

Reaktivität von μ_3 -Carbincarbonyltrieneisenclustern: CO-Substitution, Thermolyse zu μ_2 -Carbinkomplexen und Addition von Alkinen unter Bildung von η^6 -Ferracyclopentadienonliganden

D. Buchholz, G. Huttner *, W. Imhof, L. Zsolnai, D. Günauer

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

(Eingegangen den 22. Juni 1989)

Abstract

The carbyne cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PhC})(\mu_2\text{-}^i\text{BuPOEt})$ (**1**) upon thermolysis at 80°C yields the μ_2 -carbyne compound $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-PhC})(\mu_2\text{-}^i\text{BuPOEt})$ (**2**) with the loss of one $\text{Fe}(\text{CO})_3$ group.

Two-electron donor ligands L (L = $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) allow the replacement of one carbonyl group in **1** to give **3**.

Cluster **1** reacts with $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ to give compound **4a**, which contains an η^6 -1-tricarbonylferracyclopentadien-2-one ligand, which in turn is facially coordinated to a $(\mu_2\text{-}^i\text{BuPOEt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ entity. The same framework-geometry is observed for **4b** and **4c**, which are the result of the reaction of **1** with $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$. The diastereomers **4b** and **4c** differ in the sequence in which the alkyne and carbyne carbon atoms are linked in the ferracyclopentadienone ring.

All compounds have been characterised by the usual spectroscopic and analytical methods as well as by X-ray diffraction studies.

Zusammenfassung

Der Carbincluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PhC})(\mu_2\text{-}^i\text{BuPOEt})$ (**1**) wird bei 80°C zum μ_2 -Komplex $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-PhC})(\mu_2\text{-}^i\text{BuPOEt})$ (**2**) unter Abspaltung einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe thermolysiert. Mit Zweielektronendonoriganden L (L = $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$) wird die Substitution einer Carbonylgruppe in **1** unter Bildung der Verbindung **3** beobachtet.

Mit $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ reagiert **1** zum Komplex **4a**, der einen η^6 -1-Tricarbonylferracyclopentadien-2-onliganden enthält, welcher an eine $(\mu_2\text{-}^i\text{BuPOEt})\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ -

* Korrespondenz author.

Einheit facial koordiniert ist. Die selbe Gerüstgeometrie wird für **4b, c** beobachtet, welche aus **1** und $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ entstehen. Die Diastereomeren **4b, c** unterscheiden sich in der Abfolge, in der die Alkin- und Carbinkohlenstoffatome in den Ferracyclopentadienonring eingebaut werden.

Alle Verbindungen sind durch die üblichen spektroskopischen und analytischen Methoden, sowie durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

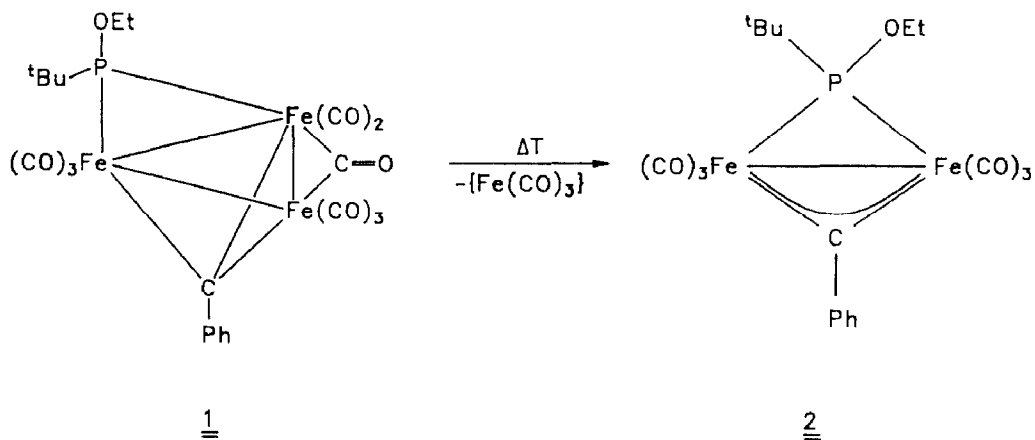
Einführung

Aus den Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-RP})$ lassen sich unter den Bedingungen der "Fischer'schen" Carbensynthese carbenfunktionalisierte dreikernige Komplexe erhalten, die sich unter Wanderung der zunächst carbenständigen Alkoxygruppe an den Brückenphosphor in μ_3 -Carbinkomplexe vom Typ **1** umlagern [1]. Wir berichten hier über Untersuchungen zur Reaktivität des Carbinclusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PhC})(\mu_2\text{-}^t\text{BuPOEt})$ (**1**).

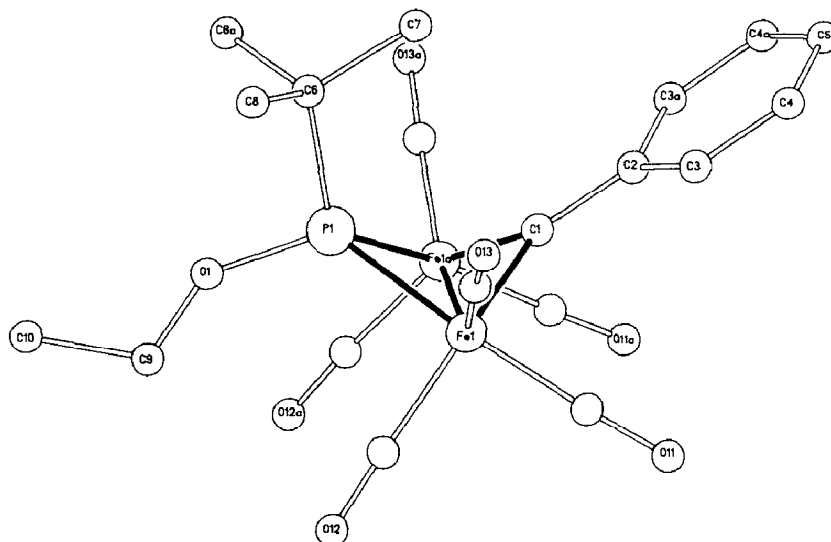
Thermolyse von **1**

Aus **1** läßt sich thermisch eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe abspalten: Innerhalb von 3 h wandelt sich **1** bei 80°C in guten Ausbeuten (61%) in **2** um.

2 enthält einen μ_2 -Phenylcarbinliganden. Von der breiten Gruppe von Verbindungen dieser Art, welche Stone et al. durch Reaktion von "Fischer"-Carbinkomplexen mit metallorganischen Substraten erhalten haben [2], unterscheidet sich **2** dadurch, daß der Carbinligand zwei identische metallorganische Bausteine überbrückt. Dementsprechend sind die beiden $\text{Fe}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Abstände in **2** gleich lang; das Molekül besitzt kristallographische Spiegelsymmetrie (Fig. 1, Tab. 1) [3*]. Das Kohlenstoffatom der OCH_2 -Gruppe C(9) (Fig. 1) ist bezüglich dieser Spiegelebene fehlgeordnet. **2** ist ein spezielles Beispiel einer breiten Gruppe von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Derivaten mit



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

Fig. 1. Struktur von **2** [3].

“Butterfly”-Geometrie [4]; der Hexacarbonyldiisen-Baustein weist die für solche Verbindungen übliche “Sägebock”-Struktur auf [5]. Die für diese Strukturfamilie charakteristischen Strukturparameter [6] finden sich auch in der Geometrie von **2** wieder. Das Kohlenstoffatom C(1) des Brückencarbinliganden liegt mit seinen drei Nachbaratomen in einer Ebene. Die Rotationsstellung des Phenylsubstituenten zu dieser Ebene erlaubt die Konjugation des metallorganischen π -Systems $\text{Fe}(1)\equiv\text{C}(1)\equiv\text{Fe}(1a)$ mit dem Aromaten. Der Abstand $\text{C}(1)\text{--}\text{C}(2)$ ist mit 141(1) pm entsprechend kurz. Diese Konjugation mit dem Phenylsubstituenten findet ihren Ausdruck auch im Abstandsmuster des aromatischen Rings (Tab. 1).

Tabelle 1

Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von **2** (In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle)

$\text{Fe}(1)\text{--}\text{Fe}(1a)$	258.2(1)
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{P}(1)$	220.2(2)
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{C}(1)$	185.7(5)
$\text{C}(2)\text{--}\text{C}(1)$	141(1)
$\text{P}(1)\text{--}\text{O}(1)$	161.6(7)
$\text{P}(1)\text{--}\text{C}(6)$	186.4(9)
$\text{C}(2)\text{--}\text{C}(3)$	142.2(7)
$\text{C}(3)\text{--}\text{C}(4)$	137.9(8)
$\text{C}(4)\text{--}\text{C}(5)$	141.3(8)
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{P}(1)\text{--}\text{Fe}(1a)$	71.8(1)
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{C}(1)\text{--}\text{Fe}(1a)$	88.0(3)
$\text{P}(1)\text{--}\text{Fe}(1)\text{--}\text{Fe}(1a)\text{--}\text{C}(1)$	–109.6
$\text{Fe}(1)\text{--}\text{C}(1)\text{--}\text{C}(2)\text{--}\text{C}(3)$	–6.7
A–B ^a	4.4
B–C ^b	70.4

^a Winkel zwischen der Ebene des Phenylrings (A) und der des Dreiecks $\text{Fe}(1)\text{--}\text{C}(1)\text{--}\text{Fe}(1a)$ (B).

