

Darstellung und Struktur homo- und heterometallischer dreikerniger μ_3 -RP-verbrückter Cluster μ_3 -RPM₂(CO)₆M'L_n (M = Fe, Ru; M'L_n = η^5 -C₅H₅(CO)₂Mn, Ru(CO)₃H₂)

Josef Schneider, Laszlo Zsolnai und Gottfried Huttner *

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät Chemie der Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 27. Mai 1981

Die Darstellung der heterometallischen Cluster η^5 -C₅H₅(CO)₂MnFe₂(CO)₆ μ_3 -PR (**2**) aus η^5 -C₅H₅(CO)₂MnP(R)Cl₂ (**1**) und Fe₂(CO)₉ sowie aus η^5 -C₅H₅(CO)₂MnP(R)H₂ (**3**) und Fe₃(CO)₁₂ wird für verschiedene organische Reste R beschrieben. Analoge Mangan-Ruthenium-Cluster **4** sind durch Umsetzung von **3** mit Ru₃(CO)₁₂ zugänglich. Der Bau dieser Cluster wird an zwei Beispielen η^5 -C₅H₅(CO)₂MnM₂(CO)₆ μ_3 -PC₆H₁₁ (M = Fe, **2d**; Ru, **4a**) durch Röntgenstrukturanalyse belegt. Homometallische μ_3 -RP-verbrückte Rutheniumcluster Ru₃(CO)₉(μ_2 -H)₂ μ_3 -PR (**5**) entstehen bei der Darstellung der heterometallischen Cluster **4** als Nebenprodukte. Für **5a** (R = c-C₆H₁₁) wird die Atomanordnung einschließlich der Lage der μ_2 -Wasserstoff-Liganden röntgenstrukturanalytisch bestimmt.

Synthesis and Structure of Homo- and Heterometallic Trinuclear μ_3 -RP Bridged Clusters μ_3 -RPM₂(CO)₆M'L_n (M = Fe, Ru; M'L_n = η^5 -C₅H₅(CO)₂Mn, Ru(CO)₃H₂)

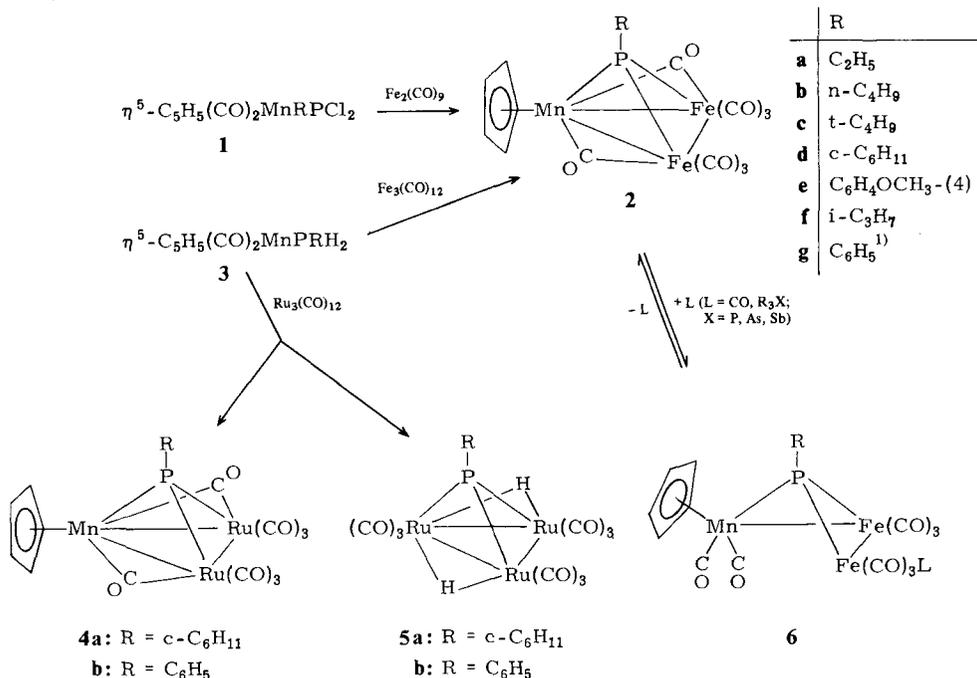
Synthesis of heterometallic clusters η^5 -C₅H₅(CO)₂MnFe₂(CO)₆ μ_3 -PR (**2**) with various organic groups is accomplished on two different routes: Either by reaction of η^5 -C₅H₅(CO)₂MnP(R)Cl₂ (**1**) with Fe₂(CO)₉ or from η^5 -C₅H₅(CO)₂MnP(R)H₂ (**3**) and Fe₃(CO)₁₂. Analogously manganese-ruthenium clusters **4** are available from **3** and Ru₃(CO)₁₂. The structure of these clusters is exemplified for two compounds η^5 -C₅H₅(CO)₂MnM₂(CO)₆ μ_3 -PC₆H₁₁ (M = Fe, **2d**; M = Ru, **4a**) by single crystal X-ray analyses. Homometallic μ_3 -RP bridged ruthenium clusters Ru₃(CO)₉(μ_2 -H)₂ μ_3 -PR (**5**) are obtained as byproducts of the synthesis of **4**. The structure of **5a** (R = c-C₆H₁₁), including the position of the μ_2 -hydrogen ligands, is determined by X-ray methods.

Dichlorophosphan-Komplexe des Typs η^5 -C₅H₅(CO)₂MnP(R)Cl₂ (**1**) reagieren mit Fe₂(CO)₉ zu den heterometallischen Clustern η^5 -C₅H₅(CO)₂MnFe₂(CO)₆PR¹⁾ (**2**). In besseren Ausbeuten werden die Komplexe **2** durch Umsetzung der Phosphankomplexe η^5 -C₅H₅(CO)₂MnP(R)H₂ (**3**) mit Fe₃(CO)₁₂ erhalten²⁾. Auf gleiche Weise können die zu **2** analogen Rutheniumcluster η^5 -C₅H₅(CO)₂MnRu₂(CO)₆PR (**4**) dargestellt werden.

Dreikernige Cluster vom Typ **2** addieren reversibel Liganden L zu **6** unter Öffnung von Metall-Metall-Bindungen³⁾. Da diese Reaktion über einen weiten Bereich von Substituenten R und Liganden L reversibel verläuft, eignen sich die Verbindungen **2** in besonderer Weise für eine kinetische Analyse dieses für das Verständnis der Reaktivität von Clustern wichtigen Phänomens.

Als Basis für weitere kinetische Untersuchungen haben wir Synthesen für **2a–g** ausgearbeitet¹⁾ und diese auf die Darstellung analoger Rutheniumcluster **4** übertragen.

Zwei Struktur-Analysen belegen den analogen Bau von **2** und **4**. Außerdem konnte bei der Synthese von **4** eine weitere dreikernige Rutheniumverbindung mit der Summenformel $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{H}_2\text{PR}$ isoliert werden, der nach der Röntgenstrukturbestimmung die Struktur **5** zukommt und die somit eine Analogverbindung der entsprechenden Di-μ-hydridoisen-Cluster darstellt²⁾.



Präparative Ergebnisse

Die noch nicht beschriebenen Ausgangskomplexe **1** und **3** entstehen auf dem üblichen Wege^{4,5)} durch Austausch des Liganden Tetrahydrofuran gegen RPhCl_2 bzw. RPH_2 in dem photochemisch in THF aus $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_3\text{Mn}$ erhaltenen $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnTHF}$ -Komplex. Die blaßgelben bis orange gefärbten Kristalle von **1** und **3** sind auch an Luft längere Zeit beständig.

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ reagiert mit den Komplexen **1** in toluolischer Lösung bei $30\text{--}45^\circ\text{C}$ während $12\text{--}48\text{ h}$ zu den $\mu_3\text{-RP}$ -verbrückten Clustern **2**¹⁾ (Ausbeuten $4\text{--}19\%$), in denen die beiden Halogenreste der Ausgangsverbindungen **1** durch die Eisenatome eines $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Fragmentes ersetzt sind.

In wesentlich verbesserten Ausbeuten ($45\text{--}62\%$) können die Cluster **2** nach 12- bis 16stündiger Reaktion von **3** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ dargestellt werden. Die Umsetzung von **3** mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ liefert die zu **2** homologen Mangan-Ruthenium-Cluster **4**.

