

Deprotonierung und Substitutionsreaktionen dreikerniger Eisencluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{SR})$

Andreas Winter, Laszlo Zsolnai und Gottfried Huttner*

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

Eingegangen am 6. August 1981

Die von *Haines* et al.^{1,2} erstmals beschriebenen dreikernigen Eisencluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{SR})$ (**A**) erweisen sich als Säuren mit $\text{p}K_s$ -Werten zwischen 3 und 4, so daß stabile Salze mit $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{SR})]^-$ -Anionen (**2–4**) dargestellt werden können. Ein Vergleich der röntgenographisch ermittelten Struktur von Neutralverbindungen **A** und des Anions $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)]^-$ zeigt den Einfluß der Wasserstoffbrücke auf die Geometrie des Clustergerüsts. Bis zu drei CO-Gruppen der Cluster **A** können thermisch oder photochemisch durch Donorliganden $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) substituiert werden (**5–9**). Die Geometrie der Substitutionsprodukte wird aus spektroskopischen Daten und aus zwei Röntgenstrukturbestimmungen (**5a, b**) abgeleitet.

Deprotonation and Substitution Reactions of Trinuclear Iron Clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{SR})$

The trinuclear clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{SR})$ (**A**), first described by *Haines* et al.^{1,2}, are proton acids with $\text{p}K_s$ values between 3 and 4, thus giving stable salts containing $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{SR})]^-$ anions (**2–4**). The influence of the hydrido bridge present in **A** on the geometry of the cluster framework is studied by comparison of *X*-ray results on **A** and on the anion $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)]^-$. Up to three carbonyl groups of **A** are substituted by donor ligands $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) under thermal or photochemical conditions (**5–9**). The geometry of the substitution products is inferred from spectroscopic data and from two *X*-ray analyses.

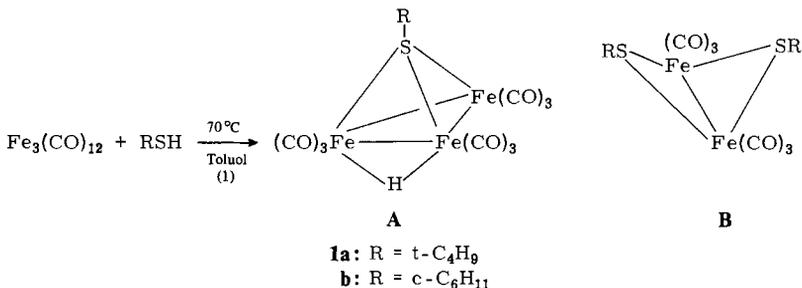
Als Analoga zu den kürzlich dargestellten Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H}_2)(\text{PR})^3$ haben wir die von *Haines* et al. erstmals synthetisierten Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{SR})$ (**A**)^{1,2} untersucht. Wir beschreiben hier die Deprotonierung von **A** unter Bildung stabiler Salze sowie die Substitution von Carbonylgruppen durch Donorliganden ($\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$)).

Darstellung der Cluster **A**

Der von *Haines* eingeschlagene Syntheseweg führte zu der bereits bekannten Verbindung **1a**^{1,2} und nach geringfügiger Modifikation zu der noch nicht bekannten Verbindung **1b**.

Der Versuch, Verbindungen **1** mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5, p\text{-BrC}_6\text{H}_4, 3,4\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3, p\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ und $n\text{-C}_3\text{H}_7$, auf ähnlichem Wege darzustellen, mißlang. Auch unter Variation der Reaktionsbedingungen bildeten sich stets nur die zweikernigen Verbindungen **B**. Diese sehr stabilen Komplexe, die vom Typ her bereits aus Arbeiten von *Hieber*⁴ bekannt sind, werden auf diesem Wege als Hauptprodukte erhalten. Ebensovienig führte

die Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{SeH}$ zum gewünschten Produkt **A**; auch hier wurde nur der zu den Verbindungen **B** homologe zweikernige Komplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{SeC}_6\text{H}_5)]_2$ erhalten. Mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CSH}$ entstand in hoher Ausbeute nur die dreikernige Verbindung $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2^{5)}$. Als Ausgangsmaterial für die folgenden Synthesen wurden die Cluster **1a** und **b** eingesetzt.

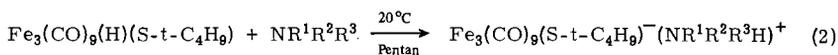


Deprotonierung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)$ (**1a**)

Übergangsmetallverbindungen, die Metallwasserstoffbindungen enthalten, lassen sich in der Regel deprotonieren. Die Säurestärke solcher Verbindungen überstreicht einen weiten Bereich. So zeigt etwa $\text{HRe}(\text{CO})_5$ kaum saure Eigenschaften⁶⁾, während $\text{HCo}(\text{CO})_4$ eine sehr starke Säure ist⁷⁾. Cluster mit Brückenwasserstoffliganden scheinen nach bisherigen Untersuchungen in der Regel ebenfalls saure Eigenschaften aufzuweisen^{8,9,10)}.

Um den Säurecharakter der μ_2 -H-Funktion der Verbindungen vom Typ **A** abzuschätzen, wurde der Cluster **1a** mit verschiedenen Aminen umgesetzt. Mit prim., sec. und tert. Alkylaminen reagiert **1a** in Toluol zu Verbindungen, die aufgrund des Vergleichs ihrer IR-Spektren mit denen später auf anderem Wege hergestellter Ammoniumsalze **2a–h** als Salze mit Ammonium-Kationen und einem $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)$ -Gegenion identifiziert werden konnten. Die Isolierung dieser Salze aus den Toluollösungen bereitete zunächst Schwierigkeiten, da sowohl beim Abziehen des Lösungsmittels, als auch beim Versuch, die Salze mit *n*-Pentan auszufällen, stets ölige Produkte erhalten wurden, die sich nur schwer reinigen ließen.

