen Position der pentagonalen Pyramide aufweisen. Wenn alle Bausteine diese Austauschbarkeit gewährleisten und wenn alle Bindungen im fünfgliedrigen Ring von ähnlicher Energie sind, erlaubt der skizzierte Prozess die vollständige Permutation aller Käfigbausteine untereinander. Von den $6!$ Möglichkeiten, 6 Objekte auf 6 Plätzen zu verteilen, sind bei 5-zähliger Symmetrie der pentagonalen Bipyramide nur $6!/5$, also 144 tatsächlich verschieden.

Der hier beschriebene Fall ist durch folgende weiteren Einschränkungen gekennzeichnet:

- (a) Nur drei Bausteine ($Fe(CO)_3$) vermögen die apicale Position einzunehmen;
- (b) die relative Festigkeit der Bindungen erlaubt im untersuchten System die Spaltung der CC-Bindung nicht.



SCHEMA 3. Beobachtete Gerüstisomere im System C_2Fe_3P . (Die Pfeile geben die Richtung der "Tandem"-Verschiebung für die beobachteten Umlagerungen an.)

Unter diesen Einschränkungen verbleiben drei isomere pentagonal pyramidale Gerüste, von denen zwei zueinander enantiomer sind (Schema 3).

Die Umwandlung zwischen diesen Isomeren erfolgt, innerhalb des hier diskutierten Modells, durch "Tandem"-Verschiebung von $Fe(CO)_3$ -Einheiten. Die trigonal prismatischen Intermediate (B, Schema 2) können bei diesen Umwandlungen nicht isoliert werden, da die CP bzw. CFe-Bindungen, in welche im weiteren Verlauf des Prozesses eine $Fe(CO)_3$ -Gruppe insertiert werden muss, vergleichsweise schwach sind und der Umwandlung in die pentagonal-pyramidale Struktur keine grosse Energiebarriere auferlegen.

Aus der Kenntnis der Strukturen der trigonal-prismatischen Komplexe 4 und 5 lässt sich ableiten, dass derjenige Punkt auf der Reaktionskoordinate, welcher symmetrisch zwischen dem Ausgangs- und dem Endzustand liegt, in dem also die "tandem"-verschobene Einheit den halben Weg zurückgelegt hat – bei sechs gleichen Käfigbausteinen wird dieser Punkt einem idealen trigonalen Prisma entsprechen – keinem Minimum auf der Hyperfläche entspricht. Die beobachteten Strukturen zeigen vielmehr, dass relative Energieminima vor und nach diesem Punkt erreicht werden. In diesen relativen Minima entsprechen die Strukturen denen eines trigonalen Prismas, in dem zwei Vierecksflächen zu Rauten verzerrt sind. Diese Verzerrung erlaubt lokalisierte Kontakte über die kurzen Diagonalen der Rauten, wie sie für 4 und 5 gefunden werden. Bei lokalisierter Betrachtungsweise entsprechen diese diagonalen Bindungen einer Notwendigkeit, da für ein ideales trigonales Prismas die Anzahl der kurzen Kontakte (Bindungen) nur 9 beträgt, während sie in der pentagonalen Pyramide 10 ist.

Findet wie bei den in Schema 3 durch senkrechte Pfeile angedeuteten

“Tandem”-Prozessen eine Verschiebung in Richtung auf die in diesem System nicht spaltbare CC-Bindung statt, so stellen die verzerrt trigonal prismatischen Gerüststrukturen, welche dem Bau der Verbindungen **4** bzw. **5** entsprechen, lokale Minima dar. Die spiegel-symmetrische Struktur des in der Mitte von Schema 3 dargestellten Prismas entspricht der Gerüstgeometrie von **5**, wobei in **5** die Vierecksflächen zu Rauten verzerrt sind, so dass über die kurzen Diagonalen direkte FeFe-Kontakte aufgebaut werden. Dass in **5** zwei solche Bindungen vorliegen, entspricht der Tatsache, dass **5** durch Decarbonylierung aus **A** hervorgeht.

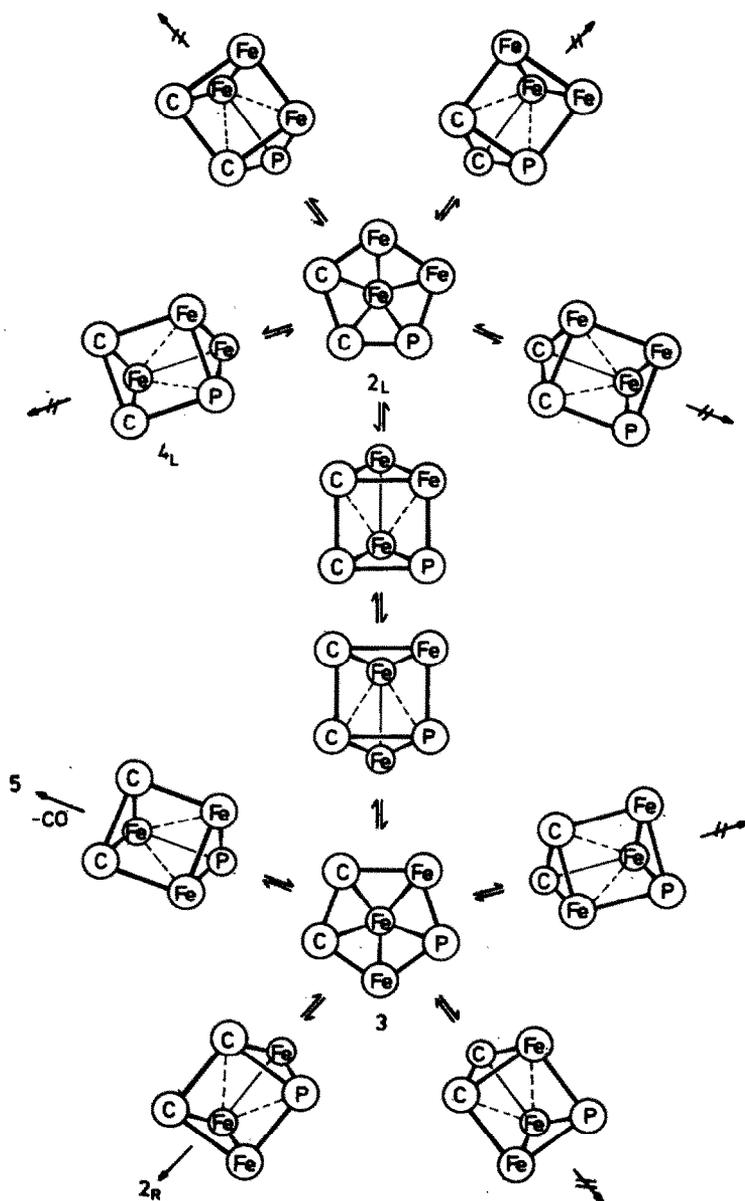
Ein Indiz dafür, dass das trigonal prismatische Isomer zu **A** als reaktives Intermediat auftritt, selbst wenn die entsprechende Struktur nur nach Decarbonylierung zu **5** stabil genug ist, um isoliert zu werden, geben die ^{13}C -NMR-Spektren von **3** [12]: wegen der unsymmetrischen Substitution der C_2 -Einheit in **3b,c** erlauben sie die Aussage, dass bei niedriger Temperatur alle drei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen verschieden sind, während bei höherer Temperatur CO-Austausch zwischen den beiden ringständigen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen beobachtet wird; die in **3** an den fünfgliedrigen Ring side-on koordinierte $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe ist an diesem Austausch nicht beteiligt. Ein Austausch zwischen den beiden ringständigen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen ist aus der Grundzustandsstruktur von **3** heraus nicht zu erwarten. Die beiden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Zentren sind getrennt. Eine “Tandem”-shift-Bewegung im Sinne der Bildung des in Schema 3 angegebenen Prismas **D** stellt zwischen diesen beiden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen eine direkte Bindungsbeziehung her, so dass der beobachtete Austausch verständlich wird.

Die anderen beiden in Schema 3 dargestellten prismatischen Käfigstrukturen **C** sind, wie die pentagonalen Pyramiden, aus denen sie hervorgehen, zueinander enantiomer. Ihre Topologie entspricht der von **4**. Verzerrung der Vierecksflächen zu Parallelogrammen erlaubt den für **4** beobachteten FeFe-Kontakt über die kurze Diagonale. Alle in Schema 3 aufgeführten Tandem-Umlagerungen sind notwendig direkt umkehrbar. Eine Abzählung der prinzipiellen Möglichkeiten, wie sie in Schema 4 gegeben ist, zeigt, dass Schema 3 vollständig ist, wenn man für die im System beobachtbaren “Tandem”-Umlagerungen als Einschränkung fordert (s.o.): (a) Die beiden RC-Fragmente bleiben immer miteinander verknüpft; sie sind im Sinne einer “Tandem”-Verschiebung nicht wanderungsfähig. (b) Die RP-Einheit ist zwar wanderungsfähig, kann aber nicht die apicale Position der pentagonalen Pyramiden einnehmen. Sämtliche der für das System $\text{C}_2\text{Fe}_3\text{P}$ beobachteten Gerüstumlagerungen lassen sich in dieses Schema zwanglos einordnen. Als Beispiel sei die auf den ersten Blick überraschende Umwandlung $\mathbf{4} \rightleftharpoons \mathbf{5}$ (s.o.) diskutiert (Schema 5).

