

Eisen- und Cobalt-Cluster nach der Propen-Eliminierungs-Methode

Die Cluster $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}[\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]_2$ und $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_8[\mu\text{-SCH}_3]_2[\mu\text{-P}(\text{CH}_3)_2]$

Egbert Keller* und Heinrich Vahrenkamp

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

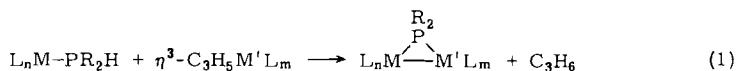
Eingegangen am 24. Juli 1980

Die zweikernigen Dimethylphosphan-Komplexe $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu_2\text{-ER}_x)_2 - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (**2**: $\text{ER}_x = \text{P}(\text{CH}_3)_2$, **3**: $\text{ER}_x = \text{SCH}_3$) wurden dargestellt. Sie reagieren mit $\eta^3\text{-(C}_3\text{H}_5\text{)Co}(\text{CO})_3$ (**4**) nicht wie erhofft zu basenverbrückten Komplexen mit sequentiellen Metall-Metall-Bindungen, sondern zu den beiden Titelkomplexen **12** und **18**. Die Strukturen der beiden Komplexe wurden kristallographisch und NMR-spektroskopisch aufgeklärt. Für **18** werden zwei alternative Zuordnungen der Metallatome diskutiert.

Iron and Cobalt Clusters by the Propene Elimination Method: The Clusters $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}[\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]_2$ and $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_8[\mu\text{-SCH}_3]_2[\mu\text{-P}(\text{CH}_3)_2]$

The dinuclear dimethylphosphane complexes $(\text{CO})_3\text{Fe}(\mu_2\text{-ER}_x)_2 - \text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ (**2**: $\text{ER}_x = \text{P}(\text{CH}_3)_2$, **3**: $\text{ER}_x = \text{SCH}_3$) were synthesized. They do not react with $\eta^3\text{-(C}_3\text{H}_5\text{)Co}(\text{CO})_3$ (**4**) to the expected ER_x -bridged complexes with sequential metal-metal bonds. Instead, the title complexes **12** and **18** were formed. The structures of the two complexes were determined crystallographically and NMR-spectroscopically. In the case of **18** the two possible arrangements of the metal atoms are discussed.

Die als Propen-Eliminierung bezeichnete Reaktion zwischen einkernigen PR_2H - und η^3 -Allyl-Komplexen wurde erfolgreich als Methode zur Darstellung zweikerniger Komplexe mit Metall-Metall-Bindung gemäß (1) eingesetzt^{1,2,3}.



Alle bisher untersuchten Varianten der Reaktion, bei denen die Zahl der einfachen Liganden L am Metallatom M kleiner als 4 war [$\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_3\text{Ni}$, $\text{NO}(\text{CO})_2\text{Co}$ und $(\text{CO})(\text{NO})_2\text{Fe}$], verliefen jedoch nicht nach (1), sondern führten zu Gemischen, aus denen neben ein- und zweikernigen Verbindungen auch die durch weitergehende Aggregation entstandenen Mehrkernkomplexe $[(\text{CO})_2\text{Co}(\mu\text{-PMe}_2)]_3$, $\text{Co}_5(\text{CO})_{11}(\mu\text{-PMe}_2)_3$ und $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_5(\text{NO})_2(\mu\text{-PMe}_2)_3$ (**1a**) sowie $\text{Fe}_3(\text{CO})_4(\text{NO})_3(\mu\text{-PMe}_2)_3$ (**1b**) isoliert werden konnten⁴. Letztere enthalten zwei sequentielle Metall-Metall-Bindungen bei gleichzeitiger Anwesenheit dreier Lewis-basischer Brückenliganden, ein Strukturmerkmal, das bis dahin noch unbekannt war. Die Suche nach einem *gezielten* Zugang

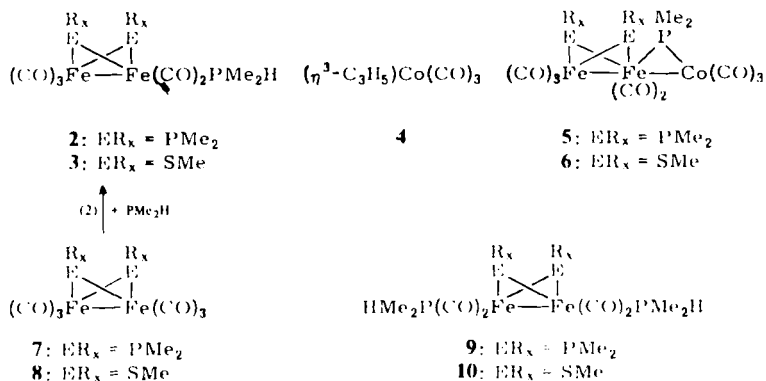
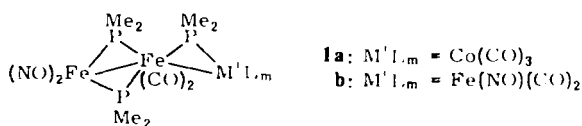
Chem. Ber. 114 (1981)

zu derartigen Systemen erschien reizvoll. Wir gingen dabei von der Überlegung aus, daß Komplexe wie **1** durch die Einwirkung *zweikerniger*, zweifach verbrückter PR_2H -Komplexe mit Metall-Metall-Bindung (z. B. **2** und **3**), auf η^1 -Allyl-Komplexe (z. B. **4**) erhältlich sein sollten.

Die Untersuchung der Reaktionen zwischen **2** und **4** bzw. **3** und **4** bildet den Inhalt der vorliegenden Arbeit. Die beiden Umsetzungen führten allerdings nicht zu den erwarteten Komplexen **5** und **6**, sondern in unerwarteter Weise zu den beiden Titelverbindungen **12** und **18**.

Ausgangsverbindungen

Die Darstellung der zweikernigen Ausgangsverbindungen **2** und **3** gelang gemäß (2) aus den Grundkörpern **7**⁵⁾ und **8**⁶⁾.



Bei **7** und ähnlichen PR_2 -verbrückten Eisen-Komplexen ist die Substitution einer Carbonyl- durch eine PR_3 -Gruppe entweder thermisch (bei Temperaturen um 150°C)⁷⁾ oder photochemisch⁸⁾ möglich. Wegen der unterstellten thermischen Empfindlichkeit von **2** wurde für die Einführung von PMe_2H in **7** die photochemische Methode gewählt. Mehrstündige UV-Bestrahlung von **7** in Anwesenheit von überschüssigem PMe_2H führte bei Temperaturen um -60°C zu einem Gemisch aus **7**, **2**, disubstituiertem **9** und nicht identifizierten Zersetzungsprodukten. Chromatographie an Kieselgel ermöglichte die Isolierung von **2** in 20proz. Ausbeute und von **9** in 3proz. Ausbeute. **2** bildet orangefarbene, luftstabile Kristalle und wird auch in Lösung von Luftsauerstoff kaum angegriffen. **9** fiel in Form eines roten, luftempfindlichen Kristallpulvers an.