^b Faltungswinkel zwischen der Ebene B und C [$\text{Fe}(1)\text{--}\text{P}(1)\text{--}\text{Fe}(1a)$].

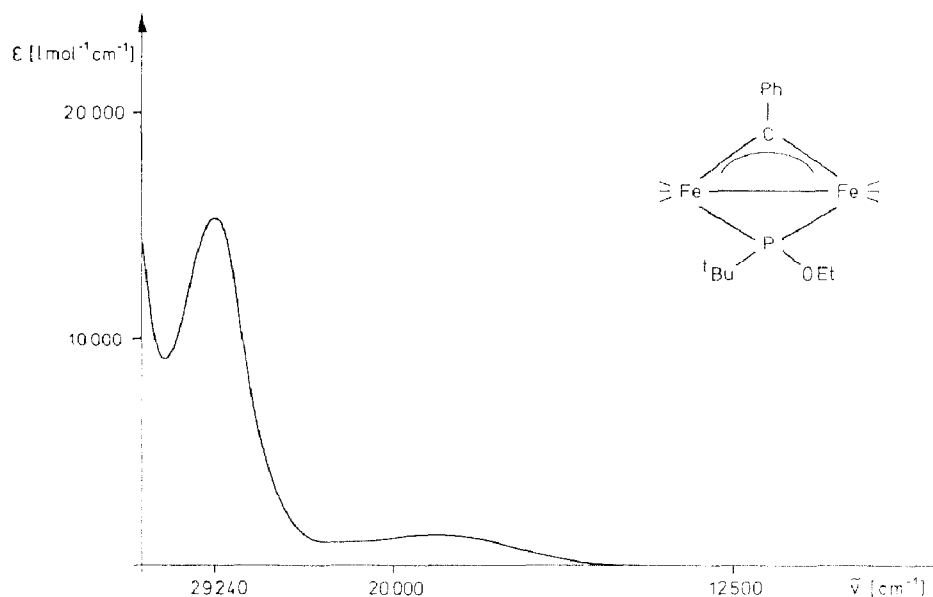


Fig. 2. UV-VIS-Spektrum der Verbindung **2**.

Der PhC-Rest wirkt in **2** als Dreielektronendonorigand. Dieser Aussage liegt, innerhalb der üblichen Schemata, keine Willkür zugrunde, da in allen Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-X})(\mu_2\text{-Y})$ mit "Butterfly"- bzw. "Sägebock"-Geometrie X und Y immer Dreielektronenliganden sind. Das trigonal-planar koordinierte Carbinkohlenstoffatom in **2** hat daher ein zunächst leeres *p*-Valenzorbital; dieses wird in ganz ähnlicher Weise durch Rückbindung aus gefüllten Metall-*d*-Orbitalen abgesättigt, wie das für die "Iniden"-Komplexe $\text{L}_n\text{M}\equiv\text{X}(\text{R})\equiv\text{ML}_n$ ($\text{ML}_n = 16$ -Elektronenfragment; X = P, As, Sb, Bi, S⁺, Se⁺, Pb⁻) [7] formuliert worden ist. Im Rahmen dieses Modells ist das System $\text{Fe}\equiv\text{C}(\text{Ph})\equiv\text{Fe}$ als Dreizentren- 4π -System aufzufassen, für das sich im UV/VIS-Spektrum eine intensive, langwellige $\pi\text{-}\pi^*$ -Absorptionsbande finden lassen sollte [8]. Im UV/VIS-Spektrum von **2** findet man bei 29240 cm^{-1} eine intensive Absorption (Fig. 2), die nach ihrer Intensität auf einen Übergang dieser Art schließen läßt.

Der Vergleich des Spektrums von **2** (Fig. 2) mit den UV/VIS-Spektren anderer Verbindungen vom Typ $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-X})(\mu_2\text{-Y})$ [6] läßt diese Deutung immerhin als möglich erscheinen. Für eine gesicherte Aussage fehlt ausreichendes Vergleichsmaterial.

Eine Stütze für die gegebene Deutung der Bindungsverhältnisse bietet die Lage der ^{13}C -Resonanz des Carbinkohlenstoffs in **2**, dessen Signal bei 448.9 ppm (Tab. 2) gefunden wird. Das Signal ist damit wesentlich stärker paramagnetisch verschoben als diejenigen terminaler Carbinliganden [8] und auch stärker als die Resonanz der meisten brückenständigen Carbinliganden [9]. In der Chemie der mit dem Carbineteil von **2** verwandten (s.o.) "Iniden"-Komplexe hatte gezeigt werden können, daß die für Phosphinidenkomplexe charakteristische, stark paramagnetische Verschiebung der ^{31}P -NMR-Signale durch Beimischung angeregter Elektronenkonfigurationen in den elektronischen Grundzustand zu erklären ist [10]: Dem Dreizentren- 4π -System $\text{M}\equiv\text{P}(\text{R})\equiv\text{M}$ in diesem π -System entspricht das Dreizentren- 4π -System in **2**. Wenn die im UV/VIS-Spektrum von **2** auftretende, intensive Absorption auf einen

$\pi-\pi^*$ -Übergang in diesem System zurückzuführen ist, so belegt ihre langwellige Lage die relativ schwache Fe \equiv C- π -Wechselwirkung; energetisch niedrig liegende, angeregte Konfigurationen, an denen das p -Orbital des Carbin Kohlenstoffs beteiligt

Tabelle 2

Spektroskopische Daten der neu synthetisierten Verbindungen (IR-Daten in cm^{-1} ; NMR-Daten in ppm; J in Hz)

Verb.	$\nu(\text{CO})\text{-IR}^a$	$^1\text{H-NMR}$	$^3\text{P-NMR}$	$^{13}\text{C-NMR}$	
2	2055s, 2016vs,	0.79(D,9H)	$^3J(\text{PH})$ 17.5	251.3(S) ^b	16.6(D), 27.8(S), 46.9(D), 68.0(D),
	1995s, 1968vs,	1.55(T,3H)	$^3J(\text{HH})$ 6.9		129.0(S), 133.7(S), 134.2(S), 153.6(S)
	1960m, 1946w,	4.57(Qu,2H)	$^3J(\text{HH})$ 6.9		212.5(S), 448.9(D)
	1923w	7.60–7.80(M,3H) 8.00–8.10(M,2H)			
3a	2048m, 2012s,	1.02(T) ^b	$^3J(\text{HH})$ 6.9	162.8(S) ^b	15.2(D), 15.7(D), 27.3(S), 48.9(D),
	1993vs, 1963s,	1.37(T)	$^3J(\text{HH})$ 6.9	163.6(S)	51.1(D), 53.5(D), 65.5(D), 66.2(D),
	1786w, 1773w	1.19(D)	$^3J(\text{PH})$ 17.2	398.0(S)	126.4(S), 126.7(S), 127.2(S), 127.3(S),
		1.46(D)	$^3J(\text{PH})$ 16.9	419.9(S)	129.7(S), 129.9(S), 159.1(S), 159.6(S),
		3.33(Q)	$^3J(\text{HH})$ 6.9		219.6(S), 220.2(S), 267.5(D), 276.1(D)
		4.07(D)	$^3J(\text{HH})$ 6.9		
		3.84(D)	$^3J(\text{PH})$ 11.1		
		3.85(D)	$^3J(\text{PH})$ 11.2		
	7.00–7.50(M,5H)				
3b	2040w, 2010m,	0.99(T)	$^3J(\text{HH})$ 7.0	148.3(S)	15.2(D), 15.7(D), 23.7(D), 24.0(D),
	1987m, 1982sh,	1.34(T)	$^3J(\text{HH})$ 7.0	149.4(S)	27.3(S), 48.8(D), 50.7(D), 65.4(D),
	1770w	1.15(D)	$^3J(\text{PH})$ 17.2	390.4(S)	66.4(D), 71.4(D), 126.1(S), 126.3(S),
		1.43(D)	$^3J(\text{PH})$ 16.8	412.4(S)	127.1(S), 127.2(S), 129.7(S), 129.8(S),
		1.33(D,18H)	$^4J(\text{PH})$ 6.1		159.5(S), 160.0(S), 219.8(S), 220.5(S),
		3.25(Q)	$^3J(\text{HH})$ 7.0		268.3(D), 278.8(D)
		4.03(Q)	$^3J(\text{HH})$ 7.0		
	4.55–4.75(M,3H) 7.03–7.50(M,5H)				
4a	2054s, 2010s,	0.55(T,3H)	$^3J(\text{HH})$ 7.0	423.1(S)	15.8(S), 22.6(S), 53.3(D), 72.3(D),
	1999s, 1993m,	1.37(D,9H)	$^3J(\text{PH})$ 16.2		97.7(S), 126.3(S), 127.3(S), 127.6(S),
	1968w, 1949w	3.00–3.20(M,1H)			128.2(S), 131.2(S), 133.5(S), 134.1(S)
		3.60–3.80(M,1H) 6.75–7.40(M,15H)			149.0(S), 183.5(S), 203.3(S), 205.3(S) 209.4(S), 210.1(S), 214.5(S), 215.2(S) 217.2(S)
4b	2050s, 2006vs,	0.66(T,3H)	$^3J(\text{HH})$ 7.0	423.0(S)	
	1995vs, 1985m	1.32(D,9H)	$^3J(\text{PH})$ 16.1		
	1961w, 1949w	2.16(D,3H)	$^4J(\text{PH})$ 1.5		
		2.74(D,3H)	$^4J(\text{PH})$ 2.4		
		2.85–3.10(M,1H)			
		3.50–3.70(M,1H) 7.20–7.45(M,5H)			
4c	2054s, 2009s,	1.37(D,9H)	$^3J(\text{PH})$ 16.1	426.5(S)	12.1(S), 16.0(S), 16.4(S), 28.7(S),
	1997vs, 1989s,	1.38(T,3H)	$^3J(\text{HH})$ 7.2		52.4(D), 71.8(D), 90.0(S), 121.2(S),
	1965w, 1949sh,	1.56(S,3H)			127.1(S), 128.0(S), 128.9(S), 130.7(S)
	1945w	2.04(D,3H)	$^3J(\text{PH})$ 1.6		147.7(S), 185.4(S), 201.5(S), 205.6(S)
		4.10–4.50(M,2H) 7.20–7.45(M,5H)			209.5(S), 210.5(S), 213.7(S), 214.3(S), 214.9(S), 217.1(S)