Innerhalb des hier diskutierten Modells lässt sie sich leicht verstehen, da zunächst **2** und dann **3** mit **4** im Gleichgewicht stehen. **3** führt entsprechend Schema 3 zum isomeren trigonal prismatischen Zwischenprodukt **D**, das sich durch Decarbonylierung zu **5** stabilisiert. Die Rückreaktion von **5** zu **4** erfolgt dann unter Umkehrung der genannten Reaktionsschritte. Für die Existenz der Zwischenstufen **2** und **3** in der Reaktionssequenz $\mathbf{4} \rightleftharpoons \mathbf{2} \rightleftharpoons \mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{5}$ spricht insbesondere die Beobachtung, dass **2** selbst sich leicht in **3e** umwandelt (s.o.) und dass unter sonst gleichen Bedingungen bei längeren Reaktionszeiten **3e** in **5a** übergeht (s.o.).

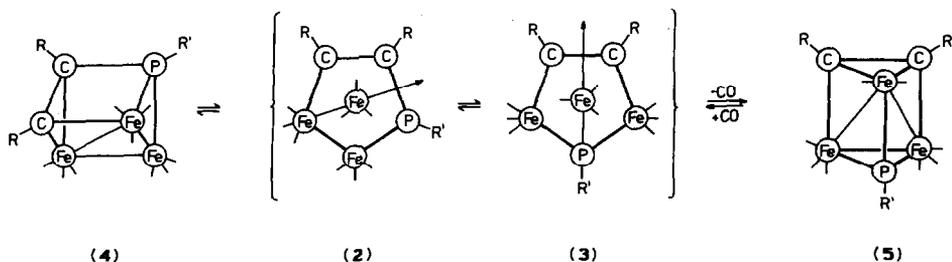
Reaktionen unter Beteiligung von 1

Für die mechanistische Analyse der bisher besprochenen Reaktionen hatten wir



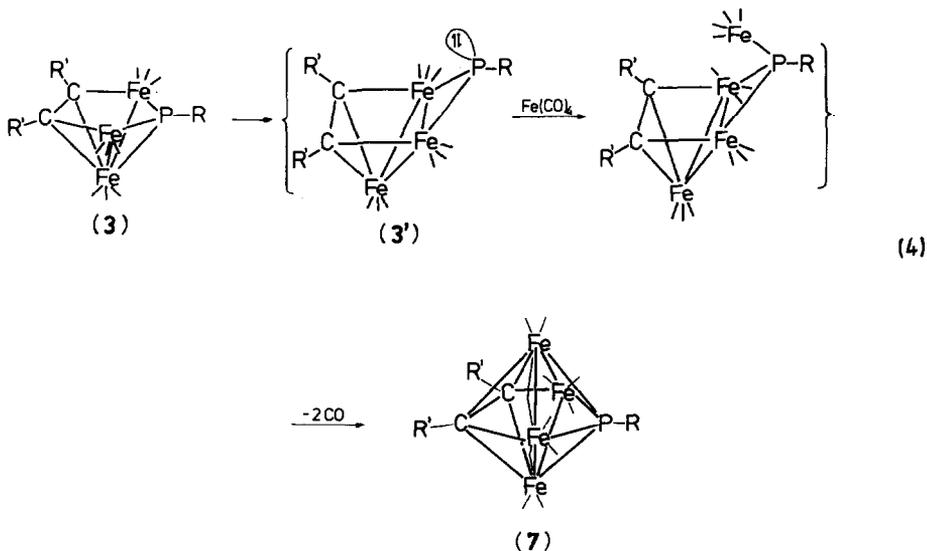
SCHEMA 4. Tandem-Isomerisierung des $\text{Fe}_3\text{C}_2\text{P}$ -Gerüsts.

angenommen, dass pentagonale pyramidale und trigonale prismatische Käfige sich durch gleichgerichtete Bewegung zweier Käfigbausteine ineinander umwandeln (Schema 2, 4). Unter dieser Hypothese bleiben die Käfigstrukturen in allen Stadien relativ geschlossen. Zwei Beobachtungen sprechen dafür, dass ein "Abklappen" einzelner Ringzentren auch in der dem side-on gebundenen Eisen entgegengesetzte Richtung möglich ist:



SCHEMA 5. Umwandlung $4 \rightleftharpoons 5$ als Folge von "Tandem"-Verschiebungen (Pfeile \rightarrow symbolisieren die Verschiebungsrichtung – vgl. Schema 3).

(a) Die Verbindungen **3** lassen sich mit " $\text{Fe}(\text{CO})_4$ " zu "Tripeldeckerkomplexen" mit pentagonal bipyramidalem Bau umsetzen [13] (Gl. 4).



Ein denkbarer Reaktionsweg ist natürlich die Insertion des carbenanalogen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Teilchens in eine der Bindungen von **3** mit nachfolgender Umlagerung und Decarbonylierung. Plausibel scheint jedoch auch die in der Gleichung angegebene Hypothese, nach der **3** mit seinem Valenztautomeren **3'** im Gleichgewicht steht [14,15]. **3'** ist ein nach der Edelgasregel gesättigter Komplex und somit vermutlich ein Valenztautomer von vergleichsweise relativ guter Stabilität. In **3'** ist der Phosphor ein Lewis-basisches Zentrum (s.o.), das $\text{Fe}(\text{CO})_4$ zu addieren vermag. Decarbonylierung und Reorganisation der Bindungen kann von hier aus die Entstehung des Tripeldeckerkomplexes erklären.

(b) Der Cluster **2** reagiert mit CO zu **1e** (Gl. 5).

Anders verhalten sich die Verbindungen **1** bei thermischer Aktivierung. In Lösung reagieren die Verbindungen **1a–c** bei Temperaturen oberhalb 50 °C zu unlöslichen, nicht identifizierten Produkten. Selektiv verläuft dagegen die thermische Decarbonylierung von **1a–1c** zu **3a–3c** in der Schmelze: unmittelbar nach Erreichen des Schmelzpunktes tritt Decarbonylierung zu **3** ein, während nur wenige Grade unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes über Stunden keine Reaktion beobachtet wird. Die Ausbeuten an **3** liegen um 80%; es werden keine anderen löslichen Nebenprodukte gebildet.

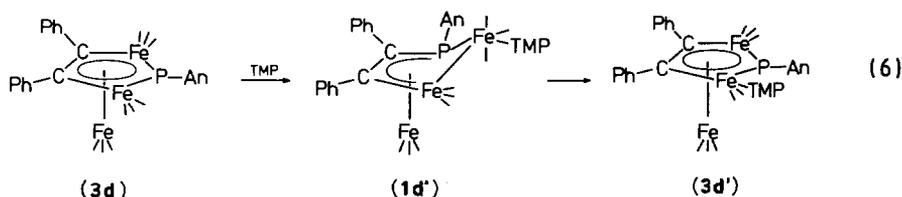
Dass die Verbindungen **1a–c**, bei denen R' Wasserstoff ist, nur bei relativ hohen Temperaturen aus der Schmelze heraus zu **3** umgelagert werden können, während sie sich beim langsamen Erwärmen in Lösung zersetzen (s.o.), deuten wir wie folgt: als Konkurrenzreaktion zu Decarbonylierung kann Wasserstoffwanderung einsetzen, welche zu kinetisch labilen, für die Zersetzung verantwortlichen Primärprodukten führt. Bei hohen Temperaturen wird die Decarbonylierung gegenüber der Wasserstoffwanderung als Primärschritt thermodynamisch begünstigt.

Das Diphenylacetylenaddukt **1d** reagiert bereits bei 25 °C in Lösung quantitativ unter Decarbonylierung zu **3d**.

Der am Phosphor mesitylsubstituierte Komplex **1e** wird in Lösung schon bei 25 °C decarbonyliert. Dabei tritt **3e** als nachweisbares Intermediat auf. Es kann aus dieser Reaktion nur in kleinen Ausbeuten isoliert werden, da es sehr leicht weiter zu **5a** decarbonyliert wird.