Die nahezu schwarz glänzenden Kristalle von **2** lösen sich schlecht in *n*-Pentan und *n*-Hexan, gut dagegen mit rotbrauner Farbe in Toluol und THF. Die leuchtend roten Kristalle von **4** lösen sich ebenfalls in Alkanen schlecht; in THF, Toluol oder chlorierten

Tab. 1. Spektroskopische Daten für η^5 -C₃H₅(CO)₂MnM₂(CO)₆PR (M = Fe, Ru)

Verbindung	¹ H-NMR ^{a)}	³¹ P-NMR ^{b)}	IR ^{c)}
2a R = CH ₂ CH ₃ a b	b 1.8 (m), [3H] a 2.8 (m), [2H]	452	2059 (s), 2009 (vs), 1982 (s), 1968 (m), 1954 (w), 1867 (m), 1832 (w)
2b R = <i>n</i> -C ₄ H ₉	2.4 (m), [9H] 1.7 (d), [9H] (<i>J</i> _{PH} = 22 Hz)	472	2058 (s), 2018 (vs), 1998 (s), 1977 (m), 1961 (w), 1889 (m), 1857 (w)
2c R = <i>t</i> -C ₄ H ₉ 2d R = <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	2.7 (m), [11H] a 3.9 (s), [3H] b 7.4 (m), 8.3 (m) [2H] [2H] (<i>J</i> _{PH} = 1.9 Hz)	519	2057 (s), 2010 (vs), 1987 (s), 1970 (m), 1950 (w), 1866 (m), 1829 (w)
2e R = CH ₃ OC ₆ H ₄ a b	4.9 (d), [5H] [1H] a 2.5 (m), [1H] b 1.8 (dd), [6H] (<i>J</i> _{PH} = 1.9 Hz)	503	2058 (s), 2036 (vs), 2009 (s), 1987 (m), 1972 (m), 1878 (m), 1841 (w)
2f R = <i>i</i> -CH(CH ₃) ₂ a b	4.0 (d), [5H] (<i>J</i> _{PH} = 1.8 Hz)	483	2060 (s), 2022 (vs), 2002 (s), 1983 (m), 1972 (m), 1884 (m), 1856 (m)
4a R = <i>c</i> -C ₆ H ₁₁	3.9 (d), [11H] [5H] (<i>J</i> _{PH} = 2.0 Hz)	435	2069 (s), 2036 (vs), 2009 (s), 1987 (m), 1972 (m), 1878 (m), 1841 (w)
4b R = C ₆ H ₅	7.4 (m), [5H] [5H] (<i>J</i> _{PH} = 2.1 Hz)	390	2071 (s), 2024 (vs), 2010 (s), 1985 (m), 1961 (m), 1888 (m), 1857 (w)

a) δ -Werte in ppm rel. ext. TMS (in [D₆]Aceton). – b) δ -Werte in ppm rel. H₃PO₄ mit δ (P(OMe)₃) = 139 in Toluol. – c) δ cm⁻¹ in *n*-Hexan/CaF₂ (w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark).

Kohlenwasserstoffen sind sie mit oranger oder hellroter Farbe gut löslich. Die Cluster **2** und **4** schmelzen im allgemeinen unter Zersetzung zu $M_3(CO)_9(PR)_2$ ($M = Fe, Ru$) zwischen 154 und 194 °C und sind an Luft beständig.

Die *IR-Spektren* von **2** und **4** zeigen im ν_{CO} -Bereich in Lösung (*n*-Hexan) ausnahmslos sieben Absorptionen, die in ihrer Lage und Intensität jeweils nahezu übereinstimmen, so daß die für **2d** und **4a** strukturanalytisch ermittelte Anordnung der CO-Gruppen auch in den anderen Fällen unverändert vorliegen dürfte. Die Schwingungen im Bereich von ca. 1870 und ca. 1840 cm^{-1} können den beiden Brückencarbonylgruppierungen zugeordnet werden (Tab. 1).

Im *¹H-NMR-Spektrum* findet man Resonanzen im Bereich um 3.7–4.9 ppm für die Cyclopentadienylprotonen sowie die Signale der Reste R am μ_3 -Phosphoratom mit den jeweils typischen Verschiebungen (Tab. 1).

Das *³¹P-NMR-Spektrum* (Tab. 1) zeigt immer ein scharfes Singulett mit starker Verschiebung zu tieferem Feld (400–500 ppm), wie sie für μ_3 -RP-Liganden typisch ist.

Beim *elektronenstoßinduzierten Zerfall* zeigen die Cluster **2** und **4** ein recht einheitliches Verhalten. Neben der Masselinie für das Molekül-Ion beobachtet man die Signale sämtlicher Ionen, die durch sukzessive Abspaltung der 8 CO-Gruppen entstehen. Massenspektren für die Fragmente $C_5H_5MnPR^+$, $C_5H_5MnMPPR^+$, M_2PR^+ und $C_5H_5MnP^+$ deuten auf die große Stabilität der Metall-Phosphor-Gruppierung in den Ionen hin.

Röntgenstrukturanalysen von **2d** und **4a***)

Kristalldaten sowie Angaben zum Lösungsweg enthält Tab. 2. Abb. 1 zeigt je eine Ansicht der Moleküle. Die Strukturparameter sind in Tab. 3 und 4 wiedergegeben.

In den Verbindungen **2d** und **4a** liegt der gleiche Strukturtyp wie in $\eta^5-C_5H_5(CO)_2-MnFe_2(CO)_6PC_6H_5$ vor¹⁾. Zwei Eisen- bzw. zwei Rutheniumatome und ein Manganatom bilden einen dreigliedrigen Metallocyclus. An jedes Eisen- (oder Rutheniumatom) sind drei terminale CO-Gruppen gebunden, während die beiden Carbonylgruppen des $\eta^5-C_5H_5(CO)_2Mn$ -Fragmentes unsymmetrische Brücken zu den Fe- bzw. Ru-Atomen ausbilden. Die drei Metallatome spannen somit die Grundfläche einer idealisierten trigonalen Pyramide auf, deren Spitze von dem Phosphoratom des $\mu_3-C_6H_{11}P$ -Liganden eingenommen wird. Näherungsweise folgt die Anordnung einer C_5 -Symmetrie (Spiegelebene durch Mn, P und die Mitte der Fe–Fe- bzw. Ru–Ru-Bindung).

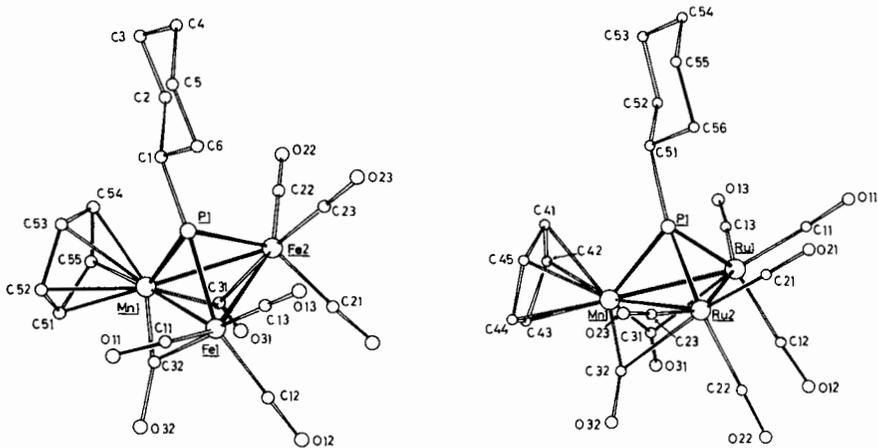
Gegenüber $\eta^5-C_5H_5(CO)_2MnFe_2(CO)_6PC_6H_5$ ¹⁾, von dem sich **2d** lediglich durch den Ersatz der Phenyl- durch die Cyclohexylgruppe unterscheidet, bestehen nur geringfügige Unterschiede in den Bindungslängen und -winkeln. So beobachtet man z. B. eine Mn(1)–Fe(2)-Bindungslänge von 275.2 (4) pm bei dem phenyl-substituierten Cluster¹⁾, während sie bei **2d** 270.6 (1) pm beträgt. Die beiden anderen Metall-Metall-Bindungen sind in beiden Clustern im wesentlichen gleich lang (**2d**: Mn(1)–Fe(1) 274.8 (1), Fe(1)–Fe(2) 267.5 (1) pm bzw. 274.2 (4) und 268.6 (4) pm in $\eta^5-C_5H_5(CO)_2-MnFe_2(CO)_6PC_6H_5$ ¹⁾).

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50036, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Daten zur Strukturanalyse von **2d**, **4a** und **5a**^{a)}

Verbindung	$\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnFe}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_{11})$ (2d)	$\eta^5\text{-C}_3\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnRu}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_{11})$ (4a)	$\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_{11})$ (5a)
Molmasse	570	660	671
Kristallabmessungen	$0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$	$0.2 \times 0.2 \times 0.4 \text{ mm}^3$	$0.2 \times 0.3 \times 0.3 \text{ mm}^3$
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (pm)	806.2 (4), 1675 (1), 1596 (1)	1131 (2), 1165 (2), 1776 (2)	1241 (1), 1284 (1), 1433 (1)
α , β , γ (°)	90, 100.41 (4), 90	90, 107.40 (4), 90	101.33 (7), 101.65 (8), 90.29 (8)
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
Z	4	4	4
Meßtemperatur (°C)	-60	-80	-80
ω -scan, $\Delta\omega$ (°)	1.0	1.0	1.0
$\dot{\omega}$ (° min ⁻¹)	1.0–29.3	1.0–29.3	1.0–29.3
2 θ -Bereich (°)	2.0–44.0	2.0–42.0	2.0–40.0
λ -Mo- K_α (Graphit-Monochromator) (pm)	71.069	71.069	71.069
Verwendete unabhängige Reflexe	2197 ($I \geq 10\sigma(I)$)	1890 ($I \geq 8\sigma(I)$)	3420 ($I \geq 7\sigma(I)$)
Exp. Absorptionskorrektur (ψ -Scan)	+	+	+
Lösungsmethode	direkt	direkt	direkt
Programme	Shel-XTL	Shel-XTL	Shel-XTL
Verfeinerung	volle Matrix	volle Matrix	volle Matrix
Programme	EXTL	EXTL	EXTL
Übereinstimmungsfaktor R_1	0.051	0.037	0.041

a) In Klammern Standardabweichungen der letzten jeweils angegebenen Dezimale.