Sehr viel einfacher verläuft die Synthese von **2a–h**, wenn man die Reaktion von **1a** mit dem jeweiligen Amin in *n*-Pentan nach Gleichung (2) durchführt.



	1a			2				
	2a	b	c	d	e	f	g	h
R ¹	<i>t</i> -C ₄ H ₉	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅
R ²	H	H	H	<i>i</i> -C ₃ H ₇	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	<i>n</i> -C ₄ H ₉	C ₂ H ₅
R ³	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅

Bei dieser Reaktionsführung fallen die Salze **2a–h** als unlösliche Produkte in Form feinkristalliner roter Pulver an. Da somit die Salze aus dem Gleichgewicht entfernt werden, verlaufen die Reaktionen quantitativ.

Zur vollständigen Protonierung der Anionen $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)]^-$ reicht die Säurestärke von Wasser nicht aus. Der neutrale Cluster **1a** bildet sich jedoch aus den Salzen **2** und **3** beim Ansäuern mit HCl. Setzt man dementsprechend **3b** in D_2O mit DCl um, so entsteht der monodeuterierte Cluster **1a_D**.

Das Salz **3a** läßt sich in wäßriger Lösung mit Salzsäure titrieren. Zur Verbesserung der Löslichkeit des dabei entstehenden Neutralkomplexes **1a** wurden 10 Vol.-% THF zugesetzt. Ebenso läßt sich **1a** mit Natronlauge titrieren, wobei die wäßrige Suspension von **1a** mit 30 Vol.-% THF versetzt wurde, um eine klare Lösung zu erhalten. Aus der Lage der Äquivalenzpunkte dieser Titrations ergibt sich übereinstimmend für **1a** ein $\text{p}K_s$ -Wert von 3.3 ± 0.2 . Die Säurestärke von **1a** entspricht somit dem Säurecharakter von Ameisensäure, salpetriger Säure oder Flußsäure⁽¹²⁾ in wäßrigen Systemen.

Die zu **1a** homologen Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{S}-s\text{-C}_4\text{H}_9)^{(11)}$ und **1b** lassen sich wie **1a** mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ deprotonieren. Die Titration dieser zu **3a** homologen Salze mit Salzsäure und der Neutralverbindungen mit Natronlauge läßt sich daher ebenso wie bei **1a** bzw. **3a** durchführen. Die so ermittelten $\text{p}K_s$ -Werte von 3.2 ± 0.2 für **1b** und 3.7 ± 0.2 für $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{S}-s\text{-C}_4\text{H}_9)$ unterscheiden sich nicht signifikant von dem für **1a** gefundenen $\text{p}K_s$ -Wert. Die unterschiedlichen induktiven Effekte der verschiedenen schwefelständigen Alkylgruppen wirken sich auf die Säurestärke der Verbindungen ebensowenig aus, wie auf die Lage ihrer ν_{CO} -Absorptionen (siehe unten).

Dem beträchtlichen Säurecharakter von **1a** entspricht die Beobachtung, daß der Brückenwasserstoff von **1a** in CD_3OD -haltiger $[\text{D}_6]$ Benzol-Lösung rasch gegen Deuterium ausgetauscht wird.

Substitutionsreaktionen an **1a** und **b**

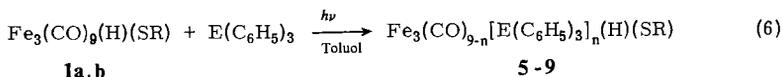
Verbindungen mit M-M-Bindungen werden durch Nucleophile häufig unter Spaltung dieser Bindungen angegriffen. Davon macht man in der präparativen Metallcarbonylchemie seit langem bei der Synthese einkerniger Eisencarbonylligandkomplexe aus der zweikernigen Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ Gebrauch⁽¹³⁾. Auch in verbrückten zweikernigen Metallcarbonylkomplexen läßt sich die Spaltung der Bindung durch Donorliganden beobachten, wobei infolge der Verbrückung beide Metallcarbonylfragmente im Produkt erhalten bleiben^(14,15).

In dreikernigen Carbonylmetallclustern ist die Addition von Liganden unter Öffnung von M-M-Bindungen unter Erhaltung des Clustergerüsts bisher nur dann beobachtet worden, wenn die Metallatome durch zusätzliche Brückenliganden aneinander gebunden waren. Ein Beispiel hierfür ist die reversible Öffnung von M-M-Bindungen in $(\mu_3\text{-RP})(\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp})^{(16)}$. Bei unverbrückten dreikernigen Clustern beobachtet man dagegen in der Regel eine vollständige Spaltung zu einkernigen Komplexen⁽¹⁷⁾; unter sehr milden Bedingungen läßt sich in untergeordnetem Maß auch die Substitution von Carbonylgruppen unter Erhalt des Clustergerüsts⁽¹⁸⁾ erreichen. Es muß jedoch dahingestellt bleiben, ob in diesen Fällen die Substitution nach einem der für einkernige Carbonylkomplexe üblichen Substitutionsmechanismen verläuft oder ob die Substitution als eine Folge von Additions- und Eliminierungsschritten unter primärer Öffnung und nachfolgender Schließung von M-M-Bindungen verstanden werden muß.

Nachdem die Umsetzung der $(\mu_3\text{-RP})$ -verbrückten Cluster $(\mu_3\text{-RP})(\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp})$ mit Nucleophilen zur reversiblen Öffnung von M-M-Bindungen führt⁽¹⁶⁾, sollte am

Beispiel der Umsetzung der (μ_3 -RS)-verbrückten Cluster **A** mit Donorliganden zunächst geprüft werden, ob die Produkte einer Substitution von CO-Gruppen oder einer Addition an M–M-Bindungen entsprechen.