Das Tertiärbutylderivat **1f** ist überhaupt nur unter kontrolliertem CO-Partialdruck existenzfähig – bei einem grossen Angebot von CO wird die Fe(CO)₄-Gruppe als Fe(CO)₅ abgespalten und es entsteht **6b**, bei kleinem CO-Partialdruck wandelt sich **1f** in **4a** um. Decarbonylierung zu einem Produkt des Typs **3** wird nicht beobachtet. Auch die Verbindung **1g** bildet bei thermischer Aktivierung keinen Komplex des Typs **3**. Unter Disproportionierung entsteht **6c** und ein Komplex vom Typ **7** [13]. So wie die Verbindungen **2–5** aus **1** durch Decarbonylierung entstehen, bilden sich die Komplexe **1** durch Carbonylierung aus diesen zurück. **3d** reagiert bei 25 °C mit CO (1 bar) zu einem Gleichgewichtsgemisch von **3d** und **1d**, das beide Komponenten zu etwa 50% (IR, $\nu(\text{CO})$) enthält. Die Einstellung des Gleichgewichts erfordert bei dieser Temperatur mehrere Stunden. Bei 10 bar CO und 25 °C reagiert **3d** quantitativ zu **1d**, das in kristallinem Zustand in Abwesenheit von CO metastabil ist und sich bei –20 °C unzersetzt aufbewahren lässt. Analog wandelt sich **3e** unter CO in **1e** um. Dabei lässt sich die Bildung von **1e** in Lösungen von **3e** unter 1 bar CO bei 25 °C IR-spektroskopisch eindeutig nachweisen. **1e**, das präparativ durch Carbonylierung von **2** zugänglich ist, kann unter diesen Bedingungen nicht isoliert werden, da es in einem weiteren Carbonylierungsschritt Fe(CO)₅ abspaltet und **6a** bildet. Diese Abspaltung von Fe(CO)₅ wird offenbar durch sterisch anspruchsvolle Reste R am Phosphor begünstigt. So reagiert **1f** (R = ^tBu), das durch Carbonylierung von **4a** erhalten wird, unter Einbau von CO bei 25 °C zu **6b** weiter; **1e** tritt daher nur als spektroskopisch nachweisbare Zwischenstufe auf. Stabiles Endprodukt ist **6b**. Für **1d** (R = An) wird dagegen auch bei 10 bar CO (25 °C) keine carbonylierende Spaltung zu einem Produkt der Form **6** beobachtet.

Die Gerüstumlagerung **3** → **1** lässt sich auch mit anderen Zweielektronenliganden als CO auslösen. So reagiert **3d** mit TMP unter Bildung des Substitutionsderivates **1d'**.



1d' kann wegen seiner leichten Decarbonylierbarkeit zu **3d'** (Schema 4) zwar nicht in Substanz isoliert werden; dennoch gelingt seine eindeutige Identifizierung anhand des charakteristischen IR-Spektrums: Die für **1d'** angegebene Stellung des TMP-Liganden steht durch IR-Spektren-Vergleich mit authentischen stabilen, röntgenstrukturanalytisch charakterisierten Verbindungen dieses Substitutionstyps [6] ausser Zweifel. Sehr beweiskräftig für die angegebene Konstitution von **1d'** ist ausserdem das ^{31}P -NMR-Spektrum: Während Verbindungen vom Typ 3 die Resonanz der RP-Gruppe bei 450 ppm zeigen [7], liegen die entsprechenden Resonanzen von Clustern des Typs 1 bei -10 ppm [6]. In Reaktionslösungen, die **3d** und TMP enthalten, verschwindet bei 25°C im Laufe der Reaktion **3d** \rightarrow **1d'** das für **3d** charakteristische Signal bei 447.7 ppm vollständig; in gleichem Masse, wie dieses Signal verschwindet, baut sich eine Signalgruppe aus zwei Dubletts (-19.8 , 161.6 ppm, $^2J(\text{PP})$ 17.5 Hz) auf, die **1d'** eindeutig charakterisieren. Die Grösse der Kopplungskonstanten belegt die angegebene Stellung des TMP-Liganden zusätzlich.

Während **1d'** in Lösung zunächst aus **3d** quantitativ erhalten wird, wandelt es sich beim Versuch der Aufarbeitung dieser Lösungen unter Decarbonylierung in **3d'** um; das in guten Ausbeuten isoliert werden kann. Der für **3d'** angegebene Substitutionsort entspricht der in Schema 3 skizzierten topologischen Erwartung. Er ist bisher nicht durch eine Strukturanalyse belegt. IR- oder NMR-Spektren vermögen die Frage nach der Stellung des TMP-Substituenten in **3d'** nicht zu entscheiden. Die Strukturanalyse von **3d'** konnte bislang aufgrund des Fehlens geeigneter Einkristalle noch nicht durchgeführt werden. Sie würde ein Beweisstück für den in den Schemata 2–4 vorgeschlagenen Mechanismus liefern können.

Aufbau von 1 aus 6

In Umkehrung der Reaktionsweise, bei der **6** aus **1** unter carbonylierender Abspaltung der brückenständigen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe gebildet wird (s.o.), können die Verbindungen **6** durch Insertion von $\text{Fe}(\text{CO})_4$ in die PFe-Bindung des cyclobutadien-analogen metallacyclischen 4π -Liganden von **6** aufgebaut werden (s.o.). Als $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Quelle dient dabei $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, das unter Abspaltung von stabilem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragmente bildet. Der Aufbau von **1** aus **6** erfolgt in Toluol bereits bei 25°C innerhalb weniger Stunden. Während **1f** nicht in Substanz isoliert werden kann, da es sich beim Versuch der Aufarbeitung unter Decarbonylierung in **4a** umwandelt, kann das aus **6e** [13] gebildete **1g** als Festkörper isoliert werden. Seine eindeutige Identifizierung erfolgt anhand seines ^1H -NMR-Spektrums: Während das aus $(\mu_3\text{-AnP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ und $^1\text{BuCCH}$ einfach zugängliche Addukt vom Typ 1 [6], in dem die CH-Gruppe direkt an die AnP-Einheit gebunden ist, die CH-Resonanz als Dublett bei 5.62 ppm ($^2J(\text{PH})$ 13.2 Hz) zeigt [6], ist das CH-Proton von **1g** bei 8.73 ppm als Dublett mit wesentlich grösserer [18] $^3J(\text{PH})$ -Kopplung (57.6 Hz) zu beobachten. Ein Spektrenvergleich mit dem des Adduktes aus $(\mu_3\text{-AnP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ und HCCH [6] belegt anhand der chemischen Verschiebung und der

Kopplungskonstanten eindeutig, dass die angegebene Stellung der C-ständigen Substituenten richtig ist.

Umwandlung von 2 in 3

Bisher konnte überhaupt nur ein Vertreter des Typs 2 isoliert werden, nämlich die Verbindung 2 selbst, in der als phosphorständiger Rest R eine Mesitylgruppe gebunden ist [5]. Es ist sehr wahrscheinlich, dass Verbindungen des Typs 2 die primären Reaktionsprodukte der photochemischen Umsetzung von $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ mit Alkinen sind [7]. Diese Primärprodukte wandeln sich durch Gerüstumlagerung in der Regel spontan in Komplexe des Typs 3 bzw. 4 um [7]. Auch 2 erfährt eine solche Umlagerung. Bereits bei 25 °C geht es in Lösung langsam in sein Isomeres, 3e, über [5]. Nur für den sperrigen phosphorständigen Rest R = Mesityl ist 2 überhaupt stabil genug, um isoliert werden zu können [5]. Der in den Schemata 2–4 dargestellte und als "Tandem"-Prozess charakterisierte Reaktionsweg für die Umwandlung 2 → 3 lässt diese Beobachtung insofern verständlich erscheinen, als die PC-Bindung, in welche bei der Umlagerung eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe eingeschoben werden muss, durch die Methylgruppe des Mesitylrestes sterisch gut abgeschirmt ist.

Bildung und Umwandlung von 4

Bildung von 4. Bei der photochemischen Umsetzung von $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ mit Alkinen entstehen die Isomeren 4 dann, wenn die phosphorständigen Reste R den Phosphor auf der dem Cluster abgewandten Seite gut abschirmen (4a–e) [4,7]. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Produkte 4 aus den Vorstufen 2 entstehen. Als Triebkraft für eine Isomerisierung in der Richtung 2 → 4 kann die unterschiedliche Koordinationsgeometrie am Phosphor in 2 und 4 angesehen werden. Die Bildung von 2 erfordert trigonal planar koordinierten Phosphor im fünfgliedrigen Ring, welche durch die side-on-Koordination an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zu einer sehr unsymmetrischen Vierfachkoordination ergänzt wird. Die annähernd tetraedrische Koordination des Phosphors in 4 wird durch sperrige organische Substituenten, welche die Aussenseite des Phosphors blockieren (vgl. 4a–c), begünstigt [7].