Substitutionsreaktionen an **8** und verwandten SR -verbrückten Komplexen sind schon mehrfach untersucht worden. Die thermische Einführung von PR_3 -Gruppen

gelingt hier bei viel milderen Bedingungen als bei 7⁹⁻¹¹). Ein *syn/anti*-Isomergemisch⁹ von **8** reagierte entsprechend schon bei 0°C glatt mit einer äquivalenten Menge PMe₂H, wobei ein Isomergemisch von **3** entstand. Durch Chromatographie ließ sich ein *syn*-Isomeres (**3b**) abtrennen und in Form von luftempfindlichen, dunkelroten Kristallen isolieren. Die Hauptfraktion der Chromatographie lieferte ein rotes, zersetztliches Öl, das laut ¹H-NMR-Spektrum ein Gemisch aus zwei *anti*-Isomeren (**3a**) darstellte. Aus dem Öl, das nicht analysenrein war, ließ sich keine kristallisierte Substanz gewinnen.

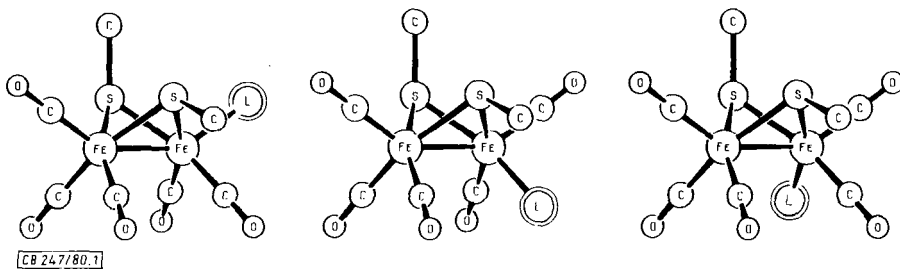
Die Umsetzung von **8** bei Raumtemperatur mit einem Überschuß an PMe₂H führte zu einem Gemisch von Isomeren des Disubstitutionsproduktes **10**. Die Isolierung eines einzelnen Isomeren gelang hier nicht.

Tab. 1. IR- und ¹H-NMR-Daten der PMe₂H-Komplexe

	IR-Daten [ν(CO)]				¹ H-NMR				
					Brückenliganden		PMe ₂ H-Gruppen		
					δ _{Me}	⁴ J _{PH}	δ _{Me}	² J _{PH}	³ J _{HH}
2	2021 Sch, 1947 st,	2018 m, 1919 s	1968 sst,	1954 m,	1.35 ^{a)}	–	1.00	9.0	5.1
3a	2045 Sch, 1974 st,	2040 m, 1968 m,	1989 sst, 1941 Sch,	1981 s, 1936 m,	1.39, 1.78	0.5, 1.2	0.91 0.97	9.6 9.0	5.9 5.9
3b	2040 st,	1987 sst,	1970 st,	1936 m	1.71	1.1	0.93	9.5	5.9
9	2001 st,	1942 st,	1932 st,	1902 m	Signale bei 0.90, 0.98, 1.07, 1.13, 1.27, 1.32, 1.40, 1.49, 1.57, 1.65				
10	1999 m, 1936 m,	1995 st, 1928 st,	1963 sst, 1918 s	1956 s	1.93, 1.92 und Vielzahl von Linien zwischen 1.43 und 0.77				

^{a)} Stark verbreitertes Signal.

In Tab. 1 sind IR- und NMR-Daten der neuen PMe₂H-Komplexe zusammengestellt. In den ¹H-NMR-Spektren erzeugen die Methylgruppen der terminalen Phosphanliganden bei **2** und **3b** die für PMe₂H typische Vierlinien-Gruppe aus zwei scharfen und zwei verbreiterten Signalen^{4,12}). Das in diesem Bereich bei **3a** beobachtete Spektrum läßt sich als Überlagerung zweier solcher Vierlinienmuster interpretieren. Dies läßt den Schluß zu, daß es sich hier um ein Gemisch aus zwei *anti*-Isomeren handelt, die sich in der Stellung des Phosphanliganden unterscheiden. Die drei möglichen *anti*-Isomeren sind in Abb. 1 schematisch dargestellt.

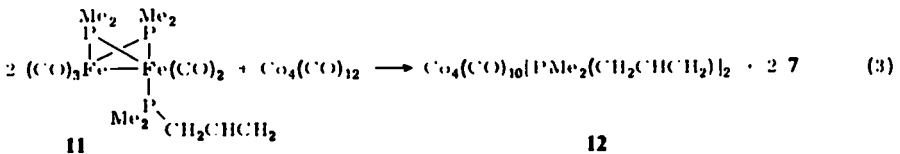
Abb. 1. Die drei *anti*-Isomeren von **3** (L = PMe₂H)

Noch komplizierter ist das Signalmuster, das von den Methylgruppen der PMe_2H -Liganden in **10** erzeugt wird. Danach sollte es sich bei **10** um ein Gemisch aus mindestens drei verschiedenen Isomeren handeln. Die Methyl-Gruppen an den verbrückenden Phosphoratomen von **2** geben Anlaß zu einem breiten Signal ohne Feinstruktur, ein Effekt, der möglicherweise auf dynamisches Verhalten¹³⁾ zurückzuführen ist. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9** enthält überhaupt keine scharfen Linien mehr und erlaubt keine weitergehende Interpretation. Die S-Methyl-Signale von **3a** und **3b** sind dagegen gut aufgelöst. Bei **3a** erhält man jeweils nur *ein* (durch P-H-Kopplung schwach aufgespaltenes) Signal für die beiden verschiedenen Methylgruppen, d. h. dieser Teil des Spektrums gibt keinen Hinweis auf das Vorliegen zweier unterschiedlicher Isomere. Im Falle von **10** ist eine Zuordnung der bei 1.93 und 1.92 ppm beobachteten Resonanzen zu den S-Methyl-Gruppen möglich. Die Signale der phosphorgebundenen Protonen wurden wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet; erwartet werden ein Septett und ein Multipllett^{4,12)}.

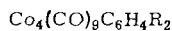
Darstellung und Struktur von $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}[\text{PMe}_2(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)]_2$ (**12**)

2 reagierte mit **4** merklich erst bei Temperaturen um 60°C . Nach dreitägiger Umsetzung bei dieser Temperatur wurde ein Produktgemisch erhalten, dessen dünn-schichtchromatographische Trennung unter Schutzgasatmosphäre vier Fraktionen lieferte. Die erste Fraktion enthielt **7**, das in Ausbeuten um 20% gewonnen wurde. Die in zwei weiteren Fraktionen enthaltenen Verbindungen konnten wegen zu geringer Mengen nur IR-spektroskopisch charakterisiert werden. Die vierte Fraktion lieferte den neuen Komplex **12** in Ausbeuten um 10% (bezogen auf **2**). **12** ist ein Substitutionsderivat von Dodecacarbonyltetracobalt und enthält den ungewöhnlichen Liganden Allyldimethylphosphan¹⁴⁾. Derivate von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ mit zwei R_3P -Liganden sind bislang nur in geringer Zahl bekannt; sie wurden durch direkte thermische Umsetzung erhalten¹⁵⁾.