^a In n -Pentan. ^b In Aceton- d_6 . Die NMR-Spektren wurden – wenn nicht besonders gekennzeichnet – in CDCl_3 gemessen.

ist, sind dann die notwendige Folge, und die für Phosphinidenkomplexe ausgearbeitete Deutung [10] kann auf den Carbinkomplex **2** übertragen werden. Von den vielen bekannten Verbindungen mit Brückencarbinliganden fehlen bislang ausnahmslos Angaben zu den UV/VIS-Spektren, sodaß trotz ausreichendem ^{13}C -NMR-spektroskopischen Materials [9] die hier skizzierte Hypothese nicht geprüft werden kann. Die hier nicht im einzelnen diskutierten spektroskopischen Daten von **2** entsprechen den Erwartungen; ihre Werte sind in Tabelle 2 und im experimentellen Teil angegeben.

Die Daten zeigen insgesamt, daß für **2** NMR-spektroskopisch nur eine Form beobachtet wird. Anzeichen für die Bildung von Isomeren, wie sie durch Stellungswechsel der phosphorständigen Substituenten entstehen könnten, werden nicht gefunden. Dies heißt, daß **2** entweder statisch, allein in der durch die Röntgenstrukturanalyse belegten Form vorkommt, oder daß **2** einem schon bei 20°C raschen "Butterfly"-Isomerisierungsprozess unterliegt, der die Signale beider Isomere mittelt. Wegen des sterischen Anspruchs der $^1\text{Butyl}$ gruppe und wegen der höheren Temperatur, die für solche Isomerisierungsprozesse in der Regel notwendig ist, ist diese zweite Alternative weniger wahrscheinlich. Struktur und Eigenschaften von **2** sind unter einem weiteren Aspekt interessant: **2** entsteht aus **1** durch Abspaltung einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe, das heißt **1** läßt sich als ein Derivat von **2** auffassen, in welchem das 4π -System $\text{Fe}\equiv\text{C}(\text{R})\equiv\text{Fe}$ von **2** als Ligand für eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe wirkt. Das Verbindungspaar **1**, **2** ist damit ein weiteres Beispiel für die Nützlichkeit einer Analyse von Clustern im Hinblick auf die metallorganischen π -Systeme, aus denen man sie sich aufgebaut denken kann [11].

Carbonylsubstitution an **1**

Lösungen von **1** setzen sich mit äquimolaren Mengen von Zweielektronendonoren wie Phosphinen oder Phosphiten bei 20°C zu den Monosubstitutionsprodukten **3** um.

Für die Phosphite $\text{P}(\text{OMe})_3$ und $\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ wurde diese Synthese ausgearbeitet (**3a**, **b**). Die Verbindungen **3a**, **b** entstehen bei vorsichtiger Reaktionsführung in guten Ausbeuten.

An **3b** konnte der Substitutionstyp durch eine Röntgenstrukturanalyse [12*] belegt werden. Die Gerüststruktur von **3b** entspricht der der Stammverbindung **1** [1].

Auch die Orientierung der Carbonylgruppen im Clustergerüst ist von der für **1** gefundenen [1] kaum verschieden. Insbesondere tritt auch hier eine Brückencarbonylgruppe zwischen einem der phosphidverbrückten Eisenzentren und der facial an das $\text{Fe}\equiv\text{C}(\text{R})\equiv\text{Fe}$ - π -System koordinierten $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ -Einheit auf. Der Phosphitligand **L** in **3b** besetzt eine Position, die in der Stammverbindung von einer CO-Gruppe eingenommen wird. Von den drei auch in der Stammverbindung nicht symmetrisch äquivalenten Carbonylgruppen an diesem Eisen ist in **3b** diejenige durch den Phosphitliganden **L** ersetzt, welche in eine – bezogen auf den Fe_3 -Ring – dem μ_3 -Carbinrest abgewandte Richtung weist.

In Lösung liegt **3b** in zwei Isomeren Formen vor: Sowohl für die $^1\text{Butyl}$ gruppe als auch für die Ethoxygruppe am Brückenphosphidliganden werden im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils zwei deutlich getrennte Signalgruppen beobachtet. Auch für **3a** findet man die jeweiligen Signalgruppen doppelt (Tab. 2). Die Verdopplung

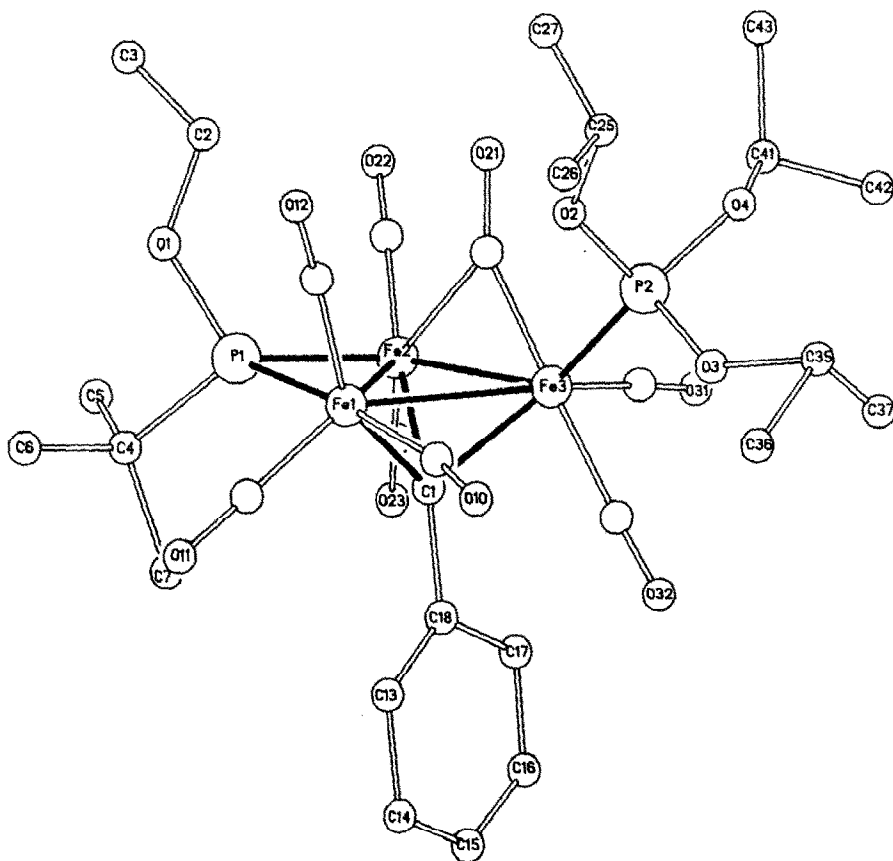
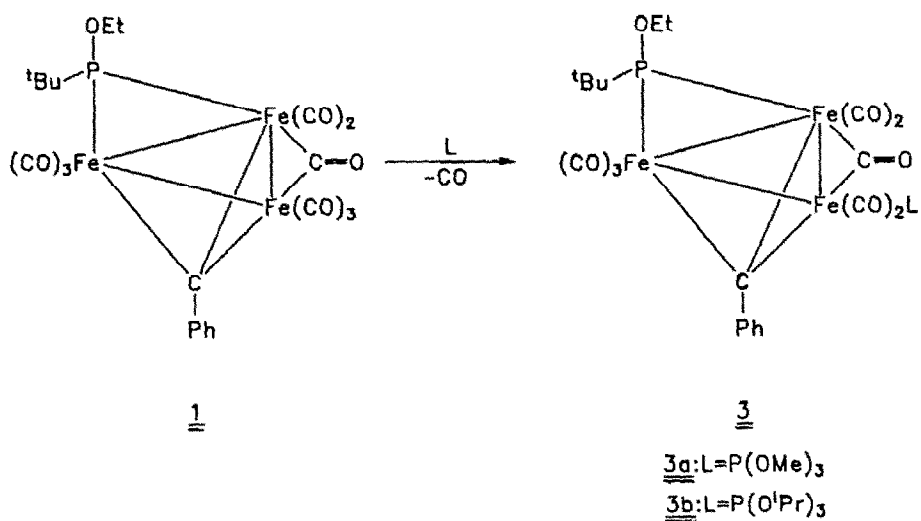