Decarbonylierung von 4 zu 5

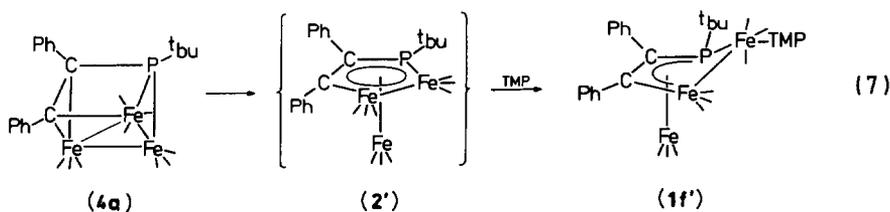
4a wandelt sich in Lösung bereits bei –80 °C innerhalb weniger Wochen in 5b um. Wenn man versucht, diese Reaktion durch Erhöhung der Temperatur zu beschleunigen, so gelingt dies nicht in dem Masse, wie man es üblicherweise erwarten würde: Auch bei 70 °C dauert die Umwandlung 4a → 5b, die dann bereits unter erheblicher Zersetzung abläuft, noch einige Stunden. Diese qualitative Beobachtung deutet an, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Umwandlung von 4 in 5 einen sehr kleinen Term für die Aktivierungsentropie aufweist. Nur ein solcher klar negativer ΔS^\ddagger -Term im Ausdruck $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ kann ΔG^\ddagger mit steigender Temperatur so anwachsen lassen, dass eine Reaktion, welche bei –80 °C eine Halbwertszeit von etwa 4 Wochen hat, bei +70 °C immer noch eine Halbwertszeit von Stunden aufweist. Schon die Gerüsttopologie von 4 und 5 zeigt ja, dass der Übergang 4 → 5 keine einfache Decarbonylierung ist, sondern Gerüstumlagerungen notwendig impliziert. Wäre die Decarbonylierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, so würde man sicher eine positive Aktivierungsentropie erwarten.

Im Sinne des oben diskutierten mechanistischen Schemas (Schema 5) erfordert die Umwandlung **4** → **5** die Verbindungen **2** und **3** als Zwischenstufen. Eine kleine Aktivierungsentropie entspricht der geringen Wahrscheinlichkeit dieser Zwischenreaktion.

Da die Lage des Gleichgewichts zwischen den Isomeren **2**, **3** und **4** stark vom sterischen Anspruch des phosphorständigen Restes abhängt [7] und die Form **4** gegenüber den Formen **2** bzw. **3** dann stabil wird, wenn der Rest R den Phosphor auf der Aussenseite des Clusters gut abschirmt und damit die Pyramidalisierung des Phosphors erzwingt, ist es verständlich, dass sich reines **4** nur für **4a** (R = ^tBu) und bei besonderer Sorgfalt eben noch für **4b** (R = NEt₂) erhalten lässt, während **4c** (R = ⁱPr) stets im Gleichgewicht mit **3f** vorliegt [7]. Der sterische Druck des Isopropylrestes ist einerseits klein genug, um die rasche Umwandlung **4** → **2** → **3** zuzulassen, andererseits gross genug, um die Reaktion **3** → **5** zu begünstigen. Somit lässt sich innerhalb des diskutierten mechanistischen Schemas das Ergebnis der photochemischen Umsetzung von (μ₃-ⁱPrP) Fe₃(CO)₁₀ mit Diphenylacetylen [7] gut einordnen.

Umsetzung von **4** und **5** mit Trimethylphosphit

Die Verbindungen **4** und **5** ergeben bei der Umsetzung mit CO Moleküle des Typs **1** (s.o.). Da die Verbindungen jedoch sehr leicht Fe(CO)₅ abspalten und die zweikernigen Komplexe **6** ergeben, kann hierbei der Nachweis für das Auftreten von **1** jeweils nur spektroskopisch geführt werden. Schlüssiger im Bezug auf diese Umwandlung ist daher die Umsetzung von **4** bzw. **5** mit andern Liganden als CO, welche zwar an **4** oder **5** addieren, nicht aber **1** spalten können. Trimethylphosphit (TMP) erweist sich hier als geeignet. Für die Addition von TMP an **4** ist die Isomerisierung von **4** zu **2** Voraussetzung (s.o.). **2** addiert TMP regioselektiv an die phosphorständige Fe(CO)₃-Gruppe des fünfgliedrigen Ringes unter Bildung von **1** (Gl. 7).

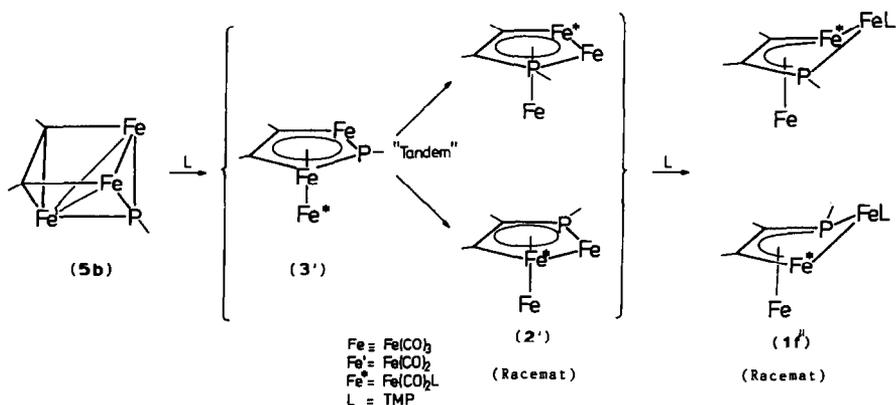


Die Struktur von **1f'** lässt sich aus den Spektren durch Vergleich mit einem authentischen, strukturanalytisch charakterisierten Komplex dieses Bautyps [6] ableiten.

Aufschlussreich im Bezug auf den vorne postulierten "Tandem"-Prozess ist die Umsetzung von **5a** mit TMP, die bei ausreichend hohem TMP-Überschuss bei einer Temperatur von 25 °C innerhalb von 20 min zu **1f''** führt (Schema 6).

Das bemerkenswerte Ergebnis dabei ist, dass nur das Racemat **1f''** isoliert wird, d.h. ein racemisches Verbindungspaar, in dem die TMP-substituierten Eisenzentren sich im abgewinkelten Fünfring befinden (siehe Schema 6). Dieses Ergebnis ist sowohl spektroskopisch wie strukturanalytisch [19] belegt (Fig. 1, Tab. 1).

Es tritt kein Isomer – auch nicht in Spuren – auf, bei dem das side-on-koordinierte



SCHEMA 6. Substitutionsmuster, das nach dem "Tandem"-Prozess für die Addition von 2 L an **5b** erwartet wird (vgl. Schemata 2–4).

Eisen TMP substituiert wäre. Die beobachtete Regioselektivität der Reaktion folgt zwangsläufig aus dem oben diskutierten mechanistischen Schema, das in seiner Anwendung **5a** → **1f''** in Schema 6 noch einmal dargestellt ist. Der mechanistische Ablauf impliziert zunächst die Öffnung von **5a** durch Addition von TMP an die $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppe (Fe' in Schema 6) unter Bildung von **3'** als Primärschritt. In **3'** ist folglich die $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ -Gruppe (Fe^* in Schema 6) apical gebunden. Das Verknüpfungsmuster von **1** zeigt, dass **2** die direkte Vorstufe von **1** darstellt. Wenn

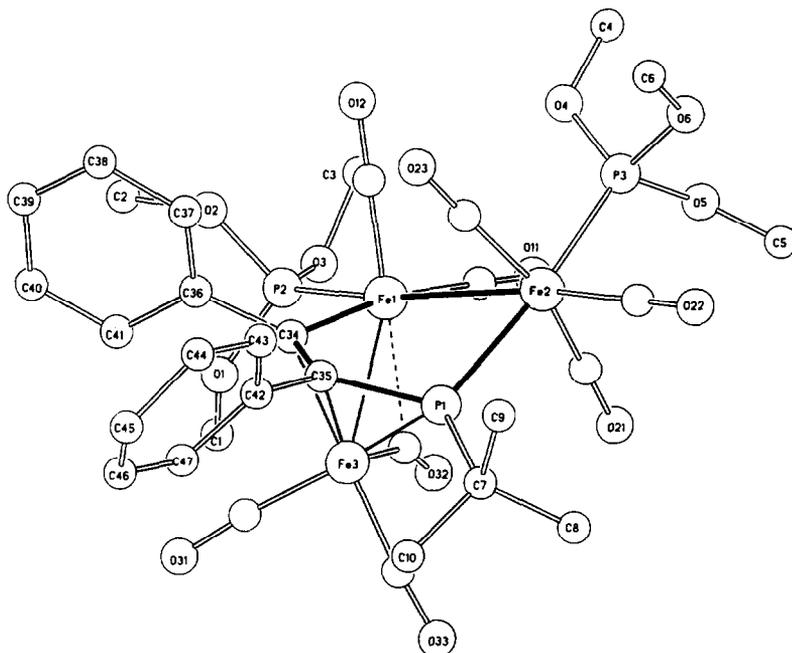


Fig. 1. Die Struktur von **1f''** [19].