Rein formal läßt sich die Entstehung von **12** durch folgende Reaktionsschritte plausibel machen: a) Tetramerisierung des in **4** enthaltenen $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragmentes zu $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$; b) Verdrängung des phosphorgebundenen Wasserstoffs in **2** durch ein dabei freigewordenes Allyl-Radikal unter Bildung von **11**; c) Ligandenaustausch zwischen $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und **11** gemäß (3).

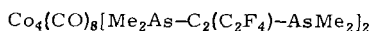


Die Struktur von **12** wurde durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt; ihre Ergebnisse sind in den Tabellen 2, 3 und in Abb. 2 zusammengefaßt. **12** ist unseres Wissens das erste röntgenstrukturanalytisch untersuchte R_3P -Derivat von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Vergleichsmöglichkeiten bieten aber die Strukturen der Stammverbindung selbst¹⁶⁾ sowie ihrer Abkömmlinge **13**¹⁷⁾ und **14**¹⁸⁾, des weiteren die Strukturen der verwandten **15**¹⁶⁾ und **16**¹⁹⁾.

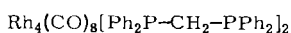


13a: R = H

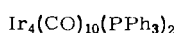
b: R = CH₃



14



15



16



17

Tab. 2. Atomparameter von 12

Atom	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C01	0.0390(1)	0.2531(1)	0.1431(1)	2.56(5)	4.96(8)	3.45(6)	0.27(5)	1.70(5)	0.47(5)
C02	0.2175(2)	0.3457(1)	0.1494(1)	3.04(6)	3.90(7)	3.56(6)	-0.03(5)	1.72(5)	-0.01(5)
C03	0.1486(1)	0.2305(1)	0.0570(1)	3.02(5)	4.42(8)	3.01(5)	-0.14(5)	1.69(5)	-0.20(5)
C04	0.3184(1)	0.2237(1)	0.2281(1)	2.37(5)	5.06(8)	3.22(6)	0.54(5)	1.20(5)	0.75(5)
P1	-0.0899(4)	0.1548(2)	0.1409(3)	4.0(1)	7.2(2)	6.6(2)	-0.2(1)	3.4(1)	1.3(2)
P2	0.3825(4)	0.4193(2)	0.1540(3)	4.6(2)	4.5(2)	6.2(2)	-0.8(1)	2.9(1)	0.2(1)
C11	-0.1354(13)	0.2964(8)	0.0444(8)	3.8(5)	8.1(8)	4.8(6)	-0.2(5)	2.0(5)	0.0(6)
O11	-0.2441(9)	0.3233(6)	-0.0149(6)	3.3(4)	12.2(8)	5.2(4)	2.5(4)	0.5(3)	1.7(5)
C12	0.0533(12)	0.2891(8)	0.2402(8)	3.4(5)	8.7(9)	4.8(6)	1.9(5)	2.3(5)	2.1(6)
O12	0.0718(11)	0.3149(7)	0.3039(6)	7.0(5)	15.1(9)	5.1(4)	0.2(5)	4.1(4)	-1.5(5)
C21	0.0976(13)	0.3350(7)	0.0177(8)	4.8(6)	5.8(7)	4.3(5)	-0.5(5)	2.4(5)	-0.4(5)
O21	0.0219(12)	0.3667(6)	-0.0534(6)	9.0(6)	7.4(6)	4.4(4)	0.4(5)	1.9(4)	1.7(4)
C22	0.1175(14)	0.4195(7)	0.1536(9)	5.1(6)	4.8(7)	5.7(6)	0.1(5)	2.5(5)	-0.7(5)
O22	0.0537(13)	0.4673(6)	0.1560(8)	9.3(7)	6.9(6)	11.4(8)	2.4(5)	6.5(6)	-0.2(5)
C31	0.2041(12)	0.1459(8)	0.1374(8)	3.5(5)	6.3(7)	4.3(5)	0.6(5)	2.2(4)	0.5(5)
O31	0.1836(9)	0.0830(5)	0.1325(6)	5.1(4)	4.3(4)	8.0(5)	-0.1(3)	2.9(4)	0.9(4)
C32	-0.0216(12)	0.1953(7)	-0.0481(8)	4.1(5)	5.9(7)	4.3(5)	-0.4(5)	2.0(4)	-0.3(5)
O32	-0.1256(10)	0.1744(6)	-0.1138(6)	5.7(5)	11.1(7)	4.9(4)	-2.4(5)	0.9(4)	-2.0(5)
C33	0.2806(14)	0.2167(7)	0.0301(8)	5.1(6)	6.2(7)	4.8(5)	-0.3(5)	3.5(5)	-0.9(5)
O33	0.3658(10)	0.2083(6)	0.0164(7)	6.1(5)	12.5(8)	8.3(6)	0.4(5)	5.6(5)	-0.9(5)
C41	0.3593(13)	0.3260(7)	0.2806(8)	4.6(6)	5.7(7)	4.2(5)	0.1(5)	2.0(5)	-0.2(5)
O41	0.4311(11)	0.3512(5)	0.3542(6)	7.3(5)	7.9(6)	4.3(4)	-0.6(4)	1.9(4)	-1.6(4)
C42	0.3490(13)	0.1842(8)	0.3282(8)	4.2(5)	7.7(8)	4.5(6)	-0.1(5)	2.2(5)	0.6(5)
O42	0.3751(11)	0.1578(7)	0.3940(6)	7.0(5)	13.7(9)	4.4(4)	0.6(5)	2.8(4)	3.1(5)
C43	0.5009(13)	0.2042(7)	0.2544(7)	3.6(5)	6.8(7)	4.6(5)	0.2(5)	1.6(4)	1.1(5)
O43	0.6127(9)	0.1892(6)	0.2651(7)	3.7(4)	13.2(8)	8.0(6)	2.0(5)	3.5(4)	1.2(5)
C1	0.0158(17)	0.0923(9)	0.2410(10)	8(1)	10(1)	7(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
C2	-0.2483(20)	0.1841(11)	0.1421(15)	10(1)	12(1)	19(2)	-1(1)	12(1)	-1(1)
C3	-0.1858(15)	0.0954(8)	0.0361(10)	6(1)	6(1)	8(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
C4	-0.2802(25)	0.0360(12)	0.0399(16)	12(1)	8(1)	13(2)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C5	-0.2456(35)	-0.0287(14)	0.0507(20)	22(3)	9(1)	17(2)	-1(2)	12(2)	1(2)
C6	0.4026(33)	0.4829(14)	0.2531(19)	24(2)	17(2)	19(2)	-17(2)	17(2)	-12(2)
C7	0.3041(19)	0.4807(11)	0.0546(16)	6(1)	13(2)	18(2)	-1(1)	3(1)	10(1)
C8	0.5385(17)	0.3728(9)	0.1654(16)	7(1)	8(1)	22(2)	1(1)	10(1)	4(1)
C9	0.6651(21)	0.4233(12)	0.1770(18)	8(1)	11(1)	18(2)	1(1)	8(1)	4(1)
C10	0.7007(28)	0.4280(12)	0.1307(18)	16(2)	11(1)	19(2)	-2(1)	15(2)	-1(1)

In allen $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ -Clustern bzw. ihren Derivaten, deren Kristallstruktur bekannt ist, zeigen die vier Metallatome nahezu ideale tetraedrische Anordnung. In den meisten Fällen (so auch in **12**) weist eine der drei Tetraederflächen drei kantenverbrückende Carbonylgruppen auf. Die drei Metallatome, die diese Fläche definieren, werden dann als Basis bezeichnet, das vierte Metallatom als Apex oder Spitze.