Die Cluster **1a** und **b** reagieren mit den Donorliganden $E(C_6H_5)_3$ ($E = P, As, Sb$) unter Substitution von CO-Gruppen. Die Substitution läßt sich sowohl thermisch als auch photochemisch auslösen, wobei der photochemischen Reaktion wegen des rascheren und einheitlicheren Reaktionsverlaufs und höherer Ausbeuten der Vorzug gegeben werden muß.



n = 1	n = 2	n = 3	R	E
5a	5b	5c	t-C ₄ H ₉	P
6a	6b	–	t-C ₄ H ₉	As
7a	7b	7c	t-C ₄ H ₉	Sb
8a	8b	–	c-C ₆ H ₁₁	P
9a	9b	–	c-C ₆ H ₁₁	As

Unter den angewandten Bedingungen können bis zu drei Carbonylgruppen photochemisch substituiert werden. Mono- und Disubstitutionsprodukte überwiegen im Produktgemisch, Trisubstitutionsprodukte werden nur in Ausbeuten um 10% erhalten. Im Gegensatz zu den unsubstituierten Clustern **1a** und **b** reagieren die substituierten Komplexe **5–9** nicht unter Salzbildung mit Aminen. Ebensowenig lassen sie sich mit Natronlauge deprotonieren. Daß die Substitution von CO-Gruppen gegen Phosphane den Säurecharakter von Metallwasserstoffverbindungen stark reduziert, ist von einkernigen Carbonylmetallhydriden bekannt¹⁹.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren im ν_{CO} -Schwingungsbereich

Das $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Fragment im Cluster-Anion **2d** besitzt nach der Strukturanalyse (siehe unten) im Festkörper nahezu C_{3v} -Symmetrie. Man erwartet dementsprechend fünf IR-aktive ν_{CO} -Banden (2 A_1 , 3 E). Nachdem für **2d** nur vier ν_{CO} -Banden beobachtet werden (vgl. Tab. 1), kann man daraus schließen, daß das Anion auch in Lösung lokale C_{3v} -Symmetrie aufweist. Die verschiedenen Gegenionen in den Salzen **2–4** haben auf Lage und Zahl der beobachteten Banden keinen Einfluß (Tab. 1), was mit dem ionischen Aufbau der Verbindung gut im Einklang ist.

In dem neutralen hydridverbrückten Cluster **A** treten dagegen stets deutlich mehr als fünf ν_{CO} -Banden auf (Tab. 1). Wegen des Vorliegens der Wasserstoffbrücke kann die lokale Symmetrie des $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Fragments höchstens C_S sein, wonach 9 IR-aktive Banden (5 A' , 4 A'') zu erwarten wären. Acht Banden werden beobachtet (vgl. Tab. 1). Da auch bei C_1 -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts nicht mehr als neun ν_{CO} -Banden erwartet würden, läßt die Beobachtung von acht IR-aktiven ν_{CO} -Banden für die Cluster **A** nur im Zusammenhang mit der Strukturanalyse von **1b** den Schluß auf eine C_S -Symmetrie des $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Gerüsts zu.

Die Substitutionsprodukte **5**–**9** können ebenfalls höchstens C_S -Symmetrie aufweisen; damit kann aus der Zahl der beobachteten ν_{CO} -Banden nicht auf den Substitutionsort geschlossen werden. Die Anzahl der beobachteten Banden für diese Verbindungen ist in manchen Fällen um ein bis zwei größer als für eine reine, stereochemisch einheitliche Substanz erwartet werden sollte (vgl. Tab. 1). Nachdem die Substanzen alle chromatographisch einheitlich sowie analytisch und NMR-spektroskopisch rein sind, muß man annehmen, daß die über die erwartete Bandenzahl hinaus auftretenden schwachen ν_{CO} -Absorptionen auf eine Isomerisierung der Proben in Lösung zurückzuführen sind.

Die Lage der ν_{CO} -Signale erfährt mit zunehmender Substitution von Carbonylgruppen eine langwellige Verschiebung, die je substituierter Carbonylgruppe 10 – 20 cm^{-1} beträgt. Diese Verschiebung wird erwartet, wenn die Kohlenmonoxidliganden mit ihrem starken Akzeptorvermögen durch Liganden ersetzt werden, die vorwiegend als Donatoren wirken. Die stärkste langwellige Verschiebung beobachtet man erwartungsgemäß für die Anionen in **2**–**4**, deren ν_{CO} -Banden um etwa 65 cm^{-1} längerwellig liegen als die entsprechenden ν_{CO} -Banden der neutralen Komplexe **A** (Tab. 1).

Tab. 1. IR-Spektren, Bereich der ν_{CO} -Streckschwingungen

Verbindung	$\nu_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$										Solvens
1a , 1a_D	2084 (m)	2047 (s)	2025 (s)	2012 (s)	2002 (m)	1995 (m)	1972 (sh)	1966 (w)			a
1b	2084 (m)	2048 (s)	2025 (s)	2012 (s)	2002 (m)	1995 (m)	1971 (sh)	1966 (w)			a
2a – 2b	2032 (m)	1961 (s)	1943 (vs)	1918 (s)							b
3a , 3b	2032 (m)	1961 (s)	1943 (vs)	1918 (s)							b
4a , 4b	2032 (m)	1961 (s)	1943 (vs)	1918 (s)							b
5a	2061 (s)	2020 (vs)	2012 (m)	1995 (vs)	1988 (s)	1977 (sh)	1966 (m)	1955 (m)	1944 (vw)		a
5b	2049 (m)	2024 (s)	1988 (vs)	1973 (s)	1960 (m)	1933 (m)	1920 (sh)				a
5c	2044 (vw)	2020 (m)	1994 (s)	1972 (vs)	1948 (s)	1919 (s)	1889 (m)				b
6a	2063 (m)	2021 (vs)	2013 (m)	1997 (s)	1989 (m)	1978 (w)	1969 (m)	1954 (w)			a
6b	2048 (m)	2025 (s)	1984 (vs)	1973 (m)	1960 (m)	1939 (w)	1932 (vw)				a
7a	2063 (s)	2021 (vs)	2013 (m)	1999 (vs)	1988 (s)	1979 (w)	1969 (m)	1955 (w)	1948 (sh)		a
7b	2045 (w)	2021 (s)	1980 (vs)	1969 (s)	1950 (s)	1936 (m)	1922 (sh)				c
8a	2038 (vw)	2020 (m)	1994 (s)	1978 (vs)	1968 (s)	1946 (m)	1936 (sh)	1919 (s)	1888 (m)		b
8b	2063 (s)	2019 (vs)	1997 (vs)	1989 (s)	1979 (w)	1968 (m)	1951 (w)	1948 (vw)			a
9a	2035 (w)	2025 (s)	1983 (vs)	1972 (s)	1957 (s)	1939 (m)	1925 (vw)				a
9b	2063 (s)	2021 (vs)	1998 (vs)	1989 (s)	1979 (w)	1968 (m)	1953 (w)	1945 (vw)			a
9c	2030 (w)	2021 (s)	1979 (vs)	1965 (s)	1949 (s)	1935 (m)	1922 (sh)				a

