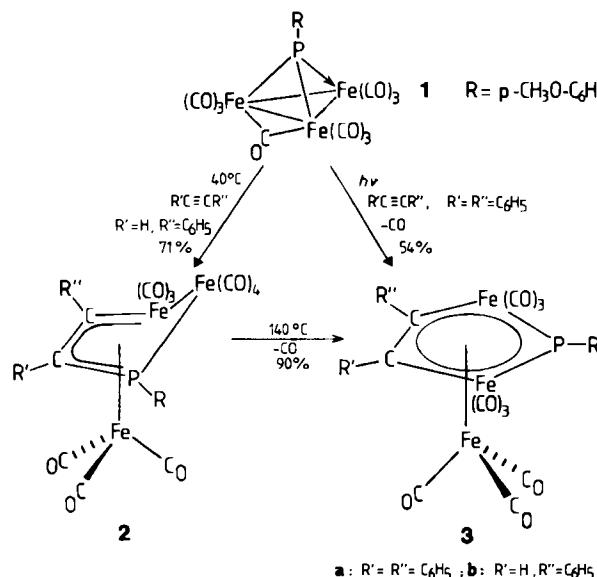


Thermisch und photochemisch kontrollierte Einschiebung von Alkinen in Cluster: ein Weg zu Organometall- π -Liganden**

Von Konrad Knoll, Olli Orama und Gottfried Huttner*
Professor Kurt Issleib zum 65. Geburtstag gewidmet

Der Eisencluster 1, der durch Oxidation von $[\mu_3\text{-RPF}_3(\text{CO})_3\text{H}]^{11}$ leicht zugänglich ist^[2], reagiert mit Alkinen bei thermischer Aktivierung fast ausschließlich zu 2, während photochemische Reaktionsführung 3 ergibt.



Schema 1.

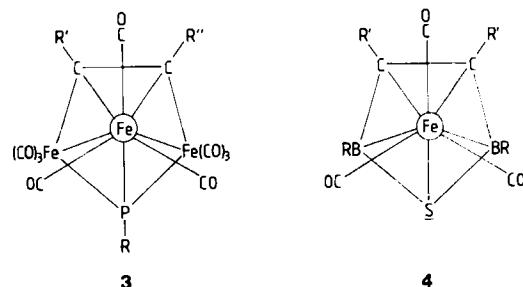
2 entsteht durch Einschiebung von $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}''$ in eine der P–Fe-Bindungen von **1**. Die Reaktion verläuft bemerkenswert glatt und regioselektiv. Es ist anzunehmen^[11], daß der Bildung von **2** die Öffnung einer P–Fe-Bindung vorgeht, der sich die Addition der nucleophilen Fe_2PR -Gruppe an das Alkin anschließt. Die beobachtete Regioselektivität beruht auf der Bildung des stabileren Carbanions. Homologe der als Intermediat erwarteten Baugruppe $\text{Fe}_2\text{RP}-\text{CR}'=\text{CR}''$ sind als ylidische Zwischenstufen $\text{R}_3\text{P}-\text{CH}=\text{CR}''$ postuliert worden^[3] und auch als Liganden^[4] bekannt.

Abstände und Winkel in **2**^[5] legen eine Beschreibung der nahezu planaren FeCCP-Einheit als „Hetero-Butadien“-Ligand nahe (siehe Schema 1). Dieser anschaulichen Betrachtungsweise entspricht auch die Rotationsstellung der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe^[6]. Im Sinne der Wadeschen Regeln^[7] ist **2** ein *arachno*-System, das durch Decarbonylierung in den *nido*-Cluster **3** übergehen kann. **3** entsteht direkt bei der photochemischen Umsetzung von **1** mit Alkinen (Schema 1). Hierbei kann man entweder die Decarbonylierung von **1** zu einem ungesättigten Cluster oder die Öffnung einer Fe–Fe-Bindung als einleitenden Reaktionsschritt annehmen; in beiden Fällen schließt sich die Cycloaddition des Alkins an. Die Bildung von **3** entspricht formal der häufig diskutierten Einschiebung eines Alkins in eine M–M-Bindung unter „paralleler“ Koordination des Alkins^[8].