Die terminalen Liganden an den Basis-Metallatomen werden in axiale (annähernde *trans*-Stellung zur Spitze) und äquatoriale (annähernde *cis*-Stellung zur Spitze) unterschieden²⁰. Von den beiden Phosphanliganden in **12** besetzt der eine eine apicale Position, der andere eine axiale Basis-Position. Dies unterscheidet sich von den Konfigurationen in **15** (ein Chelat-Ligand in apicaler und äquatorial-basaler Position, ein Ligand

in zweimal axial-basaler Position) und **16** (äquatorial-basal und axial-basal)²¹). Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß der speziellen Stellung der Liganden im kristallisierten Zustand keine besondere Bedeutung zukommen dürfte²²).

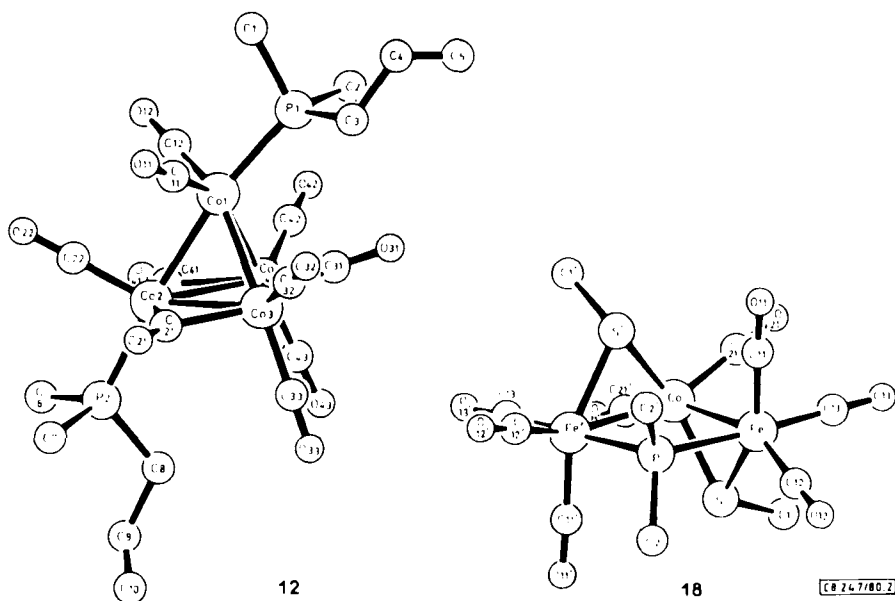


Abb. 2. Molekülstruktur von **12** und **18**

Tab. 3. Mittlere Bindungslängen [pm] und einige Bindungswinkel [°] in **12**

Co _{bas} – Co _{bas}	246.7 ± 2.8	Co2 – Co1 – P1	169.5(1)
Co _{bas} – Co _{ap}	251.5 ± 1.4	Co1 – Co2 – P2	175.5(1)
Co – P	223.5 ± 2.5	Co3 – Co1 – P1	113.1(2)
Co – C _{terminal}	178 ± 3	Co4 – Co1 – P1	111.3(1)
Co – C _{Brücke}	194 ± 5	Co3 – Co2 – P2	116.3(2)
(C – O) _{terminal}	113 ± 2	Co4 – Co2 – P2	116.3(1)
(C – O) _{Brücke}	114 ± 1	P1 – C3 – C4	110(2)
P – C	182 ± 2	P2 – C8 – C9	117(1)
C – C	155 ± 2	C3 – C4 – C5	122(3)
C = C	116 ± 5	C8 – C9 – C10	129(2)

Die mittlere Metall-Metall-Bindungslänge in **12** beträgt 249 pm und entspricht damit den für Co₄(CO)₁₂ (249 ± 4 pm) und **13** (247 pm) gefundenen Abständen. An **14** wurde mit 243 pm ein deutlich kleinerer Wert ermittelt. Die Cobalt-Cobalt-Abstände im Basisdreieck von **12** sind mit durchschnittlich 247 pm um 4 pm kleiner als die drei restlichen Metall-Metall-Bindungslängen. Eine ähnliche Situation wurde bei den beiden Komplexen **13** vorgefunden (245 gegen 248 pm); die Strukturen der übrigen Vergleichsmoleküle lassen keine derartige Unterscheidung zu.

Im Falle von **12** kann die Erklärung für die Aufweitung der Apex-Basis-Bindungen entweder darin gesehen werden, daß diese Bindungen nicht durch CO-Gruppen überbrückt sind²²⁾ oder aber in den sterischen Wechselwirkungen innerhalb der Ligandensphäre^{3,4)}: Jeder der drei apicalen Liganden weist Atome auf, die im Van-der-Waals-Kontakt mit Atomen der basalen Liganden stehen.

Vernachlässigt man die Stellung der Substituenten an den Phosphoratomen, so besitzt **12** angenähert eine Spiegelebene, die die Atome Co1, Co2, P1 und P2 sowie die Carbonylgruppen 22 und 31 enthält. Der senkrecht dazu stehenden Basisebene lassen sich in guter Näherung die beiden Carbonylbrücken 21 und 41 zuordnen. Die dritte Carbonylbrücke (31) ist dagegen deutlich zur Spitze hin gebogen; die beiden Ebenen (Co2, Co3, Co4) und (Co3, Co4, C31) bilden einen Winkel von 17°.

Die ermittelten Bindungslängen innerhalb der Allylreste der Phosphan-Liganden sind durch die z. T. recht große Anisotropie der Temperaturfaktoren kleiner als es der Erwartung entspricht. Vor allem wird in den Abständen C4 – C5 und C9 – C10 mit 111 bzw. 121 pm der normale Wert für eine C – C-Doppelbindung (133 pm) deutlich unterschritten.