a = n-Pentan b = Tetrahydrofuran c = Methylenchlorid

vs = sehr stark s = stark m = mittel w = schwach vw = sehr schwach sh = Schulter

NMR-Spektren

In den ^1H -NMR-Spektren von **1a** und den von ihr abgeleiteten Verbindungen **2**–**7** findet man jeweils ein scharfes Singulett für den *tert*-Butylrest. Seine Lage wird von 1.87 ppm im neutralen Cluster **1a** nach etwa 1.65 ppm in den Anionen **2**–**4** verschoben. Geringfügig kleinere δ -Werte (1.3 – 1.5 ppm) werden für die Substitutionsprodukte **5**–**7** beobachtet (vgl. Tab. 2). Die CH_2 -Gruppen der Cyclohexylreste in **1b** sowie **8** und **9** führen zu Multipletts zwischen 0.7 und 2.5 ppm . Der Wasserstoff am α -C-Atom des Cyclohexylrestes führt jeweils zu einem von den anderen Signalen des Cyclohexylrestes abgesetzten Multiplett mit einem Schwerpunkt um 2.75 – 3.9 ppm . Für den

μ_2 -Brückenwasserstoffliganden beobachtet man bei **1a** ein scharfes Singulett (-23.67 ppm) in dem für Hydridbrücken typischen Bereich¹⁰⁾. Der Ersatz der *tert*-Butylgruppen in **1a** durch die Cyclohexylgruppe in **1b** hat keinen Einfluß auf die Lage dieses Signals. In der deuterierten Verbindung **1a_D** und ebenso in den Anionen **2–4** fehlt dieses Signal erwartungsgemäß.

In den mit Triphenylphosphan substituierten Verbindungen **5** und **8** ist das Signal des μ_2 -Hydridliganden durch Kopplung mit den Phosphorkernen aufgespalten (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten der synthetisierten Verbindungen

Verbindung	$^1\text{H-NMR}$ (in Aceton- d_6)	$^{31}\text{P-FT-NMR}$
1a	0.98 (S, 9H); -23.76 (S, 1H) (in C_6D_6); 1.87 (S, 9H); -23.67 (S, 1H)	
1a_D	0.98 (S, 9H) (in C_6D_6)	
1b	1.35 - 2.5 (M, 10H); 3.9 (M, 1H); -23.74 (S, 1H)	
2a	1.64 (S, 9H, Anion); 1.39 (S, 9H); 3.74 (breit, 3H)	
2b	1.63 (S, 9H, Anion); 1 - 2.35 (M, 10H); 2.6 (M, 1H); 4.13 (breit, 3H)	
2c	1.65 (S, 9H, Anion); 1.37 (D, 6H, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz); 3.5 (M, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz); 4.7 (breit, 3H)	
2d	1.67 (S, 9H, Anion); 1.43 (E, 6H, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz); 3.55 (M, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz); 4.43 (breit, 2H)	
2e	1.68 (S, 9H, Anion); 1 - 2.5 (M, 10H); 3.55 (M, 1H); 3.87 (breit, 2H)	
2f	1.65 (S, 9H, Anion); 1.2-1.75 (M, 10H); 3.5 (breit, 2H)	
2g	1.65 (S, 9H, Anion); 0.75-2.0 (M, 18H); 3.25 (breit, 2H)	
2h	1.65 (S, 9H, Anion); 1.42 (T, 9H, $J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz); 3.48 (Q, 6H, $J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz); 4.1 (breit, 1H)	
3a	1.69 (S, 9H, Anion)	
3b	1.69 (S, 9H, Anion)	
4a	1.65 (S, 9H, Anion); 3.40 (S, 12H)	
4b	1.64 (S, 9H, Anion); 1.06, 1.54, 3.13 (M, 36H)	
5a	1.41 (S, 9H); -22.26/-22.52 (D, 1H, $J_{\text{PH}} = 20.8$ Hz); 7.56 (M, 15H)	57.55
5b	1.43 (S, 9H); -21.09/-21.34/-21.58 (T, 1H, $J_{\text{PH}} = 19.56$ Hz); 7.47 (M, 30H)	58.85
5c	1.29 (S, 9H); -22.32/-22.49/-22.65/-22.80 (Q, 1H, $J_{\text{PH}} = 12.8$ Hz); 7.36 (M, 45H)	61.68
6a	1.40 (S, 9H); -22.36 (S, 1H); 7.60 (M, 15H)	
6b	1.44 (S, 9H); -22.89 (S, 1H); 7.45 (M, 30H)	
7a	1.50 (S, 9H); -22.60 (S, 1H); 7.53 (M, 15H)	
7b	1.51 (S, 9H); -22.16 (S, 1H); 7.49 (M, 30H)	
7c	1.30 (S, 9H); -22.63 (S, 1H); 7.45 (M, 45H)	
8a	0.7-2.0 (M, 10H); 3.75 (M, 1H); -22.30/-22.55 (D, 1H, $J_{\text{PH}} = 20$ Hz); 7.57 (M, 15H)	56.29
8b	0.7-1.8 (M, 10H); 3.8 (M, 1H); -21.84/-22.02/-22.21 (T, 1H, $J_{\text{PH}} = 14.9$ Hz); 7.48 (M, 30H)	59.89
9a	1 - 2 (M, 10H); 2.88 (M, 1H); -22.38 (S, 1H); 7.60 (M, 15H)	
9b	1 - 2 (M, 10H); 2.75 (M, 1H); -21.89 (S, 1H); 7.48 (M, 30H)	