Fig. 3. Strukturmodell der Verbindung **3b** im Festkörper [12*].

der Signale wird auf eine Isomerie zurückgeführt, bei der die Positionen der ¹Butylgruppe und der Ethoxygruppe am Brückenphosphor vertauscht sind. Diese Deutung erfährt dadurch eine Stütze, daß auch die Stammverbindung **1** und ihre Analoga in zwei isomeren Formen vorliegen [1]; im übrigen ist diese Art von Isomerie für unsymmetrisch substituierte Phosphidliganden allgemein gut belegt [6 und dort zit. Lit.].

Für beide Verbindungen **3** liegen die beiden Isomeren annähernd im Mengenverhältnis 1/1 vor, sodaß eine eindeutige Zuordnung der den einzelnen Isomeren zugehörigen NMR-Signalen unter den angewandten Bedingungen nicht möglich ist. Wie erwartet beobachtet man auch im ³¹P-NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für den brückenständigen Phosphor. Ebenso findet man zwei ¹³C-Signale für den Carbinkohlenstoff (Tab. 2). Die Signalintensitäten verhalten sich dabei jeweils wie etwa 1/1. Die Carbonylgruppen in **3** tauschen bei 20 °C offenbar ähnlich rasch aus wie in der Stammverbindung vom Typ **1** [1]. Obwohl auch bei der Stammverbindung **1** zwei Isomere (Vertauschung der Substituenten am Brückenphosphor) in einem Gemisch vorliegen, beobachtet man dort für die rasch austauschenden Carbonylgruppen nur ein ¹³C_{CO}-Signal. In den Verbindungen **3** dagegen findet man für die Carbonylgruppen zwei einander überlappende Signale. Durch den Phosphit-substituenten in **3** wird offenbar der Unterschied in der zeitlich gemittelten chemischen Umgebung der Carbonylgruppen für die beiden Isomeren stärker hervorgehoben. Für die Phosphitliganden in **3** beobachtet man im ³¹P-NMR-Spektrum jeweils zwei Signale; dies läßt zwei Deutungen zu:

- (a) Die Phosphitliganden besetzen die in der Festkörperstruktur von **3** gefundene Stelle; die zwei beobachteten Signale entsprechen den beiden aus der unsymmetrischen Substitution des Brückenphosphors resultierenden Isomeren von **3** (s.o.).
- (b) Die Phosphitsubstituenten tauschen über mehrere Plätze rasch aus; die beobachteten Signale entsprechen dann der zeitlich gemittelten Resonanz der beiden Isomeren.

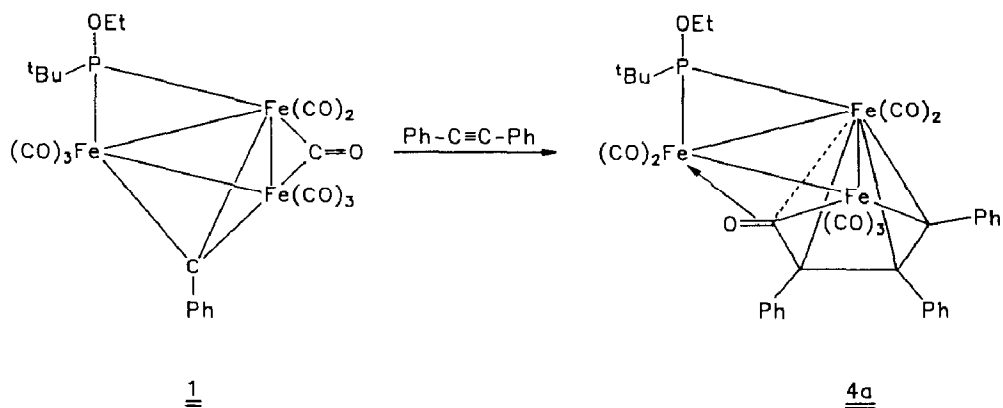
Die sterischen Verhältnisse in den Verbindungen **3** lassen die Alternative (a) als die wahrscheinlichere erscheinen.

Die IR-Spektren von **3** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich ein Absorptionsmuster, das dem der Verbindungen **1** ähnlich ist. Charakteristisch ist die gegenüber **1** beobachtete, langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden, welche durch den Donorsubstituenten P(OR)₃ verursacht wird. Die Halbwertsbreite der $\nu(\text{CO})$ -Banden von **3** ist gegenüber derjenigen der entsprechenden Banden in **1** deutlich vergrößert: Die Einführung des P(OR)₃-Liganden in **3** macht die Stellungsisomerie an der Phosphidbrücke für die CO-Gruppen offenbar deutlicher spürbar (vgl. NMR-Daten).

Reaktion von **1** mit Alkinen

1 reagiert mit Diphenylacetylen schon bei 30 °C innerhalb weniger Stunden in guten Ausbeuten zum 1-Ferracyclopentadien-2-on-Komplex **4a**.

Die Identität von **4a** stützt sich zunächst auf die spektroskopisch-analytischen Daten. Im Massenspektrum beobachtet man den Molpeak M^+ sowie die durch sukzessive Decarbonylierung von M^+ entstandenen Fragmente (experimenteller Teil). Im ³¹P-NMR-Spektrum beobachtet man ein Signal bei 423.1 ppm (Tab. 2), das im Vergleich mit den entsprechenden Signalen von **1** [1] und **3** dem Phosphor des ¹BuPOEt-Brückenliganden zuzuordnen ist. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man



für die phosphorständigen Gruppen jeweils nur ein ihnen entsprechendes Signalmuster; die Methylenprotonen der OEt-Gruppe sind chemisch verschieden (Tab. 2). Dies deutet darauf hin, daß das Gerüst der Verbindung **4a** chiral ist und schließt eine spiegelsymmetrische Struktur aus. Die Anwesenheit von drei Phenylgruppen in **4a** wird durch die Integralverhältnisse im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nahegelegt. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die phosphorständigen Substituenten durch die entsprechenden Signale ausgewiesen (^tBu : ca. 29 und 53 ppm; OEt: ca. 16 und 72 ppm; s. Tab. 2). Zwischen 126 und 149 ppm beobachtet man einander teilweise überlagernde Signale der Phenylgruppen (Tab. 2). Signale bei 98 und 184 ppm sowie zwischen 200 und 220 ppm müssen ihrer Intensität nach Kohlenstoffen zugewiesen werden, die keinen Wasserstoffsubstituenten tragen (C_{ipso} und Carbonylgruppen). Die Signale bei tiefstem Feld sind sicher den Carbonylgruppen zuzuordnen; ihre relativ kleine Linienbreite zeigt, daß bei 20°C keine dynamischen Phänomene auftreten. Die sechs- $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (Tab. 2) deuten eine relativ niedrige Symmetrie des Komplexes an. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorption der koordinativ beanspruchten Acyl-CO-Gruppe des Ferracyclobutadienonrings sollte stark langwellig verschoben sein; aufgrund fehlender Vergleichsdaten war eine Zuordnung im IR-Spektrum von **4a** nicht möglich.

Der Bau von **4a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt (Fig. 4, Tab. 3) [3*].