TABELLE 1

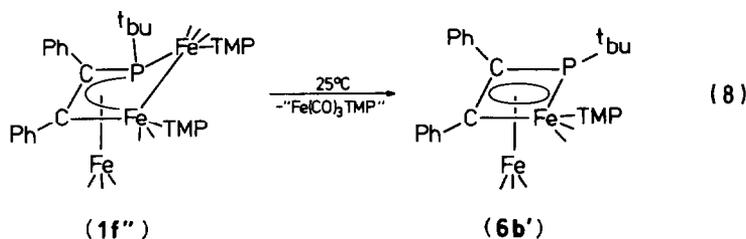
DATEN ZUR FESTKÖRPERSTRUKTUR VON **1f''** (Abstände in pm)^a [19]

P(1)–C(35)	176(2)	Fe(1)–Fe(3)	256.4(4)
C(35)–C(34)	136(3)	Fe(1)–P(2)	214.7(7)
C(34)–Fe(1)	203(2)	Fe(2)–P(3)	216.4(7)
Fe(2)–Fe(1)	289.9(5)	P(1)–C(7)	188(2)
Fe(2)–P(1)	224.2(6)	C(35)–C(42)	149(3)
P(1)–Fe(3)	222.9(6)	C(34)–C(36)	150(3)
C(35)–Fe(3)	214(2)	Fe(3)–C(32)	181(2)
C(34)–Fe(3)	206(2)	Fe(1)–C(32)	228(2)

^a Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

die Verbindungen **2''** aus **3'** durch eine "Tandem"-Verschiebung gebildet werden, so ist notwendig die $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ -Gruppe (Fe^* in Schema 6) in **2''** immer in der Ringebene. Die Umwandlung von **2** in **1** erfolgt dann notwendig durch Addition von TMP an die unsubstituierte $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe des fünfgliedrigen Rings. Damit befinden sich die beiden substituierten Eisenzentren notwendig im cyclopentadienanalogen η^4 -koordinierten Fünfringliganden und nicht an der Position des side-on-koordinierten Eisens. Dieses Ergebnis ist eine Stütze für den postulierten Tandem-Prozess.

Die Verbindung **1f''** ist in Lösung bei 25°C nicht über längere Zeit stabil (Gl. 8).



1f'' zersetzt sich unter Abspaltung von " $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{TMP})$ " und Bildung von **6b'**.

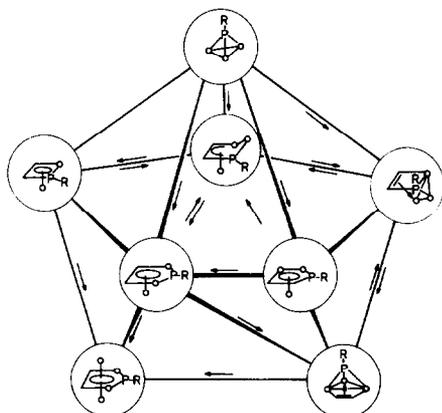


Fig. 2. Zusammenfassung der Gerüstumlagerungen im Graphen des Dreiecksdodekaeders.

Schlussfolgerung

Die in dieser Arbeit beschriebenen Gerüstumwandlungen sind in Fig. 2 im Graphen des für die Carboran-Chemie typischen Dreiecksdodekaeders übersichtlich zusammengestellt.

Während die Umlagerungsbereitschaft des untersuchten Systems sehr stark an die Chemie von Carboranen erinnert [20], gibt es für den von uns diskutierten "Tandem"-Mechanismus in der Carboran-Chemie unseres Wissens bisher kein Analogon.

Experimenteller Teil

Reaktionen ausgehend von 2 [21]

Umwandlung 2 → 3e

224 mg (0.3 mmol) **2** werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. **2** wandelt sich beim Stehenlassen dieser Lösung bei 25 °C innerhalb 48 h in **3** um. Der Fortgang der Reaktion lässt sich an der Farbe der Reaktionslösung (**2** braun, **3** rot) und anhand des IR-Spektrums [7] oder des ^{31}P -NMR-Spektrums erkennen [7]. Das Lösungsmittel wird bei -10 °C abgezogen; den Rückstand nimmt man in 0.2 ml Toluol auf und versetzt mit 10 ml n-Pentan. Kristallisation bei -80 °C ergibt in 48 h 160 mg (71%) kristallines **3**; Schmp. 120 °C (langs. Zers.).

Gef.: C, 52.15; H, 3.22. $\text{C}_{32}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_1$ (748.03) ber.: C, 51.38; H, 2.83%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2054vs, 2021s, 2015s, 1997s, 1988w, 1975w cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , rel. int. TMS, -21 °C): δ 2.33 (S, 3H); 2.50 (S, 3H), 2.52 (S, 3H); 6.76–7.30 (M, 12H) ppm. Die Rotation der Mesitylgruppe um die P-Aryl-Bindung ist bei -21 °C eingefroren (Me 2.50, Me' 2.52 ppm), die Koaleszenztemperatur liegt bei ca. +60 °C. Die angedeutete Koaleszenz konnte wegen Zersetzung der Probe nicht genau bestimmt werden. ^{31}P -NMR (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0 °C): δ 455.2 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] - ; [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-9$) 720(0.3), 692(6), 664(12), 636(4), 608(11), 580(19), 552(6), 524(65), 496(22); [$M^+ - 9\text{CO} - 2\text{H}$] 494(42).

Umwandlung 3e → 5a

Wenn die für die Umwandlung **2** → **3e** (s.o.) angesetzte Lösung bei 25 °C weitere 72 h belassen wird, entsteht unter Decarbonylierung **5a**. Aufarbeitung erfolgt wie für **3e** beschrieben (s.o.) durch Kristallisation. Ausbeute 200 mg (93%) **5a**; Schmp. 181 °C.

Gef.: C, 51.55; H, 3.35. $\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{O}_8\text{P}_1$ (720.02) ber.: C, 51.71; H, 2.94%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2069m, 2033vs, 2014s, 2008s, 1994w, 1986vw, 1962m cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25 °C): δ 2.46 (S, 3H); 2.88 (S, 6H); 7.15–7.34 (M, 12H) ppm. ^{31}P -NMR (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0 °C): δ 460.4 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 720(1); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-8$) 692(18), 664(12), 636(5), 608(24), 580(36), 552(12), 524(100), 496(40); [$M^+ - 8\text{CO} - 2\text{H}$] 494(87).

Carbonylierung von 2 zu 1e

150 mg (0.2 mmol) **2** werden in einem Schlenkrohr von 300 ml Fassungsvermögen bei 25 °C in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst. Man tauscht die über der Lösung stehende N_2 -Atmosphäre gegen CO aus und rührt 1 h bei 25 °C. Der Fortgang der Reaktion

ist am Farbumschlag von braun (**2**) nach rot (**1e**) zu erkennen. Längeres Rühren führt zur erhöhten Spaltung von **1e** zu **6a**. Aufarbeitung erfolgt durch Abziehen des Lösungsmittels bei -10°C und Umkristallisation des Rückstandes aus 10 ml n-Pentan bei -80°C . Ausbeute 140 mg (90%). Schmp. 125°C (Zers.).

Gef.: C, 52.50; H, 3.33. $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{O}_{10}\text{P}_1$ (776.04) ber.: C, 51.08; H, 2.73%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2087m, 2044vs, 2023vw, 2021vs, 2012s, 2007m, 1988m, 1976w, 1960vw, 1957vw cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, 20°C): δ 1.51 (S, 3H); 2.24 (S, 3H); 3.06 (S, 3H); 6.62–7.39 (M, 12H) ppm; selbst bei 70°C deutet sich keine Koaleszenz der α -ständigen Methylgruppen an. MS: Das Spektrum von **1e** ist mit dem von **3e** identisch.

Carbonylierung von **3d** zu **1d**

147 mg (0.2 mmol) **3d**, gelöst in 50 ml CH_2Cl_2 , werden in einem 100 ml-Autoklaven 12 h unter 15 bar CO gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von orange-rot nach karminrot. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel bis auf 1 ml abgezogen und mit 20 ml n-Pentan überschichtet. Bei -30°C fällt **1d** in Form roter Kristalle aus. Ausbeute 140 mg (87%); Schmp. 153°C (Zers.).