In den einfach substituierten Verbindungen **5a** und **8a** findet man jeweils ein Dublett mit J_{PH} etwa 21 Hz, dessen Lage gegenüber der des Singulett der Ausgangsverbindungen **1a** und **b** um etwas mehr als 1 ppm nach tieferem Feld verschoben ist; für die zweifach substituierten Verbindungen **5b** und **8b** wird jeweils ein Triplet mit J_{PH} von 15 Hz (**8b**) bzw. 20 Hz (**5b**) beobachtet. Für die im Festkörper von **5b** gefundene Anordnung der Phosphanliganden sollte bei einer statischen Struktur in Lösung für den Brückenwasserstoff ein Doppeldublett beobachtet werden, da die Phosphanliganden einzeln an die die Wasserstoffbrücke tragenden Eisenatome gebunden sind und hierbei einmal axiale und einmal äquatoriale Lage einnehmen. Eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch bietet einmal die Annahme einer raschen Äquilibrierung zwischen axialen und äquatorialen Ligandpositionen und weiter die Annahme einer raschen Wanderung des Wasserstoffs zwischen den drei möglichen Brückenpositionen. In der dreifach

phosphansubstituierten Verbindung **5c** findet man für den Brückenwasserstoff ein Quartett bei -22.57 ppm mit $J_{\text{PH}} = 12.8$ Hz. Die Lage dieser Signalgruppe zeigt, daß auch in **5c** ein μ_2 -Brückenwasserstoff vorliegt. Wenn auch die Festkörperstruktur von **5c** nicht bekannt ist, läßt sich doch keine statische Struktur denken, in der alle drei Phosphorkerne in gleicher Weise mit dem Brückenwasserstoff koppeln könnten. Schließt man die sehr unwahrscheinliche Dreifachsubstitution an einem Eisenatom als Strukturalternative aus, so bleibt für die Deutung des beobachteten Signalmusters nur die Annahme einer raschen Verschiebung des Wasserstoffs zwischen den drei möglichen Brückenpositionen. Diese Annahme wird durch ähnliche Beobachtungen an anderen Clustern mit μ_2 -H-Brücken gestützt²⁰. Daß diese Äquilibrierung eine sehr kleine Aktivierungsbarriere haben muß, zeigen ^1H -FT-NMR-Messungen in $\text{CHClF}_2/\text{Aceton}$, die bis -150°C keine Veränderung des μ_2 -H-Signalmusters erkennen lassen.

In den ^{31}P -FT-NMR-Spektren der Triphenylphosphankomplexe **5** und **8** beobachtet man vergleichsweise breite Signale zwischen 57 und 62 ppm (vgl. Tab. 2). Die Lage der Signale entspricht den für Phosphankomplexe üblichen Werten. Eine Auflösung der Signale in mehrere Linien gelingt auch in Tieftemperaturexperimenten nicht, jedoch deutet ihre Breite auf das Vorliegen mehrerer Isomeren in Lösung hin.

Massenspektren

Aus apparativen Gründen konnten nicht von allen Verbindungen Massenspektren erhalten werden. **1a** und **b** spalten sukzessive alle CO-Gruppen ab. Die daraus resultierende Serie von Fragment-Ionen ist für die Verbindungen sehr charakteristisch und hilft bei ihrer Identifizierung. Weitere Fragmente sowie ihre relative Intensität sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Die Salze **2** zeigen neben der Fragmentierungsserie von **1a** die für die jeweils eingesetzten Amine charakteristischen Massenlinien. In der Ionenquelle findet offenbar eine Rückbildung zu **1a** und Amin aus den Salzen statt.

Die Salze **3** und **4**, in denen keine Rückprotonierung der Cluster-Anionen erfolgen kann, ergeben unter den angewandten experimentellen Bedingungen keine auswertbaren Massenspektren. Soweit von den Substitutionsprodukten **5–9** Massenspektren erhalten werden konnten, zeigen sie, daß der Verlust von CO-Gruppen von der Abspaltung von $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden begleitet wird. Im Bereich niedrigerer Massenzahlen treten Fragment-Ionen wie $\text{Fe}_3\text{SE}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$, $\text{Fe}_3\text{SE}(\text{C}_6\text{H}_5)^+$, Fe_3SE^+ und Fe_2SE^+ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) als charakteristische Signale auf. Stellvertretend für die Verbindungen **5–9** sind im experimentellen Teil die Massenspektren von **5a**, **b** und **c** aufgeführt.

Strukturbestimmungen von **1b**, **2d**, **5a**, **b***)

Geeignete Einkristalle wurden für **1b** sowie **5a** und **b** aus Toluol/*n*-Pentan bei -30°C erhalten. Von **2d** entstanden brauchbare Einkristalle durch Übersichten von Toluollösungen des Salzes mit *n*-Pentan bei Raumtemperatur. Für die Messungen wurden jeweils möglichst isometrische Spaltstücke mit einem maximalen Durchmesser von 0.5 mm verwendet.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50074, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Zellkonstanten wurden auf einem Syntex P3-Diffraktometer bestimmt und durch Anpassung an jeweils zehn gemessene Beugungswinkel ($2\Theta \geq 12^\circ$) verfeinert. Auf dem gleichen Gerät erfolgte die Sammlung der Meßdaten (Mo- K_α , $\lambda = 71.069$ pm, Graphitmonochromator; ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $1 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\Theta \leq 43^\circ$). Die Lösung der Strukturen wurde mit direkten Methoden (SHELXTL) ermittelt, ihre Verfeinerung mit voller Matrix erfolgte mit dem Programmsystem Syntex EXTL. Die Lage der Wasserstoffatome wurde aus Differenz-Fourier-Synthesen entnommen. Bei den Berechnungen wurden jeweils alle Wasserstoffatome berücksichtigt, in den Verbindungen **1b** und **5a** wurden die Parameter der Brückenwasserstoffliganden verfeinert.