Demnach ist der für **4** charakteristische metallorganische π -Ligand ein Ferracyclopentadienon, das an eine $\text{Fe}_2(\text{CO})_4-\mu\text{-(}^t\text{BuPOEt)}$ -Einheit koordiniert ist (Fig. 4). Eine der $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Gruppen dieser Einheit ist mit den vier Zentren des Ferracyclopentadienteils des metallorganischen Liganden verbunden, der zweite $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Baustein, der mit den anderen beiden Eisenzentren über zwei Metall-Metall-Bindungen koordiniert ist, tritt zusätzlich mit der ringständigen CO-Gruppe in π -Wechselwirkung. Das Ferracyclopentadienonsystem ist eben gebaut (Tab. 3); auch die an den Ring gebundenen Atome der Substituenten liegen sehr gut in der durch das Ferracyclopentadienon aufgespannten Ebene. Das Carbonylkohlenstoffatom C(4) des Liganden steht, allein aufgrund des geometrischen Zwangs, mit beiden side-on koordinierten Eisenzentren in Wechselwirkung. Der Abstand zu Fe(1) ist dabei signifikant kürzer als der Kontakt zu Fe(2) (Tab. 3). Damit erscheint der Carbonylkohlenstoff C(4) fünffach koordiniert. Der C-O-Abstand der zusätzlich

side-on koordinierten CO-Gruppe [C(4), O(4)] ist gegenüber einer reinen Doppelbindung stark aufgeweitet (Tab. 3). Innerhalb des fünfgliedrigen Rings sind die Bindungsabstände ausgeglichen.

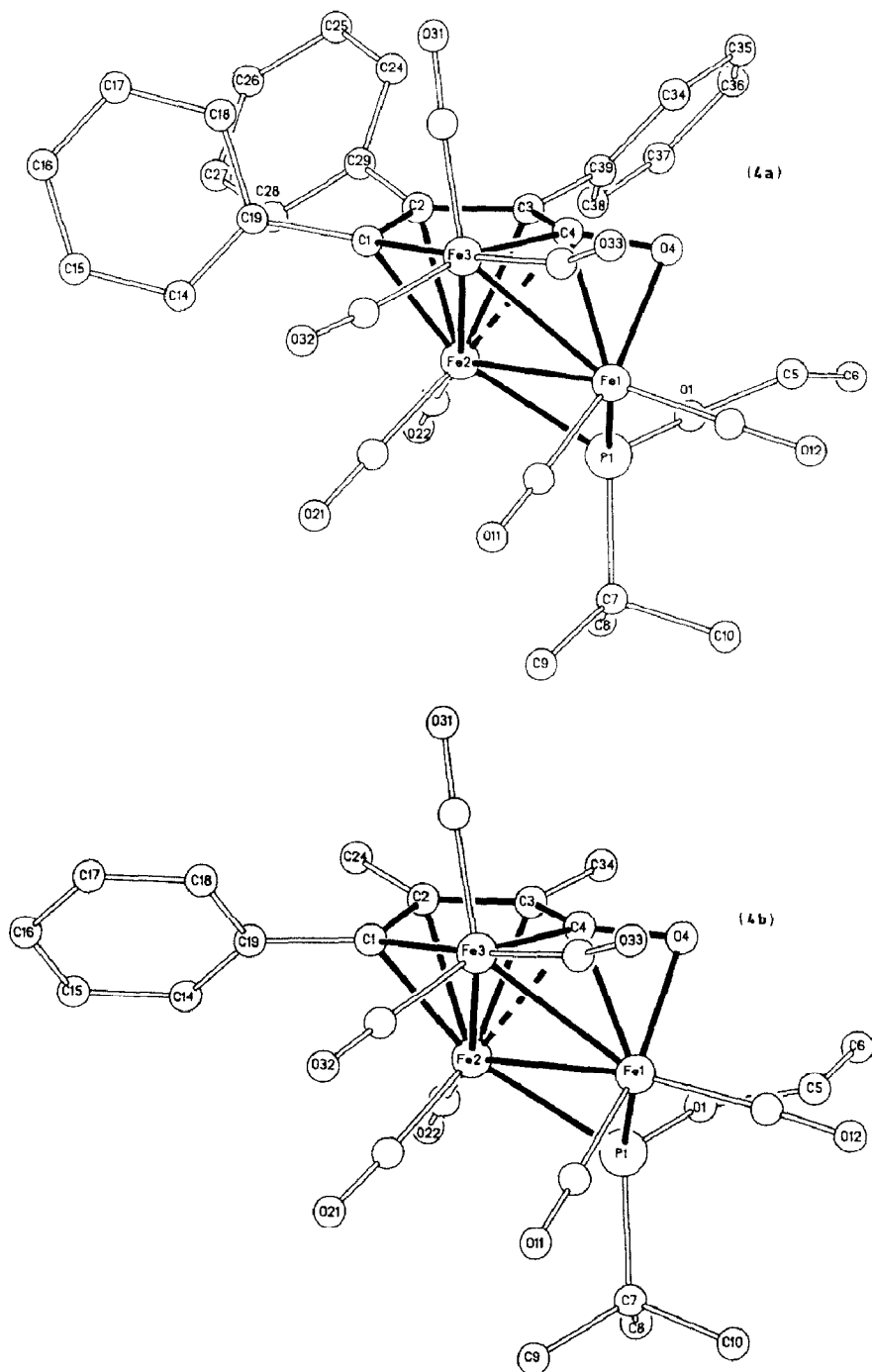


Fig. 4. Strukturen der Verbindungen 4 [3*].

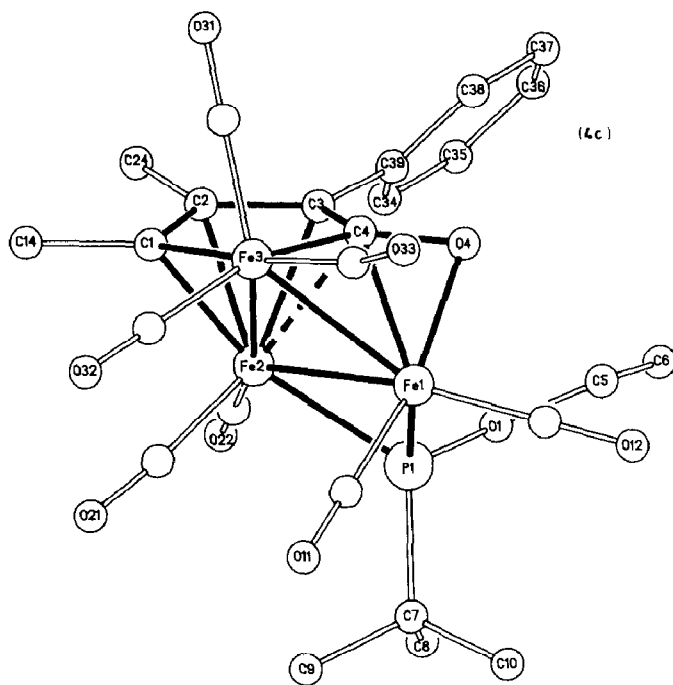
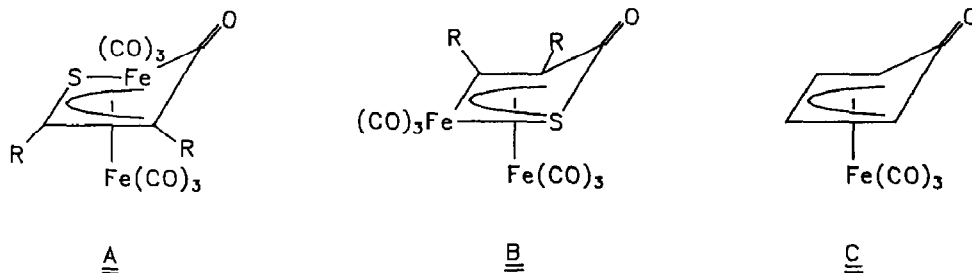


Fig. 4. (Fortsetzung).