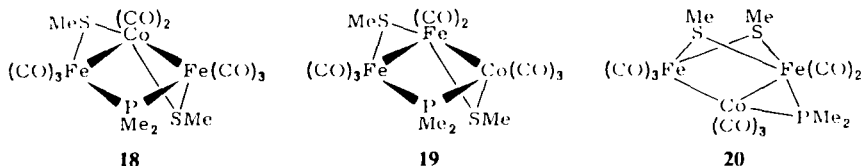
Das ¹H-NMR-Spektrum von **12** (in CDCl₃, int. TMS) zeigt – in Übereinstimmung mit den röntgenstrukturanalytischen Befunden – die Signale der beiden Allyldimethylphosphan-Liganden. Da das ¹H-NMR-Spektrum des freien Allyldimethylphosphans bislang nicht beschrieben wurde, sei das Spektrum von Allyldiphenylphosphan (**17**) zum Vergleich herangezogen²³⁾. Die Methylgruppen von **12** erzeugen ein Dublett bei 1.32 ppm mit ²J_{PH} = 8.8 Hz. An der Basis sind die beiden Signale verbreitert und nicht mehr voneinander getrennt; dies läßt auf einen Übergang zum Pseudotriplett²⁴⁾ schließen und damit auf eine nicht vernachlässigbare long-range-P-H-Kopplung (⁵J_{PH} ≠ 0). Ein Triplett bei 2.57 ppm mit J = 7.9 Hz läßt sich den Protonen der phosphorgebundenen Methylengruppen zuordnen. Die Triplettstruktur kann durch die Annahme erklärt werden, daß die beiden Kopplungskonstanten ²J_{PH} und ³J_{HH} zufällig gleich groß sind. Beim Vergleich mit den entsprechenden Werten von **17** (δ = 2.77, ²J_{PH} < 0.8, ³J_{HH} = 7.0 Hz) fällt der drastische Unterschied in den P-H-Kopplungskonstanten auf. Die Zunahme dieser Kopplung bei Koordination einer R₃P-Gruppe an ein Metall ist allerdings nicht ungewöhnlich²⁵⁾. Die restlichen drei Protonen des Allylrestes erzeugen ein Multipllett im Bereich zwischen 5.9 und 5.0 ppm. Die entsprechenden chemischen Verschiebungen in **17** betragen 5.69, 4.90 und 4.86 ppm.

Darstellung und Struktur von Fe₂Co(CO)₈[μ-SCH₃]₂[μ-P(CH₃)₂] (**18**)

Im Gegensatz zu **2** reagiert ein Isomerengemisch von **3** schon bei Raumtemperatur mit **4**. Dabei entsteht neben geringen Mengen nicht identifizierter Nebenprodukte der neue Hetero-Dreikernkomplex **18**. Die Ausbeuten an analysenreinem Material liegen nach dreitägiger Reaktion bei 50%. Die Zuordnung der Struktur **18** erfolgte aufgrund röntgenstrukturanalytischer und NMR-spektroskopischer Untersuchungen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß das Vorliegen der Alternativstruktur **19** nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann.

Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte, daß in dem erhaltenen Komplex zwei Metalltricarbonyl- und eine Metalldicarbonyl-Einheit durch zwei Metall-Metall-Bindungen so-

wie zwei Methylsulfid- und eine Dimethylphosphid-Brücke miteinander verknüpft sind. Der Verbindung wurde daraufhin zunächst die Struktur **19** zugeordnet. Denn **19** läßt sich als Produkt einer einfachen Umlagerung des Komplexes **6** verstehen, der eigentlich synthetisiert werden sollte.



19 ist (ebenso wie **18**) mit der 18-Elektronen-Regel, dem Massenspektrum und den Elementaranalysen in Einklang. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit einem Singulett bei 1.90 und einem Dublett bei 1.25 ($J_{\text{PH}} = 9.0$ Hz) war allerdings nur unter der Annahme mit **19** vereinbar, daß die chemischen Verschiebungen der beiden S-Methylgruppen zufällig gleich groß seien. Auch das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ließ Zweifel an der Richtigkeit des Strukturvorschlages aufkommen. Es zeigt nämlich ein scharfes Signal bei 24.2 ppm mit einer Halbwertsbreite von 12 Hz. Cobaltgebundene ^{31}P -Kerne geben jedoch erfahrungsgemäß Anlaß zu stark verbreiterten Signalen²⁶⁾. Das von dem cobaltgebundenen ^{31}P -Kern in **1a** erzeugte Signal z. B. weist eine Halbwertsbreite von rund 360 Hz auf. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Befunde bevorzugen wir daher den Strukturvorschlag **18**, müssen dafür aber auf die Möglichkeit verzichten, eine einfache Erklärung für die Entstehung des neuen Komplexes anbieten zu können. Denn die Bildung von **18** beinhaltet nach erfolgter Propen-Eliminierung: a) Insertion des $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragments in die Eisen-Eisen-Bindung unter Bildung der hypothetischen Zwischenstufe **20**, b) Übertragung einer Carbonylgruppe vom Cobalt auf das phosphorgebundene Eisenatom und c) Umlagerung *beider* Methylsulfid-Brücken *und* der Dimethylphosphid-Brücke. Insgesamt sind dies drei Einzelschritte mehr als zur Erklärung der Bildung von **19** genügen würden. Andererseits sind Reaktionen mit schwer durchschaubarem Verlauf auch bei anderen Umsetzungen nach der Propen-Eliminierungsmethode beobachtet worden⁴⁾. Im übrigen spricht auch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse letztlich für das Vorliegen von **18**. Denn die Verfeinerung der Atomparameter auf der Grundlage der Zuordnung in **18** konvergierte bei einem niedrigeren *R*-Wert (4.5%) als die Verfeinerung mit der in **19** postulierten Zuordnung (4.8%).

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von **18** kann sowohl **3a** als auch **3b** als auch ein Gemisch aller drei Isomeren von **3** dienen, wobei letzteres am einfachsten erhältlich und daher vorzuziehen ist. Ein Überschuß an Dimethylphosphan bei der Darstellung des Isomerengemisches stört nicht, da auch das Disubstitutionsprodukt **10** mit **4** zu **18** reagiert.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **18** sind in den Tab. 4, 5 zusammengefaßt, die Atombezeichnung geht aus Abb. 2 hervor. **18** zeigt im kristallisierten Zustand zweizählige Drehsymmetrie, gehört also zur Punktgruppe $C_2(2)$. Die Symmetrieachse, gleichzeitig kristallographische Drehachse, enthält das Cobalt- und das Phosphoratom und führt die beiden $[(\text{CO})_3\text{Fe}-\text{SCH}_3]$ -Fragmente ineinander über. Die

„Hauptebene“ des Moleküls wird durch die drei Metallatome und das Phosphoratom definiert; die Anordnung dieser vier Atome ist aufgrund der kristallographischen Symmetrie exakt planar. Die beiden Methylsulfid-Brücken sind nach zwei verschiedenen Seiten von der Hauptebene weggeknickt (Interplanarwinkel: 93°).