Gef.: C, 46.34; H, 2.06; Fe 21.03. $\text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{Fe}_3\text{O}_{11}\text{P}_1 \cdot 1/2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (806.46) ber.: C, 46.92; H, 2.25; Fe, 20.78%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2088m, 2048vs, 2042sh, 2028w, 2023vs, 2012s, 2009sh, 1989w, 1977w, 1966vw, 1955vw cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25°C): δ 3.76 (S, 3H); 6.63–7.37 (M, 14H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): δ -11.6 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 764(0.2); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-10$) 736(-), 708(0.1), 680(6), 652(6), 624(6), 596(8), 568(9), 540(11), 512(20), 484(22); [$M^+ - \text{Fe} - 9\text{CO}$] 456(7); [$M^+ - \text{Fe} - 10\text{CO}$] 428(16); [$(\text{C}_6\text{H}_5\text{C})_2^+$] 178(100).

Stufenweise Carbonylierung von **5a** zu **6a**

132 mg (0.2 mmol) **5a** werden in 30 ml Toluol gelöst. Durch die Lösung leitet man unter kräftigem Rühren einen Gasstrom von CO (60 Blasen/min). Den Fortgang der Reaktion kann man bei Übung am Farbwechsel erkennen (**5a**: leuchtend rot, **3e**: orange-rot, **1e**: leuchtend rot, **6a**: gelb). Den Beleg für die Intermediate der stufenweisen Carbonylierung entnimmt man dem IR-Spektrum [7]; die Identität von **1e** wurde durch Spektrenvergleich mit authentischem **1e** (s.u.) sichergestellt. Endprodukt der Reaktion ist nach 4 h bei 25°C **6a**. Die Aufarbeitung erfolgt durch Chromatographie (Kieselgel, 1×20 cm, n-Pentan, -20°C); hierzu wird zunächst das Solvens bei 20°C abgezogen; den Rückstand nimmt man in 15 ml n-Pentan auf und trägt diese Lösung auf die vorbereitete Säule auf. Elution mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 ergibt **6a** als gelbe Zone. Nach Umkristallisation aus n-Pentan bei -80°C erhält man kristallines gelbes **6a**. Ausbeute: 90 mg (82%); Schmp. 90°C (Zers.).

Gef.: C, 57.94; H, 3.67. $\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_1$ (608.05) ber.: C, 57.28; H, 3.48%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2071s, 2020s, 2015s, 1985m, 1970m, 1960w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, -20°C): δ 2.22 (S, 3H); 2.31 (S, 3H); 2.67 (S, 3H); 6.8–7.6 (M, 12H) ppm. Die Rotation der Mesitylgruppe um die P–Aryl-Bindung ist bei -20°C eingefroren; (Me 2.22, Me' 2.67 ppm) die Koaleszenztemperatur liegt bei $+31^{\circ}\text{C}$. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): δ 145.6 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 608(4); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-6$) 580(7), 552(4), 524(10), 496(25), 468(27), 440(100); [$M^+ - 6\text{CO} - 2\text{H}$] 438(31).

Reaktionen ausgehend von **1** [6]Decarbonylierung zu **3**

Die Verbindungen **1a–c** können thermisch unter Bildung von **3a–c** decarbonyliert werden. Für die Verbindungen **1a–c**, die eine CH-Funktion aufweisen, gelingt die Decarbonylierung zu **3a–c** nur in der Schmelze. Hierzu werden die Verbindungen **1a–c**, (jeweils 0.5 mmol) bei einer Temperatur von jeweils 20 °C über dem inkongruenten Schmelzpunkt (Schmp: **1a** 135, **1b** 124, **1c** 128 °C) solange erhitzt, bis eine klare tiefrote Schmelze entstanden ist. Nach Abkühlen nimmt man in 20 ml n-Pentan auf, filtriert über eine Schicht von 2 × 5 cm Silicagel, wobei man **3a–c** mit n-Pentan als rote Zone auswäscht. **3a** wird aus 10 ml n-Pentan bei –80 °C innerhalb 24 h kristallin erhalten. **3b** und **c** verbleiben nach Abziehen des Lösungsmittels als analysenreine gelbrote Öle.

3a: Ausbeute 235 mg (81%). Schmp. 76 °C.

Gef.: C, 37.48; H, 2.27. C₁₈H₉Fe₃O₁₀P₁ (583.78) ber.: C, 37.03; H, 1.55%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2081vw, 2052vs, 2034s, 2010s, 2004m, 1994w, 1970vw cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, rel. int. TMS, 25 °C): δ 3.87 (S, 3H); 6.96 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.7, $J(\text{HH})$ 8.7 Hz); 7.53 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 10.6, $J(\text{HH})$ 8.7 Hz); 9.02 (D, 2H, $J(\text{PH})$ 15.3 Hz) ppm. ³¹P-NMR (Toluol, rel. ext. 85% H₃PO₄, 0 °C): δ 466.2 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 584(5); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-9$) 556(14), 528(47), 500(3), 472(36), 444(42), 416(79), 388(94), 360(27), 332(100); [$M^+ - 9\text{CO} - \text{C}_2\text{H}_2$] 306(19); [$\text{Fe}_2\text{PAnC}_2\text{H}_2^+$] 276(36); [$\text{Fe}_3\text{PHC}_2^+$] 224 (82).

3b: Ausbeute: 295 mg (90%).

Gef.: C, 43.86; H, 2.02. C₂₄H₁₃Fe₃O₉P₁ (643.87) ber.: C, 43.68; H, 1.99%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2080vw, 2054vs, 2035s, 2012s, 2004m, 1993w, 1974vw cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, rel. int. TMS, 25 °C): δ 3.88 (S, 3H); 6.97 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.6, $J(\text{HH})$ 8.7 Hz); 7.07–7.39 (M, 5H); 7.52 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 10.5, $J(\text{HH})$ 8.7 Hz); 8.76 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 18.0 Hz) ppm. ³¹P-NMR (Toluol, rel. ext. 85% H₃PO₄, 0 °C): δ 460.9 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 660(2); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-9$) 632(17), 604(64), 576(41), 548(40), 520(57), 492(67), 464(73), 436(100), 408(92); [$\text{Fe}_3\text{PCCC}_6\text{H}_5^+$] 300(65).

3c: Ausbeute: 270 mg (85%).

Gef.: C, 41.46; H, 3.04. C₂₂H₁₇Fe₃O₁₀P₁ (639.88) ber.: C, 41.30; H, 2.68%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2078vw, 2048vs, 2030s, 2008s, 2001s, 1990m, 1966w cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, rel. int. TMS, 25 °C): δ 0.98 (T, 3H, $J(\text{HH})$ 7.1 Hz); 1.25–1.89 (M, 4H), 2.97 (M, 2H); 3.86 (S, 3H); 6.95 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.6, $J(\text{HH})$ 8.7 Hz); 7.50 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 10.3, $J(\text{HH})$ 8.7 Hz) ppm. ³¹P-NMR (Toluol, rel. ext. 85% H₃PO₄, 0 °C): δ 464.0 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] (-); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-9$) 612(3), 584(15), 556(6), 528(19), 500(32), 472(53), 444(81), 416(16), 388(46); [$M^+ - 9\text{CO} - 2\text{H}$] 386(40); [$M^+ - 9\text{CO} - 4\text{H}$] 384(20); [$\text{Fe}_3\text{PC}_6\text{H}_7^+$] 278(78); [$\text{Fe}_3\text{PC}_6\text{H}_5^+$] 276(100).

Die Verbindungen **1d, e** lassen sich in Lösung thermisch in die Komplexe **3d, e** umwandeln. 153 mg (0.2 mmol) **1d** werden in 30 ml CH₂Cl₂ gelöst. Man lässt 24 h bei 25 °C stehen. Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus n-Pentan gibt kristallines **3d**. Ausbeute: 140 mg (95%); Schmp. 130 °C (langs. Zers.). Gef.: C, 49.01; H, 1.77; P, 4.31; C₃₀H₁₇Fe₃O₁₀P₁ (735.98) ber.: C, 48.96; H, 2.33; P, 4.21%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2052vs, 2021s, 2013m, 1998m, 1987vw, 1958vw cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, rel. int. TMS, 25 °C): δ 3.87 (S, 3H), 6.77–7.12 (M, 12H), 7.51 (DD,

2H, J_1 10.6, J_2 8.7 Hz) ppm. ^{31}P -NMR (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0 °C): δ 447.7 ppm. MS m/e (I_r): siehe Lit. Zit. 7.