[*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. K. Knoll, Doz. Dr. O. Orama
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. O. O. dankt der Finanzen Akademie der Wissenschaften für ein Stipendium.

Die Umwandlung von **2** in **3** erfordert eine Reorganisation des Clustergerüstes (Schema 1), wie sie für Carbaborane typisch ist. Diese Analogie wird durch die Struktur von **3** weiter belegt: **3** enthält einen planaren (Abweichung ≤ 7 pm) fünfgliedrigen Organometall-Heterocyclus mit ausgeglichenen Bindungslängen, der nach den Wadeschen Regeln^[7] und nach den von Hoffmann angegebenen Kriterien^[9] zu Organobor-4π-Elektronen-Liganden wie Thiadiborol^[10] in **4** (Schema 2) im weiteren Sinne isoelektronisch ist.



Schema 2.

Ein bemerkenswerter Teilespekt der Struktur von **3** ist die Einbindung eines trigonal-planar (Abweichung ≤ 1 pm) koordinierten „Phosphandiyls“^[11] in den Organometall-Heterocyclus. Die Komplexe **2** und **3** sind mit ihren konjugierten Organometall- π -Liganden Spezialfälle einer noch wenig erforschten Verbindungsklasse^[12].

Eingegangen am 28. Juni,
in veränderter Fassung am 9. August 1984 [Z 904]

- [1] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiljonek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 793.
- [2] K. Knoll, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [3] H.-J. Bestmann, R. Zimmermann in M. Regitz: *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, Bd. E1, *Organische Phosphorverbindungen I*, Thieme, Stuttgart 1982, S. 622.
- [4] N. E. Kolobova, L. L. Ivanov, O. S. Zhvanko, I. N. Chechulina, A. S. Batsanov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 238 (1982) 223; H. Berke, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 86.
- [5] **2**: P_2/n , $a = 1259(1)$, $b = 1423(1)$, $c = 1563(2)$ pm, $\beta = 107.06(6)^\circ$, $Z = 4$, 2730 Reflexe, $R_1 = 0.048$; **3a**: $P\bar{1}$, $a = 881.7(5)$, $b = 1063.2(8)$, $c = 1676(1)$ pm, $\alpha = 102.21(6)$, $\beta = 92.41(5)$, $\gamma = 76.01(6)^\circ$, $Z = 2$, 3472 Reflexe, $R_1 = 0.025$. Abstände in den cyclischen Liganden [pm]: **2**: CC 138(1), CFe 200.5(6), FeFe 283.3(3), FeP 224.5(3), PC 175.8(7); **3a**: CC 141.9(5), CFe 198.9(3), FeP 217.0(2), PF 216.7(2), FeC 199.3(4). Abstände Fe–Ringebene: **2**: 177; **3a**: 174 pm. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51102, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7546.
- [7] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.
- [8] D. M. Hoffman, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1471; weitere Beispiele: D. Seydel, R. S. Henderson, *J. Organomet. Chem.* 182 (1979) C 39, zit. Lit.
- [9] M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1148.
- [10] W. Siebert, R. Full, J. Edwin, K. Kinberger, C. Krüger, *J. Organomet. Chem.* 131 (1977) 1; W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 301.
- [11] G. Huttner, H.-D. Müller, A. Frank, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 87 (1975) 714; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 705; G. Huttner, G. Mohr, A. Frank, *ibid.* 88 (1976) 719 bzw. 16 (1976) 682; G. Huttner, J. Born, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C 33; H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteiger, G. Huttner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [12] W. Hübel, E. H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 10 (1959) 250; P. Y. Degrave, J. Meunier-Piret, M. van Meerssche, P. Piret, *Acta Crystallogr.* 23 (1967) 119; A. A. Hock, O. S. Mills, *ibid.* 14 (1961) 139.