Tab. 4. Atomparameter von **18**

Atom	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
CO	0.5000	0.0904(1)	0.2500	2.88(4)	1.75(3)	3.19(4)	0.0	0.32(3)	0.0
Fe	0.3533(1)	0.2052(0)	0.3243(1)	2.92(3)	2.16(2)	3.46(3)	0.02(2)	1.09(2)	0.19(2)
P	0.5000	0.2870(1)	0.2500	3.27(7)	1.79(6)	3.25(7)	0.0	1.14(6)	0.0
S	0.3100(1)	0.1432(1)	0.1585(1)	2.92(5)	2.47(4)	3.51(5)	-0.12(4)	0.14(4)	0.29(4)
C11	0.4553(6)	0.2203(3)	0.4564(5)	4.3(2)	2.9(2)	4.1(3)	-0.1(2)	1.7(2)	0.2(2)
O11	0.5177(5)	0.2305(3)	0.5428(4)	6.3(3)	5.4(2)	4.0(2)	-0.9(2)	0.8(2)	-0.1(2)
C12	0.2429(6)	0.2947(4)	0.3167(5)	3.6(2)	4.1(2)	5.7(3)	0.6(2)	2.1(2)	0.7(2)
O12	0.1754(5)	0.3520(3)	0.3144(5)	6.8(3)	5.0(2)	9.3(3)	3.1(2)	3.8(3)	1.8(2)
C13	0.2461(6)	0.1354(4)	0.3824(5)	4.0(2)	3.8(2)	4.9(3)	-0.2(2)	1.7(2)	0.2(2)
O13	0.1757(5)	0.0943(3)	0.4216(5)	6.3(3)	5.6(2)	8.2(3)	-1.6(2)	3.5(2)	1.1(2)
C21	0.4511(6)	0.0145(3)	0.3426(5)	4.1(2)	4.1(2)	3.8(2)	-0.1(2)	0.1(2)	-0.1(2)
O21	0.4206(6)	-0.0360(3)	0.3979(4)	8.4(3)	4.0(2)	5.7(2)	-1.4(2)	1.2(2)	1.4(2)
C1	0.1752(6)	0.0648(4)	0.1444(6)	3.8(3)	3.9(3)	6.9(4)	-1.5(2)	0.0(2)	0.0(3)
C2	0.4103(6)	0.3622(3)	0.1474(5)	5.0(3)	2.9(2)	4.7(3)	1.4(2)	1.4(2)	1.2(2)

Tab. 5. Atomabstände und Bindungswinkel in **18**

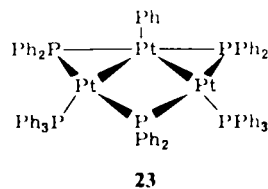
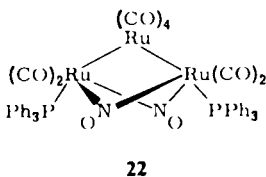
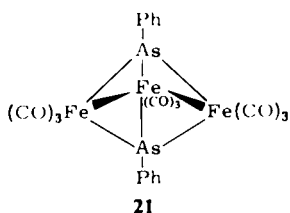
Abstand	Länge pm	Winkel	Grad	Winkel	Grad
<u>1. Bindungslängen</u>		<u>1. am Cobalt</u>		P-Fe-C11	101.1(3)
Co-Fe	262.3(1)	Fe-Co-Fe'	92.90(4)	P-Fe-C12	90.4(3)
Co-S	220.7(1)	Fe-Co-S	54.37(4)	P-Fe-C13	94.5(3)
Co-C21	179.3(6)	Fe-Co-S'	93.63(5)	C11-Fe-C12	101.1(3)
Fe-S	223.8(2)	Fe-Co-C21	89.3(2)	C11-Fe-C13	90.4(3)
Fe-P	229.7(1)	Fe-Co-C21'	158.7(2)	C12-Fe-C13	94.5(3)
Fe-C11	177.5(5)	S-Co-S'	135.73(6)	<u>3. am Schwefel</u>	
Fe-C12	179.4(6)	S-Co-C21	104.8(2)	Co-S-Fe	72.34(5)
Fe-C13	179.5(6)	S-Co-C21'	104.4(2)	Co-S-C1	111.2(2)
S-C1	183.0(6)	C21-Co-O21'	96.3(3)	Fe-S-C1	113.1(3)
P-C2	184.4(6)	<u>2. am Eisen</u>		<u>4. am Phosphor</u>	
C11-O11	114.5(7)	Co-Fe-S	53.29(4)	Fe-P-Fe	111.76(7)
C12-O12	113.2(8)	Co-Fe-P	77.67(5)	Fe-P-C2	111.2(2)
C13-O13	114.3(9)	Co-Fe-C11	98.2(2)	Fe-P-C2'	111.0(2)
C21-O21	113.1(8)	Co-Fe-C12	156.5(2)	C2-P-C2'	100.1(3)
<u>2. intramolekulare Kontaktabstände</u>		Co-Fe-C13	98.7(2)	<u>5. an den C-Atomen</u>	
C13-C21	294(1)	S-Fe-P	84.56(5)	Fe-C11-O11	177.9(6)
C1-C13	310(1)	S-Fe-C11	151.5(2)	Fe-C12-O12	178.1(6)
C2-C12	313(1)	S-Fe-C12	106.5(2)	Fe-C13-O13	176.7(6)
C2-C11	303(1)	S-Fe-C13	94.2(2)	Co-C21-O21	177.2(5)

Die Eisen-Cobalt-Abstände sind mit 262.3 pm etwas größer als die Metall-Metall-Bindungslängen in homonuklearen μ_2 -SR-verbrückten Eisen^{27,11)} (250–254 pm) und Cobaltkomplexen²⁸⁾ (246–255 pm) oder in μ_3 -S-verbrückten Eisen-Cobalt-Clustern^{29,30)} (255–257 pm). Als Grund für die Aufweitung in **18** läßt sich auch hier eine Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den CO-Gruppen 21 (21') und 13 (13') anführen: Der

Abstand C13–C21 ist mit 294 pm relativ gering. Bei einem Fe–Co–Fe'-Winkel von 92.9° sind die beiden Eisenatome 380.2(1) pm voneinander entfernt. Zwischen ihnen besteht somit keine direkte bindende Beziehung.

Auf den ersten Blick hat es den Anschein, als sei mit der Darstellung von **18** das Ziel der Synthese eines basenverbrückten Komplexes mit sequentieller Metall-Metall-Bindung erreicht, denn der Komplex enthält drei Metallatome und nur zwei Metall-Metall-Bindungen. Komplexe mit sequentieller Metall-Metall-Bindung müssen unserem Verständnis nach aber die folgenden Merkmale aufweisen: Die Metallatome bilden eine angenähert lineare Anordnung, d. h. der Winkel $M-M'-M''$ liegt näher bei 180 als bei 90 Grad, und die endständigen Metallatome sind nicht durch einen gemeinsamen Brückenliganden direkt miteinander verbunden.

18 erfüllt diese Bedingung nicht. Während von basenverbrückten Komplexen, die der angegebenen Definition genügen, bisher nur eine geringe Zahl bekannt ist³¹⁾, sind viele Dreikernkomplexe mit zwei Metall-Metall-Bindungen beschrieben, in denen wie in **18** der $M-M'-M''$ -Winkel nahe bei 90 Grad liegt und ein μ_2 - oder μ_3 -Ligand die terminalen Metallatome verbrückt. Als Beispiel seien nur die drei Vertreter **21**³²⁾, **22**³³⁾ und **23**³⁴⁾ genannt.