1b: $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{S}$, Molmasse 535.9, $P\bar{1}$, $a = 817.4(8)$, $b = 818.2(7)$, $c = 1755(2)$ pm, $\alpha = 93.07(8)$, $\beta = 82.99(8)$, $\gamma = 118.27(6)^\circ$, $V = 1026 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} 1.74 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu\text{-Mo-}K_\alpha = 22.9 \text{ cm}^{-1}$; $T = 293 \text{ K}$, 1821 unabhängige signifikante ($I > 7\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.061$.

2d: $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$, Molmasse 611.0, $P2_1/c$, $a = 857.4(1)$, $b = 1592.8(3)$, $c = 1884.1(3)$ pm; $\beta = 95.33(5)^\circ$, $V = 2562 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} 1.58 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu\text{-Mo-}K_\alpha = 18.4 \text{ cm}^{-1}$, $T = 233 \text{ K}$, 2087 unabhängige signifikante ($I > 6\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.045$.

5a: $\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{Fe}_3\text{O}_8\text{PS}$, Molmasse 744.1, $P2_1/c$, $a = 909.5(8)$, $b = 1551(2)$, $c = 2261(2)$ pm; $\beta = 97.68(7)^\circ$, $V = 3160 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} 1.56 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu\text{-Mo-}K_\alpha = 15.6 \text{ cm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, 2703 unabhängige signifikante ($I > 8\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.043$.

5b: Die Kristalle von **5b** enthalten je Molekül **5b** ein Molekül Toluol.

5b · Toluol: $\text{C}_{47}\text{H}_{40}\text{Fe}_3\text{O}_7\text{P}_2\text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$, Molmasse 1070.5, $P\bar{1}$, $a = 1196(1)$, $b = 1404(1)$, $c = 1720(2)$ pm; $\alpha = 106.09(6)$, $\beta = 110.20(6)$, $\gamma = 88.13(6)^\circ$, $V = 2598 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} 1.37 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu\text{-Mo-}K_\alpha = 10 \text{ cm}^{-1}$, $T = 298 \text{ K}$, 3400 unabhängige signifikante ($I > 10\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.118$.

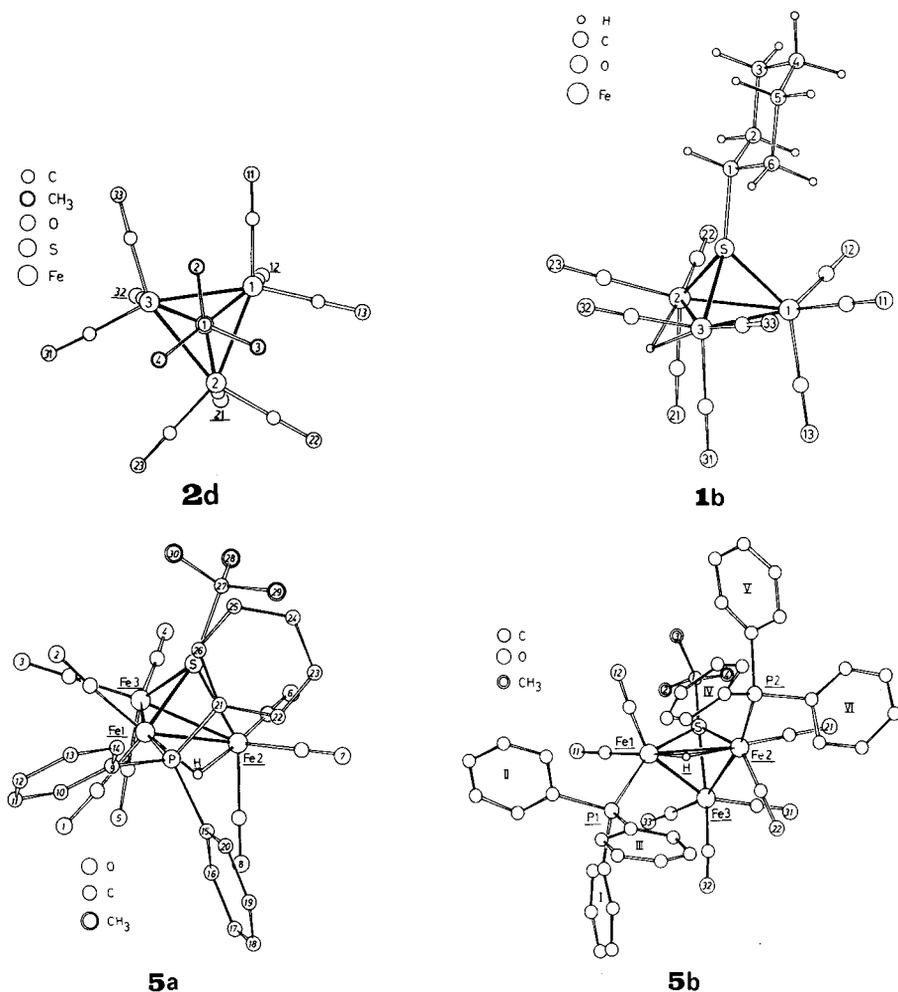
Die Strukturparameter sowie die wichtigsten Abstände und Winkel der vier untersuchten Verbindungen sind in Tab. 3, 4 aufgeführt. Abb. 1 gibt jeweils eine Ansicht der Moleküle.