Abb. 1. Molekülstruktur von **2d** (links) und **4a** (rechts)Tab. 3. Strukturparameter von **2d**^{a)}

Lageparameter ^{b)}					Abstände und Winkel (pm bzw. °)	
Atom	x/a	y/b	z/c	B		
Fe1	0.3271(1)	0.50570(5)	0.17007(5)		Mn(1) - Fe(1)	274.8(1)
C11	0.1467(9)	0.5688(4)	0.1640(4)	2.0(1)	Mn(1) - Fe(2)	270.6(1)
O11	0.0331(7)	0.6111(3)	0.1572(3)	3.3(1)	Fe(1) - Fe(2)	267.5(1)
C12	0.4962(9)	0.5767(4)	0.1740(4)	2.0(1)	Fe(1) - P(1)	213.7(2)
O12	0.6009(7)	0.6220(3)	0.1718(3)	3.3(1)	Fe(1) - P(1)	214.8(2)
C13	0.2977(9)	0.4955(4)	0.0606(4)	2.4(1)	Mn(1) - P(1)	222.0(2)
O13	0.2787(8)	0.4895(3)	-0.0142(4)	4.5(1)	P(1) - C(1)	184.0(6)
Mn1	0.3560(1)	0.4279(1)	0.3236(1)		Fe(1) - C(11)	178.7(7)
C31	0.5852(8)	0.4277(4)	0.3417(4)	1.9(1)	Fe(1) - C(12)	180.2(7)
O31	0.7202(7)	0.4361(3)	0.3834(3)	3.2(1)	Fe(1) - C(13)	172.9(7)
C32	0.3750(8)	0.5358(4)	0.3179(4)	1.8(1)	Fe(2) - C(21)	178.4(7)
O32	0.3933(6)	0.6009(3)	0.3440(3)	2.8(1)	Fe(2) - C(22)	176.3(7)
Fe2	0.5351(1)	0.3808(1)	0.2044(1)		Fe(2) - C(23)	175.1(7)
C21	0.7216(9)	0.4382(4)	0.2045(4)	2.2(1)	Fe(1) - C(32)	237.6(6)
O21	0.8475(7)	0.4718(3)	0.2062(3)	3.5(1)	Fe(2) - C(31)	229.3(6)
C22	0.6228(9)	0.2924(4)	0.2535(4)	2.5(1)	Mn(1) - C(31)	181.8(7)
O22	0.6834(7)	0.2362(3)	0.2883(4)	4.3(1)	Mn(1) - C(32)	181.7(6)
C23	0.5165(10)	0.3448(5)	0.1001(5)	3.1(1)	Fe(1) - Mn(1) - Fe(2)	58.74(3)
O23	0.5040(8)	0.3190(4)	0.0316(4)	4.8(1)	Fe(1) - Fe(2) - Mn(1)	61.42(3)
P1	0.2654(2)	0.3843(1)	0.1919(1)		Fe(2) - Fe(1) - Mn(1)	59.84(3)
C2	0.1537(10)	0.2274(4)	0.1766(5)	3.2(2)	Fe(1) - C(32) - Mn(1)	80.7(2)
C3	0.0161(10)	0.1671(5)	0.1428(5)	4.0(2)	Fe(2) - C(31) - Mn(1)	81.4(2)
C4	-0.0298(10)	0.1721(5)	0.0464(5)	3.5(2)	Fe(1) - P(1) - C(1)	137.5(2)
C5	-0.0786(10)	0.2547(5)	0.0172(5)	4.0(2)	Fe(2) - P(1) - C(1)	131.3(2)
C6	0.0566(10)	0.3165(5)	0.0505(5)	3.3(2)	Mn(1) - P(1) - C(1)	137.5(2)
C1	0.7021(8)	0.3116(4)	0.1472(4)	1.8(1)		
C51	0.2995(10)	0.4464(4)	0.4474(5)	2.9(1)		
C52	0.1470(9)	0.4402(4)	0.3871(4)	2.7(1)		
C53	0.1416(9)	0.3625(4)	0.3523(4)	2.5(1)		
C54	0.2893(9)	0.3226(4)	0.3883(4)	2.6(1)		
C55	0.3843(10)	0.3748(4)	0.4471(4)	2.8(1)		
Anisotrope Temperaturfaktoren ^{b)}						
Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₉
Fe(1)	2.11(5)	1.38(4)	1.00(4)	-0.23(3)	0.12(3)	0.11(3)
Mn(1)	1.75(5)	1.41(4)	0.61(4)	0.00(3)	0.08(3)	0.03(3)
Fe(2)	1.78(5)	1.75(4)	1.23(4)	-0.04(3)	0.25(3)	-0.26(3)
P(1)	1.97(8)	1.39(7)	0.93(6)	-0.26(6)	0.06(5)	-0.09(5)

^{a)} In Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimale. ^{b)} Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$; B, B_{ij} in 10^4 pm^2 .

Tab. 4. Strukturparameter von 4a^{a)}

Lageparameter ^{b)}					Abstände und Winkel (pm bzw. °)	
Atom	x/a	y/b	z/c	B		
Ru1	0.24099 (8)	0.35418 (7)	0.33048 (5)			
Ru2	0.33097 (8)	0.25870 (8)	0.48359 (5)		Mn(1) - Ru(1)	283.8 (2)
Mn1	0.2928 (1)	0.1157 (1)	0.34817 (8)		Mn(1) - Ru(2)	284.8 (2)
P1	0.1535 (2)	0.2188 (2)	0.3875 (2)			
C11	0.1628 (10)	0.4789 (10)	0.3619 (6)	2.3 (2)	Ru(1) - Ru(2)	282.6 (1)
O11	0.1115 (7)	0.5538 (7)	0.3793 (4)	3.5 (2)	Ru(1) - P(1)	225.7 (3)
C12	0.3917 (11)	0.4363 (10)	0.3347 (6)	2.6 (2)	Ru(2) - P(1)	225.5 (3)
O12	0.4811 (8)	0.4876 (7)	0.3391 (5)	4.0 (2)		
C13	0.1465 (10)	0.3598 (9)	0.2217 (6)	2.4 (2)	Mn(1) - P(1)	225.2 (3)
O13	0.0877 (8)	0.3605 (7)	0.1561 (5)	3.9 (2)		
C21	0.2646 (11)	0.3716 (10)	0.5321 (7)	2.4 (3)	P(1) - C(51)	187 (1)
O21	0.2221 (8)	0.4440 (7)	0.5613 (5)	3.9 (2)	Ru(1) - C(11)	187 (1)
C22	0.4935 (11)	0.3284 (10)	0.5086 (7)	2.7 (2)	Ru(1) - C(12)	194 (1)
O22	0.5905 (8)	0.3705 (8)	0.5243 (5)	4.3 (2)		
C23	0.3402 (10)	0.1505 (9)	0.5675 (6)	2.2 (2)	Ru(1) - C(13)	191 (1)
O23	0.3396 (7)	0.0885 (7)	0.6159 (4)	3.4 (2)	Ru(2) - C(21)	185 (1)
C31	0.3617 (10)	0.2039 (10)	0.2891 (6)	2.2 (2)	Ru(2) - C(22)	193 (1)
O31	0.4209 (7)	0.2244 (6)	0.2465 (4)	3.0 (2)	Ru(2) - C(23)	193 (1)
C32	0.4418 (9)	0.1221 (9)	0.4246 (6)	1.8 (2)		
O32	0.5455 (6)	0.0990 (6)	0.4565 (4)	2.2 (1)	Ru(1) - C(31)	246 (1)
C41	0.1343 (10)	0.0080 (10)	0.2957 (6)	3.0 (2)	Ru(2) - C(32)	245 (1)
C42	0.2039 (11)	0.0212 (10)	0.2440 (7)	3.0 (2)		
C43	0.3243 (11)	-0.0242 (11)	0.2807 (7)	3.5 (3)	Mn(1) - C(31)	180 (1)
C44	0.3269 (11)	-0.0661 (11)	0.3550 (7)	3.4 (3)	Mn(1) - C(32)	182 (1)
C45	0.2096 (11)	-0.0457 (10)	0.3655 (6)	2.9 (2)		
C51	-0.0093 (9)	0.1847 (9)	0.3858 (6)	1.8 (2)		
C52	-0.1003 (10)	0.2176 (9)	0.3063 (6)	2.2 (2)		
C53	-0.2340 (11)	0.1892 (10)	0.3071 (7)	2.9 (2)		
C54	-0.2647 (11)	0.2502 (10)	0.3736 (7)	3.0 (2)	Ru(1) - Mn(1) - Ru(2)	59,60 (4)
C55	-0.1720 (11)	0.2207 (11)	0.4523 (7)	3.3 (3)	Mn(1) - Ru(1) - Ru(2)	60.38 (4)
C56	-0.0377 (10)	0.2521 (9)	0.4535 (6)	2.4 (2)	Mn(1) - Ru(2) - Ru(1)	60.01 (4)
					Mn(1) - C(31) - Ru(1)	81.7 (4)
					Mn(1) - C(32) - Ru(2)	82.4 (4)
					Mn(1) - P(1) - C(51)	131.1 (3)
					Ru(1) - P(1) - C(51)	134.6 (3)
					Ru(2) - P(1) - C(51)	134.5 (3)