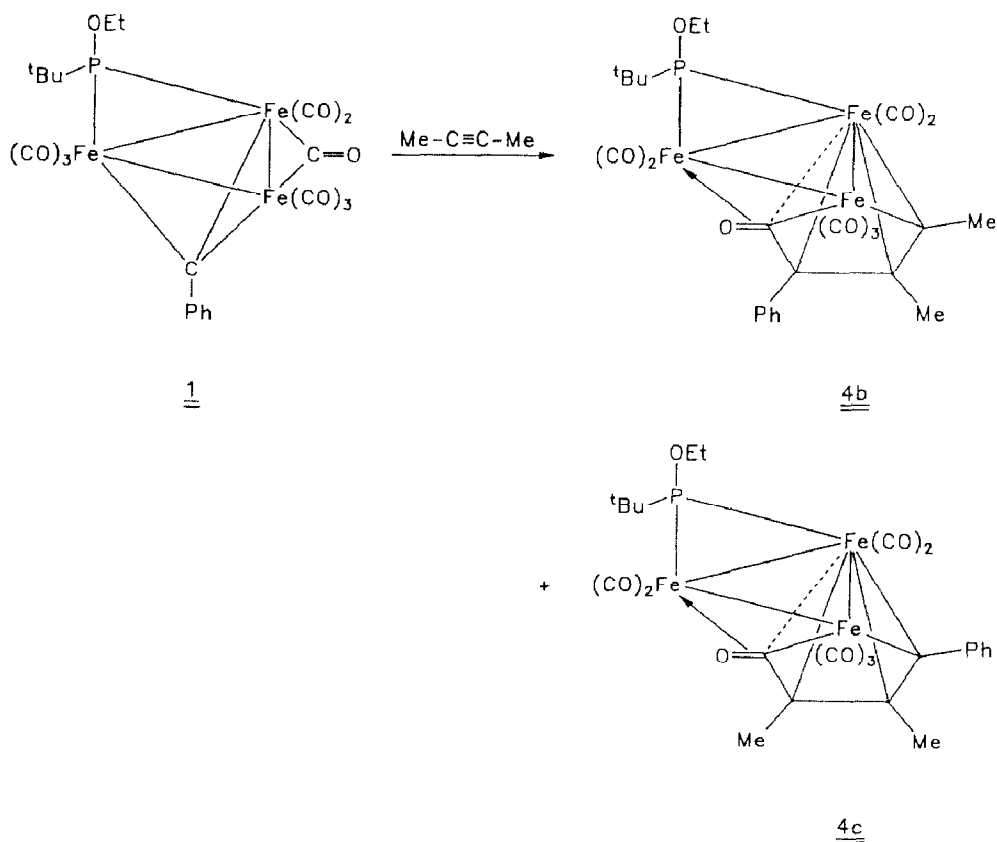
Das besondere an der Struktur von **4** ist die Koordination der CO-Gruppe. In den Heteroferracyclopentadienonkomplexen **A** und **B** [13] ist die ringständige CO-Gruppe dagegen stets aus der Ringebene abgewinkelt und nimmt an der Koordination nicht teil [13]. Analoges beobachtet man für die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Koordination der Stammverbindung Cyclopentadienon selbst (**C**, Schema 1, [14]).

Während die Strukturanalyse den Gerüstbau von **4** offenlegt, kann am Beispiel der Struktur von **4a** nicht entschieden werden, welche der drei ringständigen PhC-Gruppen vom Carbinrest des Edukts **1** stammt. Um dieser Frage nachzugehen, wurde **1** mit Butin-2 im Autoklaven bei 40°C zur Reaktion gebracht.

Aus dem Produktgemisch ließ sich eine grüne Zone abtrennen, die nach Spektren und Analyse einer Verbindung von Typ **4** entsprach. Von der öligen Substanz ließen sich jedoch auch nach vielfacher Variation der Bedingungen keine für die Strukturaufklärung geeigneten Kristalle erhalten. Durch HPLC-Analyse ließ sich jedoch zeigen, daß zwei grüne Verbindungen vorlagen, welche sich schließlich auch



Schema 1. Komplezierte Cyclopentadienone.



mit Hilfe von Normaldruckchromatographie bei sehr vorsichtiger Führung der chromatographischen Trennung separieren ließen. Zunächst wird dabei **4b** und dann **4c** eluiert (Mengenverhältnis **4b**/**4c** ca. 1/5). Die reinen Komponenten können als die Verbindungen **4b** und **4c** charakterisiert und schließlich auch kristallisiert werden. Die IR-Spektren der Verbindungen **4b** und **4c** sind einander so ähnlich (Tab. 2) und zugleich so ähnlich zu dem Spektrum von **4a** (Tab. 2), daß sie den Schluß auf die Konstitution von **4b** und **4c** nahelegen. Zudem zeigen die beiden Komplexe **4b, c** ihre ^{31}P -NMR-Resonanz bei nahezu gleicher chemischer Verschiebung (Tab. 2) und wiederum nahe bei dem Verschiebungswert, der für **4a** beobachtet wird (Tab. 2). Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet man das für den $^t\text{BuPOEt}$ -Liganden charakteristische Muster; es wird wie bei **4a** für jede der beiden organischen Gruppen jeweils ein Signalmuster beobachtet; wie bei **4a** wird offenbar nur eines der beiden bezüglich dieser Gruppen möglichen Stellungsisomeren gebildet. Aus dem Auftreten von zwei getrennten Multipletts für das CH_2 -Fragment des OEt-Restes (Tab. 2) läßt sich wie bei **4a** auf die Chiralität des Clusters schließen. Für beide Komplexe **4b** und **4c** findet man im ^1H -NMR-Spektrum Signale für zwei chemisch verschiedene Methylgruppen und einen Phenylrest. Bei **4b** zeigen beide Methylsignale eine kleine Phosphorkopplung (Tab. 2); bei **4c** ist nur das Signal bei tieferem Feld (Tab. 2) durch Phosphorkopplung aufgespalten. Diese Beobachtung läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß die Methylgruppe, welche keine Phos-

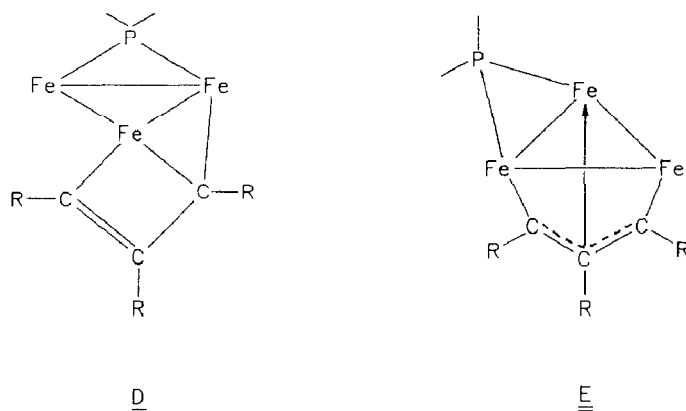
Tabelle 3

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

	4a	4b	4c
Fe(1)–Fe(2)	272.0(5)	272.2(1)	271.5(2)
Fe(1)–Fe(3)	251.7(6)	253.0(1)	253.9(2)
Fe(2)–Fe(3)	264.4(6)	263.5(1)	262.0(1)
P(1)–Fe(1)	216.7(9)	215.3(2)	216.0(2)
P(1)–Fe(2)	226.0(8)	224.5(1)	222.6(2)
P(1)–C(7)	184(3)	187.3(5)	186.4(7)
P(1)–O(1)	159(2)	159.2(3)	160.8(4)
C(1)–Fe(2)	206(3)	207.4(5)	208.3(5)
C(1)–Fe(3)	200(2)	199.5(4)	201.3(7)
C(1)–C(X) ^a	150(3)	152.3(6)	150.4(7)
C(1)–C(2)	141(3)	141.9(6)	140.7(8)
C(2)–C(3)	141(3)	143.5(5)	134.1(9)
C(2)–Fe(2)	209(2)	212.1(4)	211.5(7)
C(2)–C(Y) ^a	153(3)	152.2(6)	159(1)
C(3)–C(4)	145(3)	145.3(6)	147(1)
C(3)–Fe(2)	216(2)	214.2(4)	213.6(7)
C(3)–C(Z) ^a	149(4)	148.3(5)	151.8(8)
C(4)–Fe(1)	224(3)	221.0(4)	218.6(8)
C(4)–Fe(2)	233(2)	227.4(4)	227.6(6)
C(4)–Fe(3)	193(2)	193.8(4)	193.5(5)
C(4)–O(4)	130(3)	129.5(4)	128.7(8)
O(4)–Fe(1)	200(2)	197.8(2)	196.2(4)
Fe–C _{CO} ^d	178.0	178.4	178.3
Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	55.9(1)	56.3(1)	56.8(1)
Fe(2)–Fe(3)–Fe(1)	63.6(1)	63.6(1)	63.5(1)
Fe(3)–Fe(1)–Fe(2)	60.5(1)	60.1(1)	59.7(1)
Fe(1)–P(1)–Fe(2)	75.8(3)	76.5(1)	76.5(1)
m. A. ^b	4.2	5.1	6.0
C(X) ^{a,c}	19.0	–3.8	0.3
C(Y) ^{a,c}	28.1	26.0	31.6
C(Z) ^{a,c}	27.0	19.8	8.8
O(4) ^c	–9.4	–6.6	–18.6
Fe(2) ^c	–176	–175	–177

^a C(X): Kohlenstoffatom am organischen Rest an C(1); C(Y): Kohlenstoffatom am organischen Rest an C(2); C(Z): Kohlenstoffatom am organischen Rest an C(3). ^b m. A.: Mittlere Abweichung der ringständigen Atome Fe(3), C(1), C(2), C(3), und C(4) von der besten Ebene, die durch diese Atome aufgespannt wird. ^c Abstand des genannten Atoms von der unter *b* definierten Ebene. ^d Gemittelter Bindungsabstand.

phorkopplung zeigt, in **4c** diejenige Stellung im Ring einnimmt, die in **4b** von der Phenylgruppe besetzt ist. Da aufgrund der angegebenen Daten immer noch keine eindeutige Strukturzuordnung für die Isomeren **4b** und **4c** getroffen werden konnte, wurden für beide Verbindungen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt (Fig. 4, Tab. 3) [3*]. Danach bilden die Verbindungen **4b** und **4c** ein Isomerenpaar und sind Substitutionsderivate von **4a**. Im Isomer **4b** ist die PhC-Gruppe im Ring der CO-Gruppe benachbart (Fig. 4). Im Isomer **4c** dagegen ist die MeCCMe-Einheit an die CO-Gruppe gebunden; die PhC-Einheit ist zwischen das ringständige Eisen und einem MeC-Baustein des Rings eingebunden. Im Quantitativen entsprechen die Gerüststrukturen von **4b** und **4c** derjenigen von **4a** (s. o. und Tab. 3).