Diskussion

Alle vier Verbindungen enthalten als zentrale Einheit eine aus einem Dreieck von Eisenatom und dem apicalen Schwefelatom des jeweiligen RS-Liganden aufgebaute Pyramide.

Die regelmäßige Struktur besitzt diese Pyramide im Anion des Salzes **2d**, in dem wegen des Fehlens der Hydridbrücke und gleichartiger Substitution aller drei Eisenatome durch jeweils drei Carbonylgruppen die Fe-Fe-Bindungen chemisch äquivalent sind. Das Anion besitzt auch im Kristall nahezu ideale C_{3v} -Symmetrie – auch die Rotationsstellung der *tert*-Butylgruppe entspricht dieser Symmetrie (vgl. Abb. 1) – wie sie auf der Basis der IR-Spektren für Lösungen von **2d** schon gefolgert worden war. Die unter dieser Symmetrie chemisch verschiedenen Carbonylgruppierungen (jedes Eisenatom trägt zwei pseudoäquatoriale und eine pseudoaxiale Carbonylgruppe, die nahezu senkrecht auf der Fe_3 -Ebene steht) unterscheiden sich in ihren Abständen und Winkeln kaum.

Der Hydridcluster **1b** zeigt im Kristall annähernd C_s -Symmetrie (Spiegelebene durch S, Fe1 und durch die Mitte der Bindung Fe2-Fe3) (vgl. Abb. 1). Der Abstand zwischen den wasserstoffverbrückten Eisenatomen Fe2-Fe3 ist mit 267.8 pm deutlich größer als die anderen beiden Fe-Fe-Abstände ($\bar{d}_{\text{Fe-Fe}} 264.1$ pm). Die Struktur von **1b**

Abb. 1. Ansicht der Strukturen von **1b**, **2d**, **5a** und **5b**

gleich im Gerüstbau derjenigen, die früher bereits für den Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{S}-i\text{-C}_3\text{H}_7)$ bestimmt worden war²¹⁾. In dieser Verbindung wurden allerdings drei nahezu gleich lange Fe–Fe-Bindungen beobachtet. Während dieses Ergebnis zeigt, daß die Anwesenheit eines Wasserstoffbrückenliganden in einem Cluster nicht notwendig zu einer Verlängerung der überbrückten M–M-Bindung führt, finden sich doch in allen von uns bislang strukturanalytisch untersuchten Clustern vom Typ $\text{Fe}_3(\text{CO})_{9-n}(\text{L})_n(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-SR})$ (**1b**, **5a**, **b**) und $\text{M}_3(\text{CO})_{9-n}(\text{L})_n(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-RP})$ deutlich längere Abstände für die $(\mu_2\text{-H})$ -verbrückten M–M-Bindungen ($\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})_2(\text{PC}_6\text{H}_5)$: Fe–Fe_{überbrückt} 272.8(1) pm, Fe–Fe 269.2(1) pm³⁾; $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{H})_2(\text{PC}_6\text{H}_{11})$: Fe–Fe_{überbrückt} 274.4(3) pm, Fe–Fe 268.0(4) pm²²⁾; $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{H})_2(\text{PC}_6\text{H}_5)$: Ru–Ru_{überbrückt} 294.4(1) pm, Ru–Ru 283.0(1) pm²³⁾).

Verbindung 5b

Lageparameter					Lageparameter				
Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Fe1	0.2538(2)	0.6578(2)	0.1590(2)		C63	0.482(2)	0.819(2)	0.493(1)	4.1(5)
Fe2	0.2255(2)	0.8610(2)	0.1935(2)		C64	0.498(2)	0.768(2)	0.553(1)	4.4(5)
Fe3	0.3704(2)	0.7790(2)	0.1129(2)		C65	0.488(2)	0.669(2)	0.527(1)	5.1(5)
S	0.1837(4)	0.7471(3)	0.0735(3)	2.4(4)	C66	0.455(2)	0.616(2)	0.443(1)	3.7(4)
C11	0.263(2)	0.549(1)	0.082(1)		C71	0.071(2)	0.848(1)	0.333(1)	2.4(4)
O11	0.267(1)	0.4790(9)	0.0305(8)		C72	-0.009(2)	0.886(2)	0.375(1)	4.8(5)
C12	0.129(2)	0.613(1)	0.170(1)	1.7(3)	C73	-0.014(2)	0.849(1)	0.441(1)	3.6(4)
O12	0.040(1)	0.585(1)	0.1737(9)		C74	0.054(2)	0.776(2)	0.463(1)	4.1(5)
C21	0.197(2)	0.980(1)	0.153(1)	2.0(4)	C75	0.129(2)	0.742(2)	0.422(1)	4.3(5)
O21	0.178(1)	1.032(1)	0.125(1)		C76	0.139(2)	0.776(1)	0.358(1)	2.4(4)
C22	0.339(2)	0.928(1)	0.275(1)	2.4(4)	C81	-0.075(2)	0.868(1)	0.165(1)	2.3(4)
O22	0.422(1)	0.977(1)	0.336(1)		C82	-0.153(2)	0.800(2)	0.164(1)	3.7(5)
C31	0.386(2)	0.887(2)	0.081(1)	3.4(4)	C83	-0.262(2)	0.770(2)	0.100(1)	4.3(5)
O31	0.407(1)	0.952(1)	0.060(1)		C84	-0.239(2)	0.818(2)	0.038(1)	4.2(5)
C32	0.504(2)	0.806(1)	0.208(1)	3.1(4)	C85	-0.225(2)	0.889(2)	0.035(2)	5.0(5)
O32	0.590(1)	0.819(1)	0.2653(9)		C86	-0.111(2)	0.916(1)	0.097(1)	3.6(4)
C33	0.425(2)	0.690(1)	0.041(1)	2.8(4)	C91	0.082(2)	1.031(1)	0.301(1)	2.2(4)
O33	0.460(1)	0.636(1)	-0.0058(9)		C92	-0.000(2)	1.097(2)	0.274(1)	4.2(5)
P1	0.3963(3)	0.6020(2)	0.2615(2)		C93	0.012(2)	1.194(1)	0.319(1)	3.5(4)
P2	0.0769(5)	0.8972(3)	0.2464(3)		C94	0.104(2)	1.229(2)	0.391(1)	4.6(5)
C41	0.554(2)	0.588(1)	0.259(1)	2.5(4)	C95	0.193(2)	1.168(2)	0.423(1)	3.9(5)
C42	0.568(2)	0.552(1)	0.181(1)	2.7(4)	C96	0.178(2)	1.068(1)	0.373(1)	3.5(4)
C43	0.678(2)	0.552(2)	0.174(1)	4.2(5)	C1	0.068(2)	0.715(1)	-0.035(1)	2.1(4)
C44	0.774(2)	0.593(2)	0.249(2)	4.7(5)	C2	0.114(2)	0.644(1)	-0.099(1)	3.6(4)
C45	0.762(2)	0.628(2)	0.325(2)	5.0(5)	C3	-0.041(2)	0.672(1)	-0.029(1)	3.8(5)
C46	0.651(2)	0.626(2)	0.328(1)	4.1(5)	C4	0.043(2)	0.814(1)	-0.060(1)	3.1(4)
C51	0.357(2)	0.472(1)	0.258(1)	2.4(4)	C11	0.561(1)	0.202(3)	0.167(2)	9.0(9)
C52	0.256(2)	0.458(2)	0.277(1)	3.9(5)	C12	0.685(4)	0.268(3)	0.259(3)	13(11)
C53	0.225(2)	0.363(2)	0.277(1)	4.5(5)	C13	0.702(3)	0.215(2)	0.318(2)	6.6(7)
C54	0.277(2)	0.283(2)	0.245(1)	4.5(5)	C14	0.691(3)	0.126(3)	0.292(2)	8.2(8)
C55	0.370(2)	0.297(2)	0.222(1)	4.9(5)	C15	0.673(4)	0.064(4)	0.218(3)	14(11)
C56	0.413(2)	0.391(2)	0.225(1)	4.0(5)	C16	0.658(4)	0.113(3)	0.165(2)	9.5(9)
C61	0.430(2)	0.669(1)	0.381(1)	2.2(4)	C17	0.710(4)	0.075(3)	0.354(3)	13(11)
C62	0.446(2)	0.765(1)	0.406(1)	3.0(4)	H	0.250	0.750	0.225	6.0