Anisotrope Temperaturfaktoren ^{b)}						
Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Ru1	2.00 (4)	1.90 (4)	2.06 (4)	-0.10 (3)	0.84 (3)	0.11 (3)
Ru2	1.96 (4)	2.18 (4)	1.75 (4)	-0.11 (3)	0.65 (3)	-0.33 (3)
Mn1	1.48 (7)	1.37 (7)	1.22 (7)	-0.03 (6)	0.59 (5)	-0.28 (5)
P1	1.29 (12)	1.74 (13)	1.40 (11)	-0.22 (10)	0.57 (9)	-0.04 (9)

a) In Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimale. - b) Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$; B, B_{ij} in 10^4 pm^2 .

Der mittlere Eisen-Kohlenstoff-Abstand zu den terminalen CO-Gruppen beträgt bei **2d** 176.9 pm (173.3 pm bei der Phenylverbindung¹⁾). Die an das Manganatom gebundenen Carbonylgruppen bilden stark unsymmetrische Brücken zu den Eisenatomen aus: Mn(1) - C(31) 182 (1), Mn(1) - C(32) 182 (1), Fe(1) - C(32) 238 (1), Fe(2) - C(31) 229 (1) pm.

Die Tatsache, daß hier wie im Phenylanalogen ungleiche Abstände der Eisenatome von den Brückencarbonylkohlenstoffatomen beobachtet werden, läßt darauf schließen, daß die lockeren Brückenbeziehungen insgesamt nur wenig zum Energie-Haushalt der Komplexe beitragen: Verzerrungen, die der unsymmetrischen Umgebung der Cluster im Gitter entsprechen, sind offenbar ohne wesentlichen Energieaufwand möglich. Die gefundene Brückenanordnung entspricht damit vermutlich mindestens ebenso den sterischen Erfordernissen im Cluster, wie sie möglicherweise zu einer Stabilisierung des Gesamtsystems beiträgt.

Der P(1) - C(1)-Abstand des Phosphoratoms zu dem sp³-Kohlenstoff der Cyclohexylgruppe liegt mit 184 (1) pm im erwarteten Bereich und ist um ca. 6 pm länger als der P - C_{sp²}-Abstand im Cluster $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{PC}_6\text{H}_5^{1,15)}$.

Im Rutheniumcluster **4** entspricht die Anordnung der drei Metallatome und des Phosphoratoms ziemlich exakt einer trigonalen Pyramide. Alle drei Metall-Metall-Bindungen sind nahezu gleich lang, ebenso die Metall-Phosphor-Bindungen.

Der mittlere Abstand der Rutheniumatome zu den Kohlenstoffatomen der terminalen CO-Liganden beträgt 190.4 pm. Ähnliche mittlere Ru–C_{CO}-Abstände (189.4 pm) findet man auch bei dem später noch zu diskutierenden Nonacarbonyl- μ_3 -(cyclohexylphosphiniden)- μ -hydrido-triruthenium-Cluster **5a**. Wie bei **2d** und η^5 -C₅H₅(CO)₂-MnFe₂(CO)₆PC₆H₅¹¹ bilden die an das Manganatom gebundenen Carbonylgruppen stark unsymmetrische Brücken zu den beiden Rutheniumatomen aus: Mn(1)–C(31) 180 (1), Mn(1)–C(32) 182 (1), Ru(2)–C(32) 245 (1), Ru(1)–C(31) 246 (1) pm. Wegen dieser strukturellen Analogie zu den beiden Eisenclustern sollte auch für **4** eine ähnliche Reaktivität bezüglich der reversiblen Öffnung der Metall-Metall-Bindungen durch Substrate wie z. B. Phosphane, Arsane und Stibane zu erwarten sein³⁾.

Homometallische Cluster 5

Bei der Darstellung der Mangan-Ruthenium-Cluster **4** aus Ru₃(CO)₁₂ und **3** konnte aus dem Reaktionsgemisch eine weitere, dreikernige μ_3 -RP-Trirutheniumverbindung isoliert werden, der nach der Röntgenstrukturanalyse die Struktur **5** zukommt. Wegen der strukturellen Analogie zum Eisencluster Fe₃(CO)₉(H₂)PR²⁾ ist für **5** eine ähnliche Reaktivität zu erwarten wie für die analogen Eisenverbindungen⁶⁾.

Daher wurde nach einem verbesserten Zugang zu Clustern vom Typ **5** gesucht. Es zeigte sich dabei, daß **5** auch auf direktem Wege, nämlich aus primären Phosphanen RPH₂ und Ru₃(CO)₁₂, mit größeren Ausbeuten (ca. 40–50%) dargestellt werden kann⁷⁾. Auf gleiche Weise wurden vor kurzem die zu **5** analogen Eisencluster erhalten²⁾.

Die leuchtend gelb glänzenden, luftstabilen Kristalle von **5** lösen sich nicht in Wasser und Alkoholen, gut dagegen in allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Vorliegen eines μ_3 -RP-Liganden wird im ³¹P-NMR-Spektrum (in Toluol rel. H₃PO₄ mit δ (P(OMe)₃) 139 ppm) durch jeweils ein scharfes Singulett im charakteristischen Bereich um 300 ppm (328 ppm für **5a** und 279 ppm für **5b**) angezeigt. Im ¹H-NMR-Spektrum (in [D₈]Toluol rel. ext. TMS) findet man Resonanzsignale für die Reste R (**5a**: 1.8 ppm (m) 11H, **5b**: 7.2 ppm (m) 5H) und für die beiden Brückenwasserstoffatome, die durch Kopplung zum Phosphorkern zum Dublett aufgespalten sind (**5a**: –19 ppm (d) 2H, J_{PH} = 16 Hz; **5b**: –18.2 ppm (d) 2H, J_{PH} = 16 Hz). Ähnliche chemische Verschiebungen beobachtet man auch für die Brückenwasserstoffatome (ca. –24 ppm) in den bereits erwähnten Di- μ -hydrido-trieisen-Clustern Fe₃(CO)₉(H₂)PR²⁾. Im Massenspektrum der Verbindungen **5** treten jeweils der Molekülpeak sowie die durch sukzessive Abspaltung der 9 CO-Gruppen entstehenden Fragment-Ionen neben den jeweils um ein oder zwei H-Atome ärmeren Ionen auf. Charakteristisch sind weiterhin Signale für die Ionen Ru₃P⁺, Ru₃PH₂⁺, Ru₂PR⁺ und RuPR⁺. Die IR-Spektren im ν_{CO} -Bereich zeigen ähnlich wie Fe₃(CO)₉(H₂)PR sechs Banden, die ihrer Lage und Intensität nach nahezu gleich sind (**5a**: 2106 (m), 2072 (s), 2046 (vs), 2015 (s), 1997 (m), 1984 (w) cm⁻¹; **5b**: 2104 (m), 2069 (s), 2042 (vs), 2010 (s), 1993 (m), 1980 (w) cm⁻¹), so

daß die für **5a** durch Strukturanalyse ermittelte Anordnung der 9 CO-Gruppen auch in **5b** praktisch unverändert vorliegen dürfte.

Röntgenstrukturanalyse von **5a***)

Die Lage der Brücken-H-Liganden wurde über Differenz-Elektronendichtesynthesen ermittelt und über die Ortskoordinaten sowie die isotropen Temperaturparameter verfeinert. Die Daten zur Strukturanalyse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Eine Ansicht des Moleküls zeigt Abb. 2, die Strukturparameter sind in Tab. 5 und 6 wiedergegeben.