Innerhalb der letztgenannten Gruppe sind aber Komplexe mit drei μ_2 - ER_x -Brücken eine Seltenheit. Uns ist neben **18** als weiteres Beispiel nur noch der Platinkomplex **23** bekannt. Von diesem unterscheidet sich **18** vor allem durch die Nicht-Planarität des Schweratomgerüsts und durch das Auftreten zweier verschiedener Metalle und zweier verschiedener Brückenliganden.

Mit der Bildung von **12** und **18** hat die Propen-Eliminierungs-Methode uns ein weiteres Mal mit unerwarteten Verbindungen überrascht. Die gezielte Synthese eines basenverbrückten Komplexes mit sequentiellen Metall-Metall-Bindungen nach dieser Methode steht also noch aus.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unterstützt. Für die Massenspektren sind wir Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, zu Dank verpflichtet. Das *Rechenzentrum der Universität Freiburg* stellte großzügig Rechenzeit zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Die präparativen Arbeiten wurden unter Luftausschluß in trockenen und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. Für chromatographische Trennungen wurde Kieselgel verwendet, das zuvor 10 h i. Vak. bei 180 °C getrocknet worden war. Das verwendete Hexan hatte einen Siedebereich von 60–70 °C. Die UV-Bestrahlung wurde mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner vom Typ Hanau TQ 150-Z3 durchgeführt. — IR-Daten (Cyclohexan-Lösungen, Gerät: Perkin-Elmer 177) beziehen sich auf die CO-Valenzschwingungen. — NMR-Spektren: Varian-T60A-Gerät mit PFT-Ausrüstung. — PMe_2H^4) und die Komplexe **4**⁴), **7**⁵) und **8**⁶) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Pentacarbonyl(dimethylphosphan)-bis(μ -dimethylphosphido)-diseisen(Fe–Fe) (2) und Tetracarbonylbis(dimethylphosphan)-bis(μ -dimethylphosphido)-diseisen(Fe–Fe) (9): Die Lösung von 3.5 g (8.7 mmol) **7** in 80 ml Benzol wurde mit 4 ml einer 5 M benzolischen Lösung von PMe_2H versetzt. Das Gemisch wurde bei –60 °C mit UV-Licht bestrahlt, zunächst 5 h bei Normaldruck, dann 11 h unter vermindertem Druck, indem das Reaktionsgefäß von Zeit zu Zeit kurzfristig an ein Vakuumssystem angeschlossen wurde. Nach beendeter Bestrahlung wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand an einer 4 cm \times 20 cm-Säule chromatographiert. Als Laufmittel diente Benzol/Hexan (1:7), dessen Benzolgehalt langsam auf 25% gesteigert wurde. Aus der ersten, gelben Fraktion wurde durch Kristallisation aus Benzol 0.66 g (19%) **7** gewonnen. Die zweite, orangefarbene Fraktion lieferte nach Kristallisation aus heißem Petrolether 0.70 g (19%) **2** in Form größerer orangefarbener Kristalle vom Schmp. 175–177 °C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{P}_3$ (435.9) Ber. C 30.31 H 4.39 Fe 25.6 Gef. C 30.72 H 4.60 Fe 24.4

Aus der dritten, roten Fraktion wurden nach Umkristallisieren aus wenig Hexan bei –30 °C 0.11 g (2.6%) **9** als rotes Kristallpulver vom Schmp. 170–173 °C erhalten.

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_4$ (469.9) Ber. C 30.67 H 5.58 Fe 23.8 Gef. C 30.61 H 5.77 Fe 22.5

Pentacarbonyl(dimethylphosphan)-bis(μ -methylthio)-diseisen(Fe–Fe) (3): Zu 0.88 g (2.4 mmol) **8** (*syn/anti*-Isomerengemisch) in 20 ml Toluol wurden bei 0 °C langsam 4 ml einer 0.6 M Lösung von PMe_2H in Toluol getropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Das zurückbleibende rote Öl wurde an einer 2 cm \times 40 cm-Säule chromatographiert. Als Laufmittel wurde Benzol/Hexan (1:10) verwendet, dessen Benzolgehalt langsam auf 20% gesteigert wurde. Die ersten beiden, orangefarbenen Fraktionen enthielten die beiden Isomeren des Ausgangskomplexes in geringen Mengen. Aus der dritten, roten Fraktion wurden nach Trocknen i. Vak. 0.46 g (47%) **3a** als rotes, zersetzliches, nicht analysenreines Öl erhalten. Die vierte, rote Fraktion lieferte nach Einengen zur Trockne, Aufnahme in wenig Hexan und langsamem Abkühlen auf –80 °C 0.06 g (6%) dunkelrotes kristallisiertes **3b** vom Schmp. 55–56 °C.

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{PS}_2$ (408.0) Ber. C 26.50 H 3.21 S 15.72 Gef. C 26.76 H 3.10 S 15.36

Tetracarbonylbis(dimethylphosphan)-bis(μ -methylthio)-diseisen(Fe–Fe) (10): Die Lösung von 0.20 g (0.53 mmol) **8** (*syn/anti*-Isomerengemisch) in 10 ml Benzol wurde mit 0.5 ml einer 5 M benzolischen Lösung von PMe_2H versetzt. Nach eintägiger Reaktion wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Als Rückstand verblieb ein rotes, zersetzliches, nicht analysenreines Öl, welches spektroskopisch charakterisiert wurde und laut IR-Spektrum weder **8** noch **3** enthielt. Versuche zur chromatographischen Trennung des entstandenen Isomerengemisches von **10** waren erfolglos.

Bis(allyldimethylphosphan)decacarbonyl-tetrahydro-tetracobalt(6 Co–Co) (12): 0.50 g (1.15 mmol) **2** wurden mit 10 ml Benzol und 0.35 g (1.9 mmol) **4** versetzt und 4 d bei 65 °C gerührt. Nach Zugabe von weiteren 0.20 g (1.1 mmol) **4** und weiteren 10 d Reaktionszeit wurde die Reak-

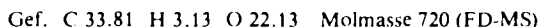
tion abgebrochen. Die flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde einer Dünnschichtchromatographie an 1-mm- und 2-mm-Kieselgelplatten unter Schutzgasatmosphäre unterzogen, Laufmittel Benzol/Hexan (1:8). Das die einzelnen Banden tragende Kieselgel wurde in einer Schutzgasapparatur abgekratzt und in je eine Glasfritte übergeführt. Die adsorbierten Substanzen wurden mit THF eluiert, welches dann i. Vak. entfernt wurde. Die Fraktionen sind im folgenden nach fallenden R_f -Werten geordnet aufgeführt.

Die erste, gelbe Fraktion lieferte nach Umkristallisieren aus heißem Hexan 0.11 g (18%) **7**, welches IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

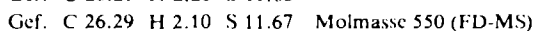
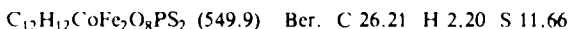
Die zweite, grüne Fraktion wurde wegen zu geringer Substanzmengen nur IR-spektroskopisch charakterisiert: 2021 m, 1994 sst, 1973 st, 1935 ss, 1922 cm^{-1} m.

Die dritte, gelbbraune Fraktion enthielt geringe Mengen eines Substanzgemisches und wurde verworfen.