Zur Umwandlung von **1e** in **3e** löst man 78 mg (0.1 mmol) **1e** in 20 ml CH_2Cl_2 und kocht 24 h am Rückfluss. Der Fortgang der Reaktion lässt sich anhand der IR-Spektren verfolgen. Die IR-Analyse zeigt, dass die Bildung von **3e** unter diesen Bedingungen nach ca. 24 h ihr Maximum erreicht hat. Bei weiterem Kochen entsteht durch Decarbonylierung **5a** (siehe dort). Da **3e** leicht aus **2** zugänglich ist (s.o.), wurde auf die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches verzichtet.

Decarbonylierung von 1 zu 4

Abweichend von den Verbindungen **1a–1e** verhält sich **1f/1f** selbst kann nur durch $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Insertion in **6b** gewonnen werden (s.u.); es gelingt nicht **1f** zu isolieren. Sein Auftreten ist aber durch Vergleich seines IR-Spektrums mit dem von authentischen Verbindungen des Typs **1** ausser Zweifel: IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2087m, 2047vs, 2044sh, 2022vs, 2014s, 1992w, 1978w, 1965vw, 1956vw cm^{-1} . **1f** zersetzt sich unter Decarbonylierung rasch zu **4a**, das rein isoliert werden kann (s.u.).

Carbonylierende Spaltung von 1 zu 6

Bei der Carbonylierung von **5a** entstehen stufenweise zunächst **3e** und dann **1e** als spektroskopisch nachweisbare Intermediate. Bei der Carbonylierung von **5b** bilden sich stufenweise die Zwischenprodukte **4a** und **1f** (s.u.). Während **1e** aus der Carbonylierung von **2** (s.o.) rein erhalten werden kann, gelingt die Isolierung von **1f** mit einfachen Mitteln nicht: bei zu niedrigem CO-Partialdruck decarbonyliert **1f** zu **4a** (s.o.), bei zu hohem CO-Partialdruck reagiert es unter carbonylierender Spaltung zu **6b**. Lösungen, die **1e** oder **1f** enthalten, reagieren beim Durchleiten von CO unter Spaltung in **6a** bzw. **6b**. Die carbonylierende Spaltung von **1** zu **6** ist bisher experimentell erfolgreich für **1e, f** bei deren intermediärer Bildung aus **5a, b** untersucht worden. Die Verbindung **1d** lässt sich auch bei 10 bar CO (25 °C) nicht zu einem Produkt der Form **6** spalten.

Bildung und Umwandlung von 5

Die Bildung von **5a** aus **3e** und **5b** aus **4a** durch thermische Decarbonylierung ist beschrieben [7], ebenso die Darstellung von **5c** und **5d** [7].

Die Carbonylierung von **5a** und **5b** erfolgt stufenweise. Stabile isolierbare Endprodukte sind dabei die Verbindungen **6a, b**.

Umwandlung 5a → 6a. 144 mg (0.2 mmol) **5a** werden bei 25 °C in 30 ml Toluol gelöst. Durch die Lösung leitet man einen CO-Strom (60 Blasen/min). Wenn man alle 10 min Proben für die IR-spektroskopische Analyse entnimmt, kann man an der Veränderung des $\nu(\text{CO})$ -Spektrums abschätzen, dass die Bildung von **3e** aus **5a** nach 3 h ein Maximum erreicht hat; in einer Folgereaktion wird **3e** zu **1e** carbonyliert, das seine maximale Konzentration nach 4 h erreicht hat. **1e** wird in einer weiteren Folgereaktion carbonylierend zu **6a** gespalten, dessen Bildung nach 5 h beendet ist. Zur Aufarbeitung chromatographiert man (2×30 cm, Kieselgel, n-Pentan) bei –20 °C und eluiert **6a** als gelbe Zone mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 5/1; ein schwach gelber Vorlauf und Nachlauf der Zone wird verworfen. Kristallisation aus n-Pentan bei –80 °C ergibt gelbes kristallines **6a**. Ausbeute: 60 mg (49%), Schmp. 90 °C (Zers.). IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2071s, 2020s, 2015s, 1985m, 1970m, 1960w cm^{-1} .

Weitere Daten siehe oben.

Umwandlung 5b → 6b. Mit 132 mg (0.2 mmol) **5b** wird analog wie bei der Umwandlung von **5a** in **6a** verfahren. **5b** wandelt sich zunächst in **4a** um, das seine maximale Konzentration nach 20 min erreicht hat. Die Umwandlung **5** → **4** ist auch am Farbumschlag (**5** rot, **4** grün) nach braun zu erkennen. Die Carbonylierung von **4a** zu **1f** führt nach weiteren 40 min zu einer maximalen Konzentration von **1f**. Nach weiteren **3h** ist **1f** vollständig in **6b** umgewandelt. Die Aufarbeitung erfolgt nach Filtration über Kieselgel durch Umkristallisieren aus n-Pentan. Ausbeute 90 mg (82%); Schmp. 93 °C.

Gef.: C, 52.66; H, 3.87. $C_{24}H_{19}Fe_2O_6P_1$ (546.08) ber.: C, 52.79; H, 3.51%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2065s, 2025vs, 2024sh, 1998s, 1983s, 1978s, 1965w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25 °C): δ 1.39 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 19.0 Hz), 7.02–7.17 (M, 10H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0 °C): δ 129.7 ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 546(12); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-6$) 518(9), 490(14), 462(8), 434(52), 406(47), 378(15); [$M^+ - 5\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8$] 350(54); [$M^+ - 6\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8$] 322(100).

Aufbau von 1 und 4 aus 6

Aufbau von 1f → 4a aus 6b. 109 mg (0.2 mmol) **6b** werden in 30 ml Toluol gelöst und mit 500 mg (1.4 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt. Die Suspension wird bei 25 °C 6 h gerührt. Gelbes **6a** verwandelt sich dabei in rotes **1f**. Die Bildung von **1f** wird durch das charakteristische IR-Spektrum (s.o.) nachgewiesen. Eine Isolierung von **1f** wurde nicht versucht, da sich **1f** unter Decarbonylierung in **4a** umwandelt, das als stabiles Endprodukt unter diesen Bedingungen isoliert wird. Die Aufarbeitung erfolgt durch Filtration über Kieselgel (2 × 5 cm), man wäscht mit wenig n-Pentan nach. Abziehen des Lösungsmittels bei 20 °C hinterlässt einen grünen Rückstand, der in 20 ml n-Pentan aufgenommen wird. Es wird erneut über Kieselgel (2 × 5 cm) filtriert und auf 5 ml eingengt. Abkühlen auf –80 °C ergibt innerhalb 24 h kristallines **4a**. Ausbeute: 90 mg (66%), Schmp. 158 °C (Zers.).

Gef.: C, 47.65; H, 2.72; P, 4.52; $C_{27}H_{19}Fe_3O_9P_1$ (685.96) ber.: C, 47.28; H, 2.79; P, 4.52%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2068s, 2027vs, 2017s, 2002s, 1989w, 1971m, 1953vw cm^{-1} .

Die übrigen Daten stimmen mit denen von authentischem **4a** [7] überein.

Aufbau von 1g. Analog werden 100 mg (0.2 mmol) **6c** mit 500 mg (1.4 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt. Aufarbeitung der Reaktionsmischung (s.o.) und Kristallisation aus n-Pentan bei –30 °C ergibt innerhalb 24 h analysenreines **1g**. Ausbeute: 70 mg (52%), Schmp. > 250 °C (langs. Zers.).

Gef.: C, 41.01; H, 2.46. $C_{23}H_{17}Fe_3O_{11}P_1$ (667.90) ber.: C, 41.36; H, 2.57%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2087m, 2043vs, 2026m, 2019s, 1013e, 2006w, 1985m, 1974w, 1964w, 1958vw cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25 °C): δ 1.11 (S, 9H); 3.85 (S, 3H); 6.93 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.9, $J(\text{HH})$ 8.7 Hz); 7.63 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 11.1, $J(\text{HH})$ 8.7 Hz); 8.73 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 57.6 Hz) ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 668(5); [$M^+ - n\text{CO}$] ($n = 1-10$) 640(2), 612(10), 584(27), 556(12), 528(18), 500(67), 472(54), 444(80), 416(42), 388(100); [$M^+ - 9\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8$] 360(62); [$M^+ - 10\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8$] 332(70).