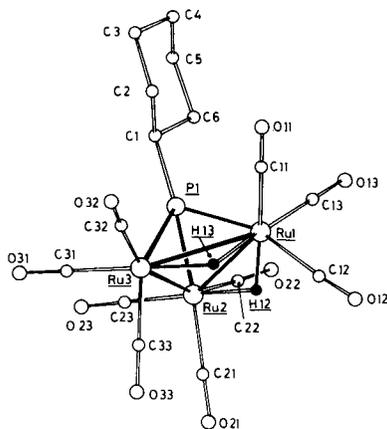


Abb. 2. Projektion der Struktur von **5a**

In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten bindet der Phosphor des $\mu_3\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{P}$ -Restes drei Rutheniumatome, so daß ein trigonal-pyramidales Cluster-Gerüst entsteht. Von den drei Ru-Atomen an der Basis der trigonalen Pyramide trägt jedes drei terminale Carbonylgruppen. Die Rutheniumatome sind durch Metall-Metall-Bindungen untereinander verknüpft, wobei zwei dieser Ru-Ru-Bindungen von Wasserstoff-Liganden überbrückt sind. In Analogie zum entsprechenden Eisencluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H}_2)\text{PPh}^2$ sind somit die Rutheniumatome unterschiedlich koordiniert. Während von Ru(2) und Ru(3) jeweils nur eine Metall-Wasserstoff-Bindung ausgeht, ist Ru(1) mit zwei H-Atomen verbunden. Näherungsweise gehorcht die Anordnung der Atome in der $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{H}_2)\text{P}$ -Einheit einer idealisierten Spiegelsymmetrie mit einer Spiegelebene durch P(1), Ru(1) und die Mitte der Ru(2)-Ru(3)-Bindung. Bedingt durch die unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse an den drei Metallatomen beobachtet man eine Verzerrung der trigonalen Pyramide.

Das Vorliegen zweier verschiedener Sorten von Rutheniumatomen im Cluster wird auch durch unterschiedliche Ru-Ru- und Ru-P-Abstände angezeigt, die sich in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen von **5a** in gleicher Weise zeigen. Die Metall-Metall-Bindung zwischen Ru(2) und Ru(3), die keine Wasserstoff-Brücke trägt, ist mit 283.0 (1) pm (bzw. 283.3 (1) pm in Molekül II) deutlich kürzer als die bei-

*) Siehe Fußnote auf Seite 992.

den anderen, H-verbrückten Ru–Ru-Bindungen, die innerhalb der Fehlergrenzen in beiden Molekülen gleich lang sind (294.2 pm). Ganz ähnliche Unterschiede werden für den analogen Eisencluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H}_2)\text{PPh}^2$ beobachtet. Diese Beobachtungen entsprechen der Regel, nach der H-verbrückte Metall-Metall-Bindungen grundsätzlich länger sein sollten als die Abstände der einfachen Metall-Metall-Bindungen^{8,9}). Dementprechend sind ähnliche Abstandsunterschiede auch für andere dreikernige Rutheniumverbindungen bekannt^{10–14}).

Die P–Ru-Abstände für Ru(2) und Ru(3), die mit jeweils nur einem H-Atom in Wechselwirkung stehen, betragen im Mittel 228.9 (228.5 (3)–229.1 (3) pm), während die entsprechende Bindungslänge von Ru(1), das an zwei Wasserstoffatome gebunden ist, 233.1 (3) pm (bzw. 233.3 (3) pm, Molekül II) beträgt und damit um ca. 4 pm länger ist. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H}_2)\text{PPh}$.

Wie in $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H}_2)\text{PPh}$ sollten sich die unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse an den drei Metallatomen auch in **5a** in den Ru–C_{CO}-Abständen widerspiegeln. Beim Triisenkomplex sind die mittleren Bindungslängen der beiden niedriger koordinierten Eisenatome zu den Kohlenstoffatomen der CO-Liganden untereinander gleich lang und betragen im Mittel 179 pm, während die Abstände des Fe-Atoms mit der höheren Koordinationszahl zu den C_{CO}-Atomen mit durchschnittlich 181 pm etwas länger erscheinen. Bei dem Rutheniumcluster **5a** ist dieser Unterschied noch weniger ausgeprägt. So beträgt der mittlere Ru–C_{CO}-Abstand für das siebenfach koordinierte Ru-

Tab. 5. Lageparameter von **5a**^{a)}

Lageparameter ^{b)}					Lageparameter ^{b)}				
Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Ru1	-0.0074(1)	0.7954(1)	0.1014(1)		Ru4	0.5632(1)	0.6423(1)	0.7381(1)	
Ru2	0.1143(1)	0.6360(1)	0.1959(1)		Ru5	0.4495(1)	0.7048(1)	0.9014(1)	
Ru3	0.1854(1)	0.8524(1)	0.2634(1)		Ru6	0.5251(1)	0.8599(1)	0.8007(1)	
P1	0.0189(2)	0.7739(2)	0.2622(2)		P2	0.3983(2)	0.7211(2)	0.7392(2)	
C11	-0.0788(9)	0.9236(9)	0.1226(8)	3.1(2)	C41	0.5400(9)	0.4916(9)	0.7084(8)	3.4(2)
O11	-0.1258(7)	1.0019(7)	0.1357(6)	5.1(2)	O41	0.5287(7)	0.4009(7)	0.6952(6)	5.4(2)
C12	0.0190(9)	0.8012(9)	-0.0266(8)	3.0(2)	C42	0.5682(11)	0.6494(11)	0.6127(10)	5.0(3)
O12	0.0282(7)	0.8067(7)	-0.1032(6)	4.8(2)	O42	0.5705(10)	0.6545(9)	0.5310(9)	8.4(3)
C13	-0.1384(9)	0.7126(8)	0.0534(8)	2.7(2)	C43	0.7203(10)	0.6597(9)	0.7835(8)	3.4(2)
O13	-0.2189(7)	0.6580(7)	0.0223(6)	4.6(2)	O43	0.8137(7)	0.6731(7)	0.8089(6)	4.8(2)
C21	0.2338(9)	0.5978(9)	0.1306(8)	3.1(2)	C51	0.5380(9)	0.7052(9)	1.0318(8)	3.1(2)
O21	0.3074(7)	0.5789(6)	0.0914(6)	4.5(2)	O51	0.5824(7)	0.7068(7)	1.1089(6)	4.7(2)
C22	0.0132(9)	0.5180(9)	0.1517(8)	3.3(2)	C52	0.3385(9)	0.7851(9)	0.9461(8)	2.9(2)
O22	-0.0506(7)	0.4468(7)	0.1249(6)	5.3(2)	O52	0.2717(7)	0.8378(7)	0.9749(6)	5.0(2)
C23	0.1770(9)	0.5942(9)	0.3105(8)	3.4(2)	C53	0.3700(9)	0.5754(9)	0.8860(8)	2.9(2)
O23	0.2169(7)	0.5664(7)	0.3828(7)	5.4(2)	O53	0.3233(7)	0.4948(7)	0.8737(6)	5.0(2)
C31	0.2543(10)	0.8368(9)	0.3873(9)	3.6(3)	C61	0.5326(10)	0.8980(9)	0.6831(9)	3.8(3)
O31	0.2970(7)	0.8248(7)	0.4643(7)	5.3(2)	O61	0.5382(8)	0.9227(8)	0.6108(7)	6.2(2)
C32	0.1784(9)	1.0018(9)	0.2990(8)	3.0(2)	C62	0.6758(9)	0.9017(9)	0.8642(8)	3.1(2)
O32	0.1743(7)	1.0920(7)	0.3165(6)	5.2(2)	O62	0.7652(7)	0.9226(7)	0.9045(6)	4.5(2)
C33	0.3193(9)	0.8392(9)	0.2154(8)	3.1(2)	C63	0.4420(10)	0.9782(10)	0.8425(8)	3.6(3)
O33	0.4004(7)	0.8272(7)	0.1879(6)	4.8(2)	O63	0.3910(8)	1.0474(8)	0.8677(7)	5.6(2)
C1	-0.0804(8)	0.7888(8)	0.3427(7)	2.1(2)	C14	0.2596(8)	0.7025(8)	0.6612(7)	2.1(2)
C2	-0.1206(13)	0.8998(13)	0.3590(12)	6.9(4)	C15	0.1917(11)	0.7972(10)	0.6856(9)	4.7(3)
C3	-0.2056(15)	0.9104(14)	0.4260(13)	8.2(5)	C16	0.0750(12)	0.7804(12)	0.6195(10)	5.7(3)
C4	-0.2944(14)	0.8313(14)	0.3894(12)	7.2(4)	C17	0.0207(11)	0.6790(11)	0.6250(10)	5.4(3)
C5	-0.2558(13)	0.7256(13)	0.3077(12)	6.7(4)	C18	0.0869(11)	0.5863(11)	0.6019(10)	5.0(3)
C6	-0.1752(11)	0.7105(11)	0.3060(10)	5.0(3)	C19	0.2012(10)	0.6006(10)	0.6665(9)	4.0(3)
HR12	0.062(9)	0.677(9)	0.084(8)	8.3(28)	HR45	0.556(9)	0.640(8)	0.857(8)	3.1(28)
HR13	0.121(9)	0.869(9)	0.146(8)	4.1(28)	HR56	0.529(9)	0.829(9)	0.905(8)	4.9(28)

Anisotrope Temperaturfaktoren ^{b)}						
Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Ru1	2.01(4)	2.82(4)	2.31(4)	-0.20(3)	0.47(3)	0.62(3)
Ru2	2.53(4)	2.73(4)	2.74(4)	0.29(3)	0.85(3)	0.59(3)
Ru3	1.89(4)	3.10(4)	2.53(4)	-0.40(3)	0.55(3)	0.33(3)
P1	1.61(12)	2.32(13)	1.90(13)	-0.17(10)	0.46(10)	0.40(10)
Ru4	1.88(4)	3.75(5)	2.46(4)	0.18(3)	0.46(3)	0.28(3)
Ru5	1.86(4)	2.69(4)	2.22(4)	0.22(3)	0.39(3)	0.66(3)
Ru6	2.07(4)	3.00(4)	2.97(4)	-0.55(3)	0.14(3)	0.92(3)
P2	1.23(12)	2.34(13)	2.01(13)	-0.25(10)	0.06(10)	0.49(10)

^{a)} In Klammern Standardabweichungen der letzten angegebenen Dezimale. – ^{b)} Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^* + B_{22}k^2b^* + B_{33}l^2c^* + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$; B, B_{ij} in 10^4 pm^2 .