Schema 2. Denkbare Zwischenstufen bei der Reaktion von **1** mit Alkinen.

Für die Bildung von **4** aus **1** sind mehrere Wege denkbar. Reaktionen zwischen μ_2 -Carbinkomplexen und Alkin wurden vor allem von Stone et al. untersucht [15]. Mit den dort verwendeten unsymmetrischen Carbinkomplexen vom Typ $(\mu_2\text{-RC})(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{WFe}(\text{CO})_4)$ wurden unter anderem Tungstacyclopentadienonkomplexe erhalten [15], in denen jedoch die CO-Gruppe, anders als in **4**, zwischen dem Carbinbaustein und dem Alkin eingebaut und zudem nicht side-on koordiniert ist. Der für die Bildung des Komplexes vorgeschlagene Mechanismus [15] kann daher nicht auf die Bildung von **4** aus **1** übertragen werden.

Die Bildung von **4** könnte durch Insertion des Alkinbausteins in eine Fe–C-Bindung eingeleitet werden, welche zu einem Intermediat des Typs **E** führen würde (Schema 2).

Verbindungen mit dem Bauprinzip von **E** sind vor allem für Ruthenium [16], aber auch für Eisen bekannt [17]. In keinem Fall wurde unseres Wissens über eine CO-Insertion in solche Verbindungen und deren Umwandlung in Cyclopentadienonderivate, welche **4** entsprächen, berichtet. Der Versuch, **E** als Intermediat durch thermische Decarbonylierung von **4** zu einem Produkt vom Typ **E** wahrscheinlich zu machen, schlug fehl: Lösungen von **4a** in Toluol decarbonylieren auch nach 48 h bei 80 °C nicht! Bei 110 °C wandelt sich **4a** in ein rotes Verbindungsgemisch um, das wegen der Vielzahl der Komponenten nicht analysiert wurde. Dennoch ist ein Mechanismus über ein Intermediat vom Typ **E** keineswegs ausgeschlossen.

Während ein Intermediat vom Typ **E** an das Vorhandensein mehrerer Metalle bei der einleitenden Reaktion gebunden ist, lehnt sich die mit **D** formulierte, alternative Hypothese an die Reaktivität einkerniger Komplexe an [18]. Vom Typ her entspricht **D** einer 2 + 2 Cycloaddition, wie sie für carbeninitiierte Alkinreaktionen postuliert werden [19]. Die Bildung dieses Intermediats setzte die Spaltung einer Fe–C-Bindung voraus, welche der so entstehenden μ_2 -CR-Gruppe Carbencharakter verleihe. Die Carbonylierung solcher Intermediate ist bekannt [19]. Beide Intermediate würden die Insertion einer CO-Gruppe an beiden Enden des C_3 -Ligandenfragments zulassen; beide könnten daher die beobachtete Bildung der Isomeren **4b** und **4c**, sowie die Bildung von **4** überhaupt erklären.

Experimenteller Teil

Arbeitsmethoden

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie eingesetzte Kieselgel (70–230 mesh) wurde fünf Tage bei 10^{-2} mbar bei Raumtemperatur entgast und anschließend mit Stickstoff beladen. Die Chromatographiesäulen haben einen Innendurchmesser von 2 cm. Die Eduktkomplexe wurden nach Literaturmethoden hergestellt [1].

IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G; CaF_2 -Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C . NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ^1H : TMS intern; ^{31}P : $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\delta = 139$; ^{13}C : CDCl_3 , $\delta = 77$). CHN-Analysen: Carlo Erba- bzw. Heraeus-CHN-Automat. Autoklavenversuche: Fa. Berghof, F1B-Tü 76, 50 ml.

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

Darstellung der Verbindungen 2

1 mmol (642 mg) **1** werden in 200 ml Toluol gelöst und 3 h bei 80°C gerührt. Man beobachtet einen Farbwechsel von grün nach rot. Anschließend entfernt man nach Zugabe von ca. 5 g silanisiertem Kieselgel die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum und gibt das auf diese Weise beladene Trägermaterial auf eine Kieselgelsäule (-25°C , 20 cm). Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (20/1) eluiert man eine weinrote Zone, die den Zweikerncluster **2** enthält. Kristallisation aus n-Pentan bei -30°C liefert analysenreines **2** in Form dunkelroter Kristalle in 61% Ausbeute (Tab. 4).

Massenspektrum (EI) [m/e (rel. Intens. in %)]: M^+ : 502(22); $M^+ - n\text{CO}$, ($n = 1-6$): 474(21), 446(43), 418(32), 390(13), 362(31), 334(90), $\text{PhCFe}_2\text{P}(\text{H})\text{OEt}^+$: 278(100); $\text{PhCFeP}(\text{H})^t\text{Bu}^+$ oder $\text{PhCFe}_2\text{PH}_2^+$: 234(43); PhCFe_2P^+ : 232(39); PhCFeP^+ : 176(24); CFe_2P^+ : 155(18).

Darstellung der Verbindungen 3

1 mmol (642 mg) **1** wird in 250 ml n-Pentan gelöst, mit 1 mmol Phosphit ($\text{P}(\text{O}^i\text{Pr})_3$: 206 mg; $\text{P}(\text{OMe})_3$: 124 mg) versetzt und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Am Hochvakuum wird die Lösung auf ca. 30 ml eingengt und auf eine gekühlte Kieselgelsäule (-25°C , 20 cm) gegeben. Mit n-Pentan als Laufmittel läßt sich **3** als langgestreckte, grüne Zone eluieren. Analysenreines **3** erhält man durch Kristallisation aus n-Pentan (Ausbeute: **3a**: 92%, **3b**: 94%; Tab. 4).

Massenspektrum (EI) [m/e (rel. Intens. in %)]:
3a: M^+ : 738(1); $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-8$): 710(1), 682(1), 654(2), 626(1), 598(8), 570(16), 542(10), 514(33); $\text{PhCFe}_3\text{HP}^t\text{BuP}(\text{OMe})_3^+$: 470(23); 442(19); $\text{PhCFe}_2\text{HP}(\text{OEt})\text{P}(\text{OMe})_3^+$: 402(100); $\text{PhCFe}_2\text{HPOEt}^+$: 278; $\text{PhCFeP}(\text{H})^t\text{Bu}^+$ oder $\text{PhCFe}_2\text{PH}_2^+$: 234(36); $\text{PhCFe}_2\text{PH}^+$: 233(28); PhCFe_2P^+ : 232(23); PhCFeP^+ : 176(18); CFe_2P^+ : 155(10).

Darstellung der Verbindungen 4a

1 mmol (642 mg) **1** wird in 250 ml n-Pentan gelöst. Nach Zugabe von 10 mmol PhC≡CPh (1.78 g) kocht man 5 h unter Rückfluß. Zur Vervollständigung der Reaktion läßt man über Nacht weiterführen. Die Lösung wird am Hochvakuum bis zur Trockene eingengt; das überschüssige Alkin wird bei 1 mbar und 35 °C an einen Kühlfinger (10 °C) sublimiert. Anschließend nimmt man die Rückstände in wenig n-Pentan auf und gibt auf eine Kieselgelsäule (–25 °C, 30 cm). Mit n-Pentan als Laufmittel eluiert man nicht umgesetztes **1** (53 mg). Erhöht man die Polarität der mobilen Phase (n-Pentan/CH₂Cl₂ 5/1), läuft die Verbindung **4a** in einer langgestreckten grünen Zone. Umkristallisieren aus n-Pentan bei –30 °C liefert **4a** in Form glänzender, grüner Kristalle in 71% Ausbeute (Tab. 4).

Massenspektren (EI) [*m/e* (rel. Intens. in %)]:

4a: M^+ : 764(14); $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-5$): 736(6), 708(2), 680(18), 652(14), 624(22); $M^+ - 5\text{CO} - \text{Fe}$ bzw. $M^+ - 5\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_8$: 596(67); 568(16), 540(29), 512(17), 496(25), 484(14), 468(30), 456(21), 440(37), $\text{C}_3\text{Ph}_3\text{Fe}_2\text{PH}_2^+$: 412(100); $\text{C}_3\text{Ph}_3\text{Fe}_2\text{P}^+$ 410(39); 408(41). Die für das Signal bei *m/e* = 596 getroffene Zuordnung ist durch Messung bei hoher Auflösung gesichert.