Addition von TMP an 3, 4 und 5

Reaktionen von 3d

221 mg (0.3 mmol) **3d** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 1 g (8 mmol) TMP versetzt. Rotes **3d** wandelt sich dabei bei 25 °C innerhalb von 1 h in rotbraunes **1d'**

um. Die flüchtigen Anteile werden bei -10°C abgezogen, der Rückstand wird in 20 ml n-Pentan aufgenommen und an Kieselgel (2×20 cm, n-Pentan) chromatographiert. Die Elutionsgeschwindigkeit wird, wegen der leichten Decarbonylierbarkeit von $1d'$, durch 0.6 bar N_2 -Überdruck erhöht. Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (1/1) wird $1d'$ als rotbraune Zone eluiert. Das Solvens wird bei -10°C abgezogen, wobei man das Schlenkrohr zum Erreichen einer höheren Verdampfungsgeschwindigkeit fortlaufend schwenkt. Nur bei raschem Arbeiten enthält der Rückstand hauptsächlich $1d'$, langsames Arbeiten führt ausschliesslich zu $3d'$. Lösungen des Rückstandes in n-Pentan zeigen neben dem IR-Spektrum von $3d'$ (s.u.) für diesen Verbindungstyp charakteristische $\nu(\text{CO})$ -IR-Absorptionen ($2074, 2023, 2005\text{ cm}^{-1}$). Beweiskräftig ist das ^{31}P -NMR-Spektrum von $3d'$ in Toluol (0°C): 1. Isomer -19.8 (D, $J(\text{PP})$ 18 Hz), 161.6 (D, $J(\text{PP})$ 18 Hz) ppm, 2. Isomer -0.8 (D, $J(\text{PP})$ 110 Hz), 162.8 ppm; die Isomere liegen im Verhältnis 5/1 vor. So hergestelltes $1d'$ ist stets mit seinem Decarbonylierungsprodukt, $3d'$, verunreinigt.

Wenn die chromatographische Aufarbeitung der Reaktionslösung aus $3d$ und TMP nicht rasch erfolgt und man die Eluate ($1d'$ läuft vor $3d'$) bei 25°C 2 h stehen lässt, enthalten beide Fraktionen nahezu ausschliesslich $3d'$. Vereinigung der Eluate, Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus 20 ml n-Pentan (-80°C) ergibt kristallines $3d'$, Ausbeute: 190 mg (76%), Schmp. $> 200^{\circ}\text{C}$ (langs. Zers.).

Gef.: C, 46.13; H, 3.33. $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{P}_2$ (832.04) ber.: C, 46.19; H, 3.15%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2061m, 2037w, 2023vs, 2002s, 1995sh, 1988vw, 1980m, 1968m, 1947vw cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25°C): δ 3.54 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 11.6 Hz); 3.85 (S, 3H); 6.8–7.0 (M, 12H); 7.50 (DD, 2H, J_1 8.7, J_2 9.7 Hz) ppm. ^{31}P -NMR (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): δ 169.2 (D); 432.8 (D) ppm; $J(\text{PP})$ 64 Hz. MS: wegen Zersetzung der Probe konnte kein Massenspektrum erhalten werden.

Reaktion von 4a

137 mg (0.2 mmol) $4a$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.25 g (2 mmol) TMP versetzt. Bei 25°C bildet sich innerhalb von 2 h $1f'$. Aufarbeitung durch Chromatographie ergibt mit n-Pentan CH_2Cl_2 2/1 eine schwärzliche Zone, die $1f'$ enthält. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus n-Pentan erhält man kristallines $1f'$. Ausbeute: 150 mg (93%), Schmp. 44°C . Gef.: C, 44.95; H, 3.84. $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{Fe}_3\text{O}_{12}\text{P}_2$ (810.03) ber.: C, 44.48; H, 3.48%. IR (n-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2073s, 2021s, 2002sh, 1999vs, 1973m, 1960m, 1948m, 1917w cm^{-1} . ^1H -NMR (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25°C): δ 0.94 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 16.9 Hz), 3.38 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 10.3 Hz), 6.81–7.63 (M, 10H) ppm. ^{31}P -NMR (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): δ 21.0 (D); 159.6 (D) ppm; $J(\text{PP})$ 20 Hz.

MS: Wegen Zersetzung der Probe gelang die Aufnahme eines Massenspektrums nicht.

Reaktion von 5b

197 mg (0.3 mmol) $5b$ werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit $1g$ (8 mmol) TMP versetzt. Bei 25°C beobachtet man einen Farbumschlag von rot nach schwarz. Aufarbeitung wie bei $1f'$ ergibt kristallines $1f''$. Ausbeute: 250 mg (92%), Schmp. $> 200^{\circ}\text{C}$ (langs. Zers.).

Gef.: C, 42.70; H, 4.21; Fe, 17.95; P, 9.90; $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{Fe}_3\text{O}_{14}\text{P}_3$ (906.11) ber.: C, 42.42; H, 4.12; Fe, 18.49; P, 10.26%. IR (Toluol): $\nu(\text{CO})$ 2044m, 2000vs, 1986s,

1977sh, 1965sh, 1927w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25°C): δ 2.09 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 18.0 Hz), 3.64 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 11.4 Hz), 7.09–7.31 (M, 10H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (Toluol, rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): in **1f''** liegt ein ABX-Spinsystem vor, das sich einer direkten Interpretation entzieht. Es werden deshalb die δ -Werte der einzelnen Signale in Hz angegeben: 1044, 1073, 1149, 1178, 5194, 5206, 5218, 5311, 5322 (1 ppm $\hat{=}$ 32.38 Hz).

MS: Ein Massenspektrum konnte wegen Zersetzung der Probe nicht erhalten werden.

Lässt man Lösungen von **1f''** (181 mg (0.2 mmol)) 48 h bei 25°C stehen, so bildet sich **6b'**, das durch Chromatographie wie bei **1f''** gereinigt und aus *n*-Pentan (-80°C) in Form orange-gelber Kristalle erhalten wird. Ausbeute: 90 mg (70%), Schmp. 155°C .

Gef.: C, 48.91; H, 4.50. $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Fe}_2\text{O}_8\text{P}_2$ (942.14) ber.: C, 48.63; H, 4.40%. IR (*n*-Pentan): $\nu(\text{CO})$ 2029s, 1986vs, 1963s, 1953m, 1939w cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , rel. int. TMS, 25°C): δ 1.36 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 18.0 Hz), 3.53 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 11.4 Hz), 6.89–7.15 (M, 10H) ppm. $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , rel. ext. 85% H_3PO_4 , 0°C): δ 131.1 (M); 182.5 (M) ppm. MS m/e (I_r): [M^+] 642(9), [$M^+ - \text{CO}$] 614(1), [$M^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - n\text{CO}$] ($n = 0-5$) 586(30), 585(27), 530(3), 502(15), 474(99), 446(100); [$\text{Fe}_2\text{PH}(\text{C}_{14}\text{H}_{10})^+$] 322(55).

Literatur

- 1 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 2 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucioneck, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91.
- 3 K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 1976.
- 4 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1099. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1119.
- 5 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C57.
- 6 K. Knoll, G. Huttner, Th. Fässler und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 255.
- 7 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 379.
- 8 G. Huttner, G. Mohr und A. Frank, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 682.
- 9 H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4426.
- 10 Übersicht: G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, im Druck, und dort zitierte Literatur.
- 11 Zum Einfluss der Substituenten auf das Isomerengleichgewicht siehe Lit. Zit. 7.
- 12 C. Jochims, K. Knoll und G. Huttner, in Vorbereitung.
- 13 K. Knoll, Th. Fässler und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 309.
- 14 S.B. Colbran, B.F.G. Johnson, J. Lewis und R.M. Sorrell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 525.
- 15 A.M. Arif, A.H. Cowley, N.C. Norman, A.G. Orpen und M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 1267.
- 16 G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl und L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 76; J. Schneider, M. Minelli und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 75.
- 17 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 237.
- 18 Siehe hierzu: H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 574 und dort zitierte Literatur.
- 19 **1f''**: $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{Fe}_2\text{O}_{14}\text{P}_3$, monoklin, a 2345(2), b 2334(2), c 1506.7(8) pm, β 104.04(5)°, V 7998×10^6 pm³, Raumgruppe $C2/c$, $Z = 8$; ω -Scan ($1.8 \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $1^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$), 3369 Intensitäten ($I \geq 2\sigma$); $R_1 = 0.074$; T 228 K; Strukturlösung: Direkte Methoden (SHELXTL). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52311, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

20 R.N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 26 (1983) 55.

21 Methoden und Geräte entsprechen den Angaben in Lit. Zit. 17, 6 und 7. Die Verbindungen **1a–c** und **1g** werden nach Lit. Zit. 6 dargestellt. Die Darstellung der Verbindungen **2**, **3d**, **3f** und **4a–c** erfolgt nach Lit. Zit. 7. Die Identifizierung der Verbindungen **1–5** erfolgte durch Vergleich der analytischen und physikalischen Daten mit denen jeweils authentischer Verbindungen (Lit. Zit. 6,7), für die Analytik der Verbindungen **6** konnte auf die Daten von Analogverbindungen des Typs **6** zurückgegriffen werden (Lit. Zit. 9). Sofern die spektroskopischen und analytischen Daten bereits publiziert sind, werden sie hier nicht nochmals angegeben.