Tab. 6. Abstände und Winkel von **5a**

Abstände und Winkel (pm bzw. °)

Molekül I		Molekül II	
Ru(1) - Ru(2)	293.1(1)	Ru(5) - Ru(4)	295.3(1)
Ru(1) - Ru(3)	295.3(1)	Ru(5) - Ru(6)	293.0(1)
Ru(2) - Ru(3)	283.0(1)	Ru(4) - Ru(6)	283.3(1)
Ru(1) - P(1)	233.1(3)	Ru(4) - P(2)	228.8(3)
Ru(2) - P(1)	229.1(3)	Ru(5) - P(2)	233.3(3)
Ru(3) - P(1)	229.1(3)	Ru(6) - P(2)	228.5(3)
Ru(1) - H(12)	170(11)	Ru(5) - H(45)	170(11)
Ru(1) - H(13)	180(11)	Ru(5) - H(56)	190(11)
Ru(2) - H(12)	180(10)	Ru(4) - H(45)	170(10)
Ru(3) - H(13)	180(11)	Ru(6) - H(56)	160(10)
Ru(1) - C(12)	194(1)	Ru(4) - C(43)	192(1)
Ru(2) - C(21)	192(1)	Ru(5) - C(51)	197(1)
Ru(2) - C(33)	192(1)	Ru(6) - C(62)	193(1)
Ru(1) - C(11)	188(1)	Ru(4) - C(41)	190(1)
Ru(1) - C(13)	187(1)	Ru(4) - C(42)	183(1)
Ru(2) - C(22)	189(1)	Ru(5) - C(52)	187(1)
Ru(2) - C(23)	185(1)	Ru(5) - C(53)	189(1)
Ru(3) - C(31)	186(1)	Ru(6) - C(61)	186(1)
Ru(3) - C(32)	189(1)	Ru(6) - C(63)	191(1)
Ru(2) - Ru(1) - Ru(3)	57.50(3)	Ru(5) - Ru(4) - Ru(6)	60.82(3)
Ru(1) - Ru(2) - Ru(3)	61.64(3)	Ru(4) - Ru(5) - Ru(6)	57.58(3)
Ru(1) - Ru(3) - Ru(2)	60.86(3)	Ru(4) - Ru(6) - Ru(5)	61.60(3)
Ru(1) - H(12) - Ru(2)	116.48(4)	Ru(4) - H(45) - Ru(5)	115.87(4)
Ru(1) - H(13) - Mn(3)	112.12(4)	Ru(5) - H(56) - Ru(6)	113.14(4)

Atom 189.1 pm, für die achtfach koordinierten Rutheniumatome 190.1 pm. Der Unterschied ist damit kaum signifikant.

Die systematischen Abweichungen einzelner Abstands- und Winkelwerte von einer dreizähligen Symmetrie deuten die Lage der H-Brückenliganden zwischen den Ru-Atomen Ru(1), Ru(2) und Ru(1), Ru(3) (bzw. Ru(5), Ru(4) und Ru(5), Ru(6) in Molekül II) an, die in der Struktur zudem zweifelsfrei lokalisiert werden konnten.

Die Wasserstoff-Brückenatome, deren Lage- und Temperaturparameter verfeinert wurden, liegen im Mittel 73 pm (H(12) 73, H(13) 73 pm bzw. 73, 75 pm in Molekül II) unterhalb der von den drei Rutheniumatomen aufgespannten Basisfläche auf der Außenseite des Clusters. Im analogen Eisencluster Fe₃(CO)₉(H₂)PPh beträgt der mittlere Abstand von der Grundfläche 55 pm²⁾. Während aber bei der Eisenverbindung unsymmetrische H-Brücken vorzuliegen scheinen, sind in **5a** alle Ru-H-Abstände innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang. Die Beobachtung, daß der mittlere Ru-H-Abstand mit 175 pm um 14 pm länger ist als der Fe-H-Abstand, läßt sich durch den vergleichsweise größeren Radius des Rutheniumatoms deuten. Auch in anderen dreikernigen Ru-Clustern mit Brücken-H-Liganden werden ähnlich große Metall-Wasserstoff-Abstände beobachtet^{8,9)}.

Der Abstand des Phosphoratoms zum sp³-Kohlenstoff, P(1)-C(1), ist mit 184 (1) pm normal¹⁵⁾ und damit erwartungsgemäß um ca. 5 pm länger als der P-C_{sp²}-Abstand im Cluster Fe₃(CO)₉(H₂)PPh²⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. Frau R. Naserke sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter N_2 als Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Reagentien durchgeführt. Zur Chromatographie diente eine kühlbare Säule (20×2.5 cm, Kieselgel Merck 0.063 – 0.200 mm, *n*-Pentan).

1H -NMR-Spektren: Bruker WP 80 CW-Gerät, $30^\circ C$ (Standard TMS intern). – ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT-Gerät (Standard rel. ext. 85proz. H_3PO_4 mit $\delta(P(OMe)_3) = 139$ ppm). – IR-Spektren: Zeiss IR-Spektralphotometer IMR 40, CaF_2 -Küvetten (*n*-Hexan). – Massenspektren: Varian MAT-112 und Varian MAT-312. – Für die photochemischen Umsetzungen wurde eine UV-Lampe Typ Hanau TQ 150 verwendet.

Ausgangssubstanzen

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(dichlorethylphosphan)mangan (**1a**): 5.0 g (24.5 mmol) Tricarbonyl(cyclopentadienyl)mangan werden in 400 ml THF gelöst und in einer Duran-Apparatur 3 h mit einer UV-Lampe bestrahlt. Anschließend wird mit 2.36 g (18 mmol) $Cl_2PC_2H_5^{16}$ versetzt und 12 h gerührt, wobei sich die rote Lösung des $\eta^5-C_5H_5(CO)_2MnTHF$ -Komplexes langsam gelb färbt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. wird der ölige Rückstand in 100 ml *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung auf $-80^\circ C$ abgekühlt. Die überstehende Lösung wird dekantiert und aus dem gelben kristallinen Rückstand das unumgesetzte $\eta^5-C_5H_5(CO)_3Mn$ bei $20^\circ C$ an einen wassergekühlten Finger sublimiert. Das verbleibende gelbe Rohprodukt, das noch einen farblosen unlöslichen Feststoff enthält, wird in 40 ml Toluol gelöst und über eine mit Silicagel beschichtete Fritte filtriert. Anschließend engt man das Filtrat ein, überschichtet mit 10 ml *n*-Pentan und kühlt auf $-80^\circ C$ ab. Nach Dekantieren werden die gelben Kristalle i. Hochvak. bei Raumtemp. getrocknet. Schmp. $31^\circ C$, Ausb. 4.6 g (61%, bez. auf $C_5H_5(CO)_3Mn$). – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 1.5$ (m) 3H, 2.7 (m) 2H, 4.5 (d) 5H ($J_{PH} = 2$ Hz). – ^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = 242$. – IR: $\nu_{CO} = 1974$ (s), 1918 (ss) cm^{-1} . – MS [*m/e* (rel. Int.)]: $M^+ 307$ (8), $M^+ - Cl 272$ (11), $M^+ - 2 CO 251$ (8), $M^+ - 2 CO, - Cl 216$ (20), $M^+ - 2 CO, - 2 Cl 181$ (28), $C_5H_5Mn^+ 120$ (100).