Darstellung der Verbindungen 4b und 4c

0.5 mmol (321 mg) **1** werden 50 ml n-Pentan gelöst und mit 5 mmol MeC≡CMe (0.27 g) versetzt. Diese Lösung überführt man in einen Tischautoklaven und rührt bei 40 °C 8 h. Man filtriert über 3 cm Kieselgel, entfernt die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum, nimmt die Rückstände in wenig n-Pentan auf und gibt auf eine Kieselgelsäule (–25 °C, 30 cm). Mit n-Pentan/Toluol (1/1) als Laufmittel eluiert man **4b** in einer relativ kurzen, grünen Zone. Nach Erhöhung der Polarität auf n-Pentan/Toluol (1/5) läuft **4c** in einer langgestreckten, grünen Zone. Die Produkte werden bei –30 °C aus n-Pentan umkristallisiert (Ausbeuten: **4b**: 11%, **4c**: 49%; Tab. 4).

Massenspektrum (EI) [*m/e* (rel. Intens. in %)]:

4b: M^+ : 668(7); $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-7$): 640(62), 612(23), 584(30), 556(69), 528(100), 500(47), 472(74); $\text{C}_3\text{PhMe}_2\text{Fe}_3^+\text{BuPOEt}^+$: 444(41); $\text{C}_3\text{PhMe}_2\text{COFe}_3\text{HPOEt}^+$:

Tabelle 4

Analytische Daten der neu synthetisierten Verbindungen

Verb.	Summenformel	Molmasse	Analyse (Gef. (ber.)(%))			Smp. ^a (°C)
			C	H	P	
2	C ₁₉ H ₁₉ Fe ₂ O ₇ P	501.67	45.04 (45.45)	3.73 (3.79)	6.23 (6.17)	135
3a	C ₂₄ H ₂₈ Fe ₃ O ₁₂ P ₂	737.49	39.10 (39.05)	3.91 (3.80)	8.16 (8.40)	160 ^b
3b	C ₃₀ H ₄₀ Fe ₃ O ₁₂ P ₂	821.49	43.27 (43.82)	5.05 (4.87)	7.41 (7.54)	118
4a	C ₃₅ H ₂₉ Fe ₃ O ₉ P	791.52	52.92 (53.06)	4.31 (3.66)	3.84 (3.91)	143
4b/4c	C ₂₅ H ₂₅ Fe ₃ O ₉ P	667.52	45.12 (44.94)	3.94 (3.75)	4.71 (4.64)	–

^a Unkorrigierter Wert. ^b Zersetzung.

416(41); 414(55); $C_3PhMe_2Fe_3HPOEt^+$: 388(23); 386(22); $C_3PhMe_2COFe_3PH_2^+$: 372(18); $C_3PhMe_2COFe_3P^+$: 370(31); $C_3PhMe_2Fe_3P^+$: 342(50); $C_3Ph(CH_2)_2Fe_3P^+$: 340(70);
4c: M^+ : 668(5); $M^+ - nCO$ ($n = 1-7$): 640(14), 612(33), 584(30), 556(12), 528(100), 500(11), 472(88); $C_3PhMe_2Fe_3^tBuPOEt^+$: 444(26); $C_3PhMe_2COFe_3HPOEt^+$: 416(56); $C_3PhMe_2Fe_3HPOEt^+$: 388(19); $C_3PhMe_2COFe_3PH_2^+$: 372(25); $C_3PhMe_2COFe_3P^+$: 370(20); $C_3PhMe_2Fe_3P^+$: 342(29); $C_3Ph(CH_2)_2Fe_3P^+$: 340(50);

Dank

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

Literatur

- 1 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., 381 (1990) 97.
 - 2 J.C. Jeffrey, M.J. Went, Polyhedron, 7 (1988) 775.
 - 3 **2**: $C_{19}H_{19}Fe_2O_7P$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33), $Z = 4$, $a = 1601.6(6)$, $b = 1089.9(5)$, $c = 1275.9(5)$ pm, $\alpha = 90.00(4)$, $\beta = 90.00(3)$, $\gamma = 90.00(3)^\circ$, $V = 2227(2) \cdot 10^6$ pm³, $T = 298$ K, 1404 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.5^\circ < 2\theta < 54^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.1 < \omega < 29.3$, $R_1 = 4.4\%$.
 - 4**a**: $C_{35}H_{25}Fe_3O_{10}P$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 1270.1(9)$, $b = 2066(2)$, $c = 1589(1)$ pm, $\alpha = 90.00(6)$, $\beta = 106.71(6)$, $\gamma = 90.00(6)^\circ$, $V = 3991(3) \cdot 10^6$ pm³, $T = 298$ K, 3859 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.5^\circ < 2\theta < 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.1 < \omega < 29.3$, $R_1 = 5.6\%$.
 - 4**b**: $C_{25}H_{25}Fe_3O_{11}P$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 1068.7(2)$, $b = 3257.9(9)$, $c = 849.7(2)$ pm, $\alpha = 89.99(2)$, $\beta = 107.08(2)$, $\gamma = 90.02(2)^\circ$, $V = 2828(1) \cdot 10^6$ pm³, $T = 298$ K, 3372 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.0^\circ < 2\theta < 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.2 < \omega < 29.3$, $R_1 = 3.9\%$.
 - 4**c**: $C_{25}H_{25}Fe_3O_9P$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 1133.1(4)$, $b = 1544.6(4)$, $c = 1770.7(6)$ pm, $\alpha = 90.02(2)$, $\beta = 115.64(2)$, $\gamma = 89.97(2)^\circ$, $V = 2794(2) \cdot 10^6$ pm³, $T = 298$ K, 3781 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.0^\circ < 2\theta < 52^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $1.9 < \omega < 29.3$, $R_1 = 5.9\%$.
- Messung auf Siemens (Nicolet/Syntex) P3-Diffraktometer, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL (s.u.). Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54053, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.
- 4 G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982.
 - 5 D.L. Thorn, R. Hoffmann, Inorg. Chem., 17 (1978) 126.
 - 6 K. Evertz, G. Huttner, Chem. Ber., 120 (1987) 937; K. Evertz, G. Huttner, Chem. Ber., 121 (1988) 143.
 - 7 G. Huttner, K. Evertz, Acc. Chem. Res., 19 (1986) 406; H. Braunwarth, G. Huttner, L. Zsolnai, Angew. Chem., 100 (1988) 731, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27 (1988) 698; F. Ettel, G. Huttner, L. Zsolnai, Angew. Chem., zur Veröffentlichung eingereicht.
 - 8 M.A. Gallop, W.R. Roper, Adv. Organomet. Chem., 25 (1986) 121.

- 9 E. Delgado, J. Hiu, J.C. Jeffrey, A.L. Ratermann, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1987) 1191; P.G. Bryne, M.E. Garcia, N. Hia Tran-Huy, J.C. Jeffrey, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1987) 1243.
- 10 G. Huttner, J. Organomet. Chem., 308 (1986) C11.
- 11 F.G.A. Stone, Angew. Chem., 96 (1984) 85; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 23 (1984) 89; K. Knoll, Th. Fässler, G. Huttner, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 309. G. Huttner, K. Knoll, Angew. Chem., 99 (1987) 765; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26 (1987) 743.
- 12 **3b**: $C_{30}H_{40}Fe_3O_{12}P_2$; orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33), $Z = 4$, $a = 2522.1(4)$, $b = 958.4(3)$, $c = 1558.5(3)$ pm, $\alpha = 90.00(5)$, $\beta = 90.00(5)$, $\gamma = 90.00(5)^\circ$, $V = 3767(3) \cdot 10^6$ pm³; in der Raumgruppe $Pna2_1$ konnte die Struktur bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = 5.2\%$ verfeinert werden. Die Isopropylsubstituenten des $P(O^iPr)_3$ -Liganden erscheinen bei diesem Lösungsansatz jedoch stets fehlgeordnet, sodaß eine kristallographisch vollständig befriedigende Lösung der Struktur nicht gefunden werden konnte. Bis auf dieses Detail jedoch ist das Ergebnis der Strukturanalyse, wie es Fig. 3 zeigt, eindeutig.
- 13 Th. Fässler, G. Huttner, D. Günauer, S. Fiedler, B. Eber, J. Organomet. Chem., 381 (1990) 409.
- 14 K. Hoffmann, E. Weiss, J. Organomet. Chem., 128 (1977) 237.
- 15 J. Hein, J.C. Jeffrey, P. Sherwood, F.G.A. Stone, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1987) 2211.
- 16 A.W. Parkins, E.O. Fischer, G. Huttner, D. Regler, Angew. Chem., 82 (1970) 635; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 9 (1970) 633; C. Jangala, E. Rosenberg, D. Skinner, S. Aime, L. Milone, E. Sappa, Inorg. Chem., 19 (1980) 1571.
- 17 E. Sappa, A. Tiripicchio, A.M. Manotti Lanfredi, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1978) 552.
- 18 R.R. Schrock, J. Organomet. Chem., 300 (1986) 249.
- 19 K.H. Dötz in: Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 191.