Die vierte, dunkelbraune Fraktion lieferte nach Umkristallisieren aus Hexan bei -30°C 45 mg (8%, bez. auf **2**) **12** in Form von dunkelbraunen Kristallen vom Schmp. $79-80^\circ\text{C}$. - IR: 2070 Sch, 2065 m, 2028 sst, 2019 st, 2010 Sch, b 1988 m, 1979 s, 1969 s, 1823 m, 1800 cm^{-1} ss, b.



Octacarbonyl-(μ -dimethylphosphido)-bis(μ -methylthio)-diesien-cobalt(2 Fe - Co) (18): Die Lösung von 1.10 g (2.9 mmol) **8** (Isomerenmischung) in 25 ml Toluol wurde bei Raumtemp. mit 0.7 ml einer 5 M Lösung von PMe_2H in Hexan versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurden die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit wenig Hexan und 0.81 g (4.4 mmol) **4** versetzt. Ein nach dreitägigem Stehenlassen gebildeter brauner kristallisierter Niederschlag wurde abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Ausb. an spektroskopisch reinem **18** 1.00 g (63%). Zur weiteren Reinigung wurde an einer $2.5 \text{ cm} \times 55 \text{ cm}$ -Säule mit Benzol/Hexan (1:2) chromatographiert. Aus der ersten, braunen Fraktion wurden nach Einengen zur Trockne, Aufnahme in Toluol und langsamer Konzentrierung der so erhaltenen Lösung i. Vak. 0.80 g (50%) analysenreines **18** in Form größerer schwarzbrauner Kristalle vom Schmp. $141-142^\circ\text{C}$ (Zers.) erhalten. IR: 2038 sst, 2011 st, 1995 m, 1992 Sch, 1986 st, 1977 m, 1974 cm^{-1} Sch.



Kristallographische Daten (nur Reflexe mit $I > 2 \sigma(I)$, alle Intensitäten absorptionskorrigiert, Einheitswichtung).

12: Raumgruppe $P2_1/c$; $Z = 4$, $a = 1098.0(7)$, $b = 1810.9(4)$, $c = 1791.9(3)$ pm, $\beta = 127.53(4)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 1.69$, $d_{\text{gef.}} = 1.68 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 25.6 \text{ cm}^{-1}$, 3084 unabhängige Reflexe, $R = 0.056$, Restelektronendichte zwischen $+0.9$ und $-0.7 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$.

18: Raumgruppe $C2/c$; $Z = 4$, $a = 1018.9(2)$, $b = 1575.1(4)$, $c = 1237.7(5)$ pm, $\beta = 101.19(2)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 1.87$, $d_{\text{gef.}} = 1.85 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 27.0 \text{ cm}^{-1}$, 2238 unabhängige Reflexe, $R = 0.045$, Restelektronendichte zwischen $+0.7$ und $-1.0 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$.

Lösung der Strukturen mit Patterson- und Fourier-Methoden. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Temperaturfaktor-Listen sind bei den Autoren erhältlich.

¹⁾ B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi und D. T. Thompson, Chem. Commun. **1968**, 1506.

²⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **110**, 430 (1977).

³⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 537 (1978).

⁴⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **112**, 2347 (1979).

⁵⁾ R. G. Hayter, Inorg. Chem. **3**, 711 (1964).

⁶⁾ R. B. King, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2460 (1962).

⁷⁾ J. N. Gerlach, S. L. McMullin und P. C. Ellgen, Inorg. Chem. **15**, 1232 (1976).

- 8) *D. T. Thompson*, *J. Organomet. Chem.* **4**, 74 (1965).
- 9) *A. J. de Beer*, *R. J. Haines*, *R. Greatrex* und *N. N. Greenwood*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3271.
- 10) *P. C. Ellgen* und *J. N. Gerlach*, *Inorg. Chem.* **12**, 2526 (1973).
- 11) *G. LeBorgne*, *D. Greandjean*, *R. Mathieu* und *R. Poilblanc*, *J. Organomet. Chem.* **131**, 429 (1977).
- 12) *S. L. Manatt*, *G. L. Juvinall*, *R. I. Wagner* und *D. D. Ellemann*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2689 (1966).
- 13) *R. D. Adams*, *F. A. Cotton*, *W. R. Cullen*, *D. L. Hunter* und *L. Mihichuk*, *Inorg. Chem.* **14**, 1395 (1975).
- 14) *G. B. Butler*, *D. L. Skinner*, *W. C. Bond jr.* und *C. L. Rogers*, *J. Macromol. Sci. Chem.* **4**, 1437 (1970).
- 15) *D. Labroue* und *R. Poilblanc*, *Inorg. Chim. Acta* **6**, 387 (1972).
- 16) *F. H. Carré*, *F. A. Cotton* und *B. A. Frenz*, *Inorg. Chem.* **15**, 380 (1976).
- 17) *P. H. Bird* und *A. R. Fraser*, *J. Organomet. Chem.* **73**, 103 (1974).
- 18) *F. W. B. Einstein* und *R. D. G. Jones*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3359.
- 19) *V. Albano*, *P. Bellon* und *V. Scatturin*, *Chem. Commun.* **1967**, 730.
- 20) *B. F. G. Johnson* und *R. E. Benfield*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1554.
- 21) **14** weist keine symmetrischen CO-Brücken auf, so daß eine entsprechende Klassifikation der Ligandenpositionen nicht möglich ist.
- 22) *B. T. Huie*, *C. A. Knobler* und *H. D. Kaesz*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3059 (1978).
- 23) *P. W. Clark*, *J. L. S. Curtis*, *P. E. Garrou* und *G. E. Hartwell*, *Can. J. Chem.* **52**, 1714 (1974).
- 24) *R. K. Harris*, *Can. J. Chem.* **42**, 2275 (1964).
- 25) *Z. B. P_{Me}₃*: $^2J_{\text{PH}} = 2,9 \text{ Hz}$; *R. R. Holmes* und *R. P. Carter jr.*, *Inorg. Chem.* **2**, 1146 (1963); *P_{Me}₃* in Komplexen: $^2J_{\text{PH}} \approx 10 \text{ Hz}$; vgl. *Z. B. H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **112**, 3773 (1979).
- 26) *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 98; (M) **1977**, 1069.
- 27) *W. Henslee* und *R. E. Davis*, *Cryst. Struct. Commun.* **1**, 403 (1972).
- 28) *C. H. Wei* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3977 (1968).
- 29) *D. L. Stevenson*, *C. H. Wei* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6027 (1971).
- 30) *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, *Angew. Chem.* **92**, 66 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 65 (1980).
- 31) Vgl. *E. Keller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **114**, 1124 (1981), nachstehend.
- 32) *G. Huttner*, *G. Mohr*, *A. Frank* und *U. Schubert*, *J. Organomet. Chem.* **118**, C73 (1976).
- 33) *J. R. Norton* und *J. P. Collman*, *Inorg. Chem.* **12**, 476 (1973).
- 34) *N. J. Taylor*, *P. C. Chieh* und *A. J. Carty*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 448.

[247/80]