$C_9H_{10}Cl_2MnO_2P$ (307.0) Ber. C 35.18 H 3.26 P 10.10 Gef. C 35.32 H 3.27 P 10.42

*Butyldichlorphosphan*dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan (**1b**): Wie bei **1a** werden zu dem $\eta^5-C_5H_5(CO)_2MnTHF$ -Komplex 2.86 g (18 mmol) *n*- $C_4H_9PCl_2^{16}$ gegeben. Es wird 12 h gerührt. Nach Reinigung des Rohprodukts erhält man gelbe Kristalle, die in Substanz kaum luftempfindlich sind. Schmp. $47^\circ C$, Ausb. 4.2 g (51%, bez. auf $C_5H_5(CO)_3Mn$). – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 2.6$ (m) 9H, 4.3 (d) 5H ($J_{PH} = 2.1$ Hz). – ^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = 239$. – IR: $\nu_{CO} = 1976$ (s), 1914 (ss) cm^{-1} . – MS [*m/e* (rel. Int.)]: $M^+ 335$ (9), $M^+ - Cl 300$ (16), $M^+ - 2 CO 279$ (12), $M^+ - 2 CO, - Cl 244$ (29), $M^+ - 2 CO, - 2 Cl 209$ (44), $C_5H_5Mn^+ 120$ (100).

$C_{11}H_{14}Cl_2MnO_2P$ (335.1) Ber. C 39.40 H 4.18 P 9.24 Gef. C 39.57 H 4.17 P 9.19

*tert-Butyldichlorphosphan*dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)mangan (**1c**): 2.86 g (18 mmol) *t*- $C_4H_9PCl_2^{16}$ werden analog **1a** mit dem $C_5H_5(CO)_2MnTHF$ -Komplex umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung und Reinigung des Rohprodukts erhält man leuchtend gelbe Kristalle, Schmp. $52^\circ C$, Ausb. 3.8 g (46%, bez. auf $C_5H_5(CO)_3Mn$). – 1H -NMR ($[D_6]Aceton$): $\delta = 1.45$ (d) 9H ($J_{PH} = 20$ Hz), 4.6 (d) 5H ($J_{PH} = 1.6$ Hz). – ^{31}P -NMR (Toluol): $\delta = 273$. – IR: $\nu_{CO} = 1978$ (m), 1972 (s), 1924 (m), 1914 (ss) cm^{-1} . – MS [*m/e* (rel. Int.)]: $M^+ 335$ (10), $M^+ - Cl 300$ (19), $M^+ - 2 CO 279$ (11), $M^+ - 2 CO, - Cl 244$ (33), $M^+ - 2 CO, - 2 Cl 209$ (46), $C_5H_5Mn^+ 120$ (100).

$C_{11}H_{14}Cl_2MnO_2P$ (335.1) Ber. C 39.40 H 4.18 P 9.24 Gef. C 39.56 H 4.11 P 9.38

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)(dichlorisopropylphosphan)mangan (**1f**): 2.61 g (18 mmol) *i*-C₃H₇PCl₂¹⁶ werden wie bei **1a** mit C₅H₅(CO)₂MnTHF umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Reinigung des Rohprodukts erhält man gelbe Kristalle, Schmp. 49 °C, Ausb. 4.1 g (52%, bez. auf C₅H₅(CO)₃Mn). – ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 1.6 (dd) 6H, 2.25 (m) 1H, 4.6 (d) 5H (J_{PH} = 1.8 Hz). – ³¹P-NMR (Toluol): δ = 254. – IR: ν_{CO} = 1981 (m), 1974 (s), 1926 (m), 1917 (ss) cm⁻¹. – MS [*m/e* (rel. Int.)]: M⁺ 321 (7), M⁺ – Cl 286 (14), M⁺ – 2 CO 265 (12), M⁺ – 2 CO, – Cl 230 (28), M⁺ – 2 CO, – 2 Cl 195 (36), C₅H₅Mn⁺ 120 (100).

C₁₀H₁₂Cl₂MnO₂P (321.0) Ber. C 37.38 H 3.74 P 9.66 Gef. C 37.34 H 3.66 P 9.87

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[(4-methoxyphenyl)phosphan]mangan (**3e**): Entsprechend **1a** werden 2.5 g (18 mmol) *p*-CH₃OC₆H₄PH₂¹⁷ mit dem C₅H₅(CO)₂MnTHF-Komplex 12 h im Dunkeln gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. wird der teils viskose, teils feste rote Rückstand in 40–50 ml Toluol gelöst und über eine mit Silicagel beschichtete Fritte filtriert. Anschließend engt man das Filtrat ein und sublimiert von dem öligen Rückstand das unumgesetzte C₅H₅(CO)₃Mn bei ca. 30 °C an einen wassergekühlten Kühlfinger. Aus dem verbleibenden roten viskosen Öl kristallisiert **3e** in Form von großen orangefarbenen Kristallen. Schmp. 26 °C, Ausb. 4.2 g (54%, bez. auf C₅H₅(CO)₃Mn). – ¹H-NMR ([D₈]Toluol): δ = 4.0 (s) 3H, 4.82 (d) 5H (J_{PH} = 1.8 Hz), 8.2 (m) 2H, 8.54 (m) 2H, 4.65 (dd) 2H (J_{PH} = 327, J_{HH} = 5.2 Hz). – ³¹P-NMR (Toluol): δ = –2. – IR: ν_{CO} = 1948 (s), 1934 (ss) cm⁻¹. – MS [*m/e* (rel. Int.)]: M⁺ 316 (19), M⁺ – 2H 314 (32), M⁺ – CH₃OC₆H₄ 209 (25), M⁺ – 2 CO 260 (34), C₅H₅Mn⁺ 120 (100).

C₁₄H₁₄MnO₃P (316.2) Ber. C 53.13 H 4.43 P 9.81 Gef. C 53.34 H 4.41 P 10.24

Heterometallische Cluster

Di- μ -carbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -(ethylphosphiniden)-bis(tricarbonyleisen)mangan-(Fe–Fe) (**2a**): 3.0 g (8.25 mmol) Fe₂(CO)₉ werden in einer Lösung von 1.23 g (4.0 mmol) **1a** in 100 ml Toluol suspendiert und 48 h bei 35 °C gerührt. Nach Abfiltrieren des entstandenen braunen Niederschlages erhält man eine rote Lösung, die mit ca. 3 g Silicagel versetzt und bei 20 °C bis zur Rieselfähigkeit des Silicagels eingengt wird. Das mit den Reaktionsprodukten beladene Kieselgel wird bei –25 °C auf eine Säule gebracht und chromatographiert. Mit *n*-Pentan wäscht man eine grüne Zone aus, mit *n*-Pentan/Toluol (5 : 1) folgen eine rote und eine gelbbraune Zone. Alle drei Zonen enthalten insgesamt nur sehr wenig Substanz. Mit *n*-Pentan/Toluol (2 : 1) eluiert man eine breite dunkelgrüne Zone¹⁸). Anschließend kann mit *n*-Pentan/Toluol (1 : 1) eine breite dunkelrote Zone erhalten werden, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Toluol (9 : 1) **2a** in Form rotbrauner Kristalle anfällt. Schmp. 182 °C (Zers.), Ausb. 340 mg (17%, bez. auf **1a**).

C₁₅H₁₀Fe₂MnO₈P (515.9) Ber. C 34.93 H 1.95 Fe 21.65 P 6.00
Gef. C 35.18 H 1.99 Fe 21.42 P 6.35
Molmasse 516 (MS, bez. auf ⁵⁶Fe)

μ_3 -(Butylphosphiniden)-di- μ -carbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)bis(tricarbonyleisen)mangan-(Fe–Fe) (**2b**): 3.0 g (8.25 mmol) Fe₂(CO)₉ werden mit 1.34 g (4.0 mmol) **1b** in 100 ml Toluol 12 h bei 40 °C gerührt. Die Aufarbeitung des dunkelroten Reaktionsgemisches wird wie bei **2a** beschrieben durchgeführt. **2b** wird mit *n*-Pentan/Toluol (1 : 1) als breite, rote Zone eluiert, aus der man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Toluol (9 : 1) rotbraune Kristalle erhält, Schmp. 170 °C (Zers.), Ausb. 410 mg (19%, bez. auf **1b**).

C₁₇H₁₄Fe₂MnO₈P (543.9) Ber. C 37.54 H 2.59 Fe 20.54 P 5.69
Gef. C 37.42 H 2.54 Fe 20.29 P 5.83
Molmasse 544 (MS, bez. auf ⁵⁶Fe)

μ_3 -(*tert*-Butylphosphiniden)-di- μ -carbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)bis(tricarbonyleisen)mangan-(Fe–Fe) (**2c**): Analog **2a** werden 3.0 g (8.25 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 1.34 g (4.0 mmol) **1c** in Toluol 24 h bei 45 °C gerührt. Nach entsprechender Aufarbeitung wird bei der Chromatographie **2c** mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) eluiert. Rotbraune Kristalle, Schmp. 192 °C, Ausb. 84 mg (4%, bez. auf **1c**).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Fe}_2\text{MnO}_8\text{P}$ (543.9) Ber. C 37.54 H 2.59 Fe 20.54 P 5.69
Gef. C 37.73 H 2.65 Fe 20.39 P 5.87
Molmasse 544 (MS, bez. auf ^{56}Fe)

Di- μ -carbonyl- μ_3 -(cyclohexylphosphiniden)-(η^5 -cyclopentadienyl)bis(tricarbonyleisen)mangan-(Fe–Fe) (**2d**): Eine Lösung von 7.0 g (14 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 150 ml Toluol wird mit 4.1 g (14 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnPH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ (**3d**)¹⁹ 12 h bei 70 °C gerührt. Dabei färbt sich die grüne Lösung allmählich dunkelrot. Nach Filtrieren über eine mit Kieselgel beschichtete Fritte wird das Solvens i. Hochvak. bei 40 °C abgezogen. Der viskose braunrote Rückstand wird in 200 ml *n*-Pentan aufgenommen und die Lösung 12 h auf –28 °C abgekühlt. Dabei kristallisieren rotbraune Kristalle aus. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Toluol (9:1) Schmp. 189 °C (Zers.), Ausb. 3.6 g (45%, bez. auf **3d**).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{MnO}_8\text{P}$ (569.9) Ber. C 40.04 H 2.83 Fe 19.60 P 5.43
Gef. C 40.17 H 2.79 Fe 19.43 P 5.67
Molmasse 570 (MS, bez. auf ^{56}Fe)

Di- μ -carbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -[4-methoxyphenyl]phosphiniden]bis(tricarbonyleisen)mangan(Fe–Fe) (**2e**): Entsprechend **2d** werden 7.0 g (14 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 150 ml Toluol mit 4.42 g (14 mmol) **3e** 12 h bei 75 °C gerührt. Nach entsprechender Aufarbeitung rote Kristalle, Schmp. 154 °C (Zers.), Ausb. 4.2 g (50%, bez. auf **3e**).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{MnO}_9\text{P}$ (593.9) Ber. C 40.45 H 2.04 Fe 18.81 P 5.12
Gef. C 40.23 H 2.17 Fe 18.63 P 5.49
Molmasse 594 (MS, bez. auf ^{56}Fe)

Di- μ -carbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -(isopropylphosphiniden)-bis(tricarbonyleisen)mangan-(Fe–Fe) (**2f**): Analog **2a** werden 7.0 g (19.24 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ mit 2.6 g (8.0 mmol) **1f** in Toluol 48 h bei 30 °C gerührt. Bei der Chromatographie wird **2f** mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) eluiert. Rotbraune Kristalle, Schmp. 184 °C (Zers.), Ausb. 210 mg (5%, bez. auf **1f**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Fe}_2\text{MnO}_8\text{P}$ (529.9) Ber. C 36.23 H 2.26 Fe 21.13 P 5.85
Gef. C 36.38 H 2.29 Fe 21.45 P 6.12
Molmasse 530 (MS, bez. auf ^{56}Fe)

Di- μ -carbonyl- μ_3 -(cyclohexylphosphiniden)-(η^5 -cyclopentadienyl)bis(tricarbonylruthenium)mangan(Ru–Ru) (**4a**): Eine Lösung von 0.50 g (0.78 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ²⁰ in 50 ml Toluol wird mit 0.23 g (0.78 mmol) $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnPH}_2\text{C}_6\text{H}_{11}$ (**3a**)¹⁹ 16 h bei 50 °C gerührt. Dabei färbt sich die ursprünglich orangefarbene Lösung allmählich rot. Nach Abfiltrieren über eine mit Kieselgel beschichtete Fritte und Zugabe von ca. 1 g silanisierendem Silicagel wird das Solvens i. Hochvak. bis zur Rieselfähigkeit abgezogen. Das mit den Reaktionsprodukten beladene Kieselgel wird auf eine Säule gebracht und bei –25 °C chromatographiert. Mit *n*-Pentan wird eine breite gelbe Zone eluiert (**5a**). Anschließend kann mit *n*-Pentan/Toluol (2:1) eine rote Zone eluiert werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Hexan erhält man leuchtend rote Kristalle von **4a**, Schmp. 194 °C, Ausb. 284 mg (55%, bez. auf $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{MnO}_8\text{PRu}_2$ (660.3) Ber. C 34.55 H 2.43 P 4.70
Gef. C 34.72 H 2.48 P 4.66 Molmasse 660 (MS, bez. auf ^{102}Ru)

Di- μ -carbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -(phenylphosphiniden)-bis(tricarbonylruthenium)-mangan(Ru – Ru) (4b): Entsprechend **4a** werden 0.50 g (0.78 mmol) Ru₃(CO)₁₂ in 50 ml Toluol mit 0.23 g (0.78 mmol) η^5 -C₅H₅(CO)₂MnPH₂C₆H₅⁴⁾ 16 h bei 50 °C gerührt. Bei der Chromatographie wird ebenfalls mit *n*-Pentan eine gelbe Zone eluiert (**5b**). Anschließend kann **4b** mit *n*-Pentan/Toluol (2: 1) eluiert werden. Rote Kristalle, Schmp. 187 °C, Ausb. 315 mg (62%, bez. auf Ru₃(CO)₁₂).

C₁₉H₁₀MnO₈PRu₂ (654.3) Ber. C 34.86 H 1.53 P 4.74

Gef. C 34.72 H 1.56 P 4.97 Molmasse 654 (MS, bez. auf ¹⁰²Ru)

Homometallische Cluster

μ_3 -(Cyclohexylphosphiniden)-di- μ -hydrido-triangulo-tris(tricarbonylruthenium) (5a): Bei der Darstellung von **4a** wird bei der Säulenchromatographie mit *n*-Pentan eine breite gelbe Zone eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Toluol (4: 1) erhält man **5a**. Schmp. 126 °C (Zers.), Ausb. 152 mg (29%, bez. auf Ru₃(CO)₁₂).

C₁₅H₁₃O₉PRu₃ (671.5) Ber. C 26.81 H 1.94 P 4.62

Gef. C 26.98 H 1.99 P 4.87 Molmasse 671 (MS, bez. auf ¹⁰²Ru)

Di- μ -hydrido- μ_3 -(phenylphosphiniden)-triangulo-tris(tricarbonylruthenium) (5b): Ähnlich wie bei **5a** wird durch Aufarbeiten der gelben Zone, die bei der Darstellung von **4b** anfällt, **5b** erhalten. Schmp. 117 °C (Zers.), Ausb. 176 mg (34%, bez. auf Ru₃(CO)₁₂).

C₁₅H₇O₉PRu₃ (665.4) Ber. C 27.05 H 1.05 P 4.66

Gef. C 27.32 H 1.12 P 4.82 Molmasse 665 (MS, bez. auf ¹⁰²Ru)

- 1) G. Huttner, A. Frank und G. Mohr, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1161 (1976).
- 2) G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, J. Organomet. Chem. **191**, 161 (1980).
- 3) G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. v. Seyerl und L. Wohlfahrt, Angew. Chem. **91**, 82 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 77 (1979).
- 4) G. Huttner und H.-D. Müller, Z. Naturforsch., Teil B **30**, 3247 (1975).
- 5) W. Strohmeier, Angew. Chem. **76**, 873 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 730 (1964).
- 6) Mit *n*-Butyllithium reagieren die Cluster Fe₃(CO)₉(H₂)PR in THF zu den ionischen Spezies [Fe₃(CO)₉PR]²⁻Li₂⁺, die mit Tetrabutylammoniumbromid als Salze, [Fe₃(CO)₉PR]²⁻[(n-C₄H₉)₄N]₂⁺, gefällt werden können.
- 7) K. Natarajan, O. Scheidsteger und G. Huttner, J. Organomet. Chem. **221**, 301 (1981).
Anmerkung bei der Korrektur (13. 1. 1982): Darstellung und Struktur von Ru₃(CO)₉(H₂)PPH wurden inzwischen auch von anderer Seite beschrieben: F. Iwasaki, M. J. Mays, P. R. Rühby, P. L. Taylor und P. J. Wheatley, J. Organomet. Chem. **213**, 185 (1981).
- 8) A.-P. Humphries und H. D. Kaesz, Progr. Inorg. Chem. **25**, 145 (1979).
- 9) R. Bau und R. G. Teller, Acc. Chem. Res. **12**, 176 (1979).
- 10) A. J. P. Domingos, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Organomet. Chem. **36**, C43 (1972).
- 11) C. R. Eady, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Organomet. Chem. **57**, C 84 (1973).
- 12) A. J. Canty, B. F. G. Johnson und J. Lewis, J. Organomet. Chem. **43**, C 35 (1972).
- 13) R. Mason und K. M. Thomas, J. Organomet. Chem. **43**, C 39 (1972).
- 14) S. Jeannin, Y. Jeannin und G. Lavigne, Inorg. Chem. **17**, 2103 (1978).
- 15) D. E. C. Corbridge, The Structural Chemistry of Phosphorus, Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1974.
- 16) T. Weil, B. Pries und H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta **36**, 1314 (1953).
- 17) J. E. Bisey und H. Goldwhite, Tetrahedron Lett. **1966**, 3247.
- 18) Grüne Zone: η^5 -C₅H₅(CO)₂MnFe₂PC₆H₅(CO)₇; G. Huttner, G. Mohr und A. Frank, Angew. Chem. **88**, 719 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 687 (1976).
- 19) H. Willenberg, Dissertation, Techn. Univ. München 1977.
- 20) M. J. Bruce und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1967**, 1238.