Anisotrope Temperaturfaktoren von 1b

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Fe1	3.68(9)	2.98(7)	2.88(7)	1.56(7)	-0.06(6)	0.10(6)
Fe2	4.16(9)	4.11(8)	2.62(7)	2.55(7)	0.16(6)	0.49(6)
Fe3	4.27(9)	3.30(7)	2.41(7)	2.21(7)	0.15(6)	0.25(5)
S1	3.7(2)	3.3(1)	2.3(1)	1.5(1)	0.1(1)	0.3(1)

Anisotrope Temperaturfaktoren von 2d

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Fe1	1.75(4)	1.81(4)	1.92(4)	-0.06(3)	-0.07(3)	-0.08(3)
Fe2	2.28(4)	1.56(4)	1.91(4)	0.36(3)	0.13(3)	-0.06(3)
Fe3	2.32(4)	1.80(4)	1.88(4)	-0.01(3)	-0.33(3)	0.18(3)
S	1.76(7)	1.87(7)	2.05(7)	0.13(6)	0.17(6)	0.04(5)
C11	3.6(3)	1.3(3)	3.5(3)	1.0(3)	-0.2(3)	-0.3(2)
C1	2.2(3)	3.0(3)	3.6(3)	0.7(3)	1.6(3)	0.0(3)
C2	4.1(4)	4.2(4)	7.5(5)	0.4(3)	3.6(4)	-1.4(4)
C3	4.5(4)	7.7(5)	3.3(4)	0.0(4)	1.9(3)	0.7(4)
C4	2.4(3)	3.8(4)	5.8(4)	-0.6(3)	1.2(3)	0.3(3)
N	2.0(3)	4.1(3)	2.7(2)	-0.4(2)	-0.0(2)	0.5(2)
C5	2.4(3)	2.6(3)	3.6(4)	-0.1(3)	0.2(3)	-0.6(3)
C51	3.4(4)	3.2(4)	3.4(3)	-0.1(3)	0.8(3)	0.3(3)
C52	3.2(4)	4.9(4)	4.6(4)	-0.5(3)	0.0(3)	-1.1(3)
C6	2.7(3)	2.6(4)	2.5(3)	-0.5(3)	0.1(3)	-0.1(3)
C61	2.2(3)	4.8(4)	4.6(4)	0.3(3)	-0.2(3)	-0.2(3)
C62	3.6(4)	4.9(4)	3.9(4)	-0.9(3)	-0.4(3)	1.0(3)

Anisotrope Temperaturfaktoren von 5a

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Fe1	2.23(4)	2.71(5)	2.04(4)	-0.22(3)	0.09(3)	-0.04(3)
Fe2	2.61(5)	3.86(5)	2.81(5)	-0.56(3)	-0.28(3)	-0.10(3)
Fe3	3.55(5)	4.44(5)	2.45(4)	-0.82(4)	0.60(3)	-0.64(3)
P	2.38(7)	2.63(7)	2.17(7)	0.21(5)	0.08(5)	0.28(5)
S	2.98(8)	3.22(8)	2.75(7)	-0.61(5)	0.47(6)	-0.54(5)
O1	5.4(3)	5.5(3)	4.4(2)	-2.7(2)	2.2(2)	1.0(2)
O2	3.3(3)	5.9(3)	6.9(3)	1.5(2)	0.4(2)	1.3(2)
O3	4.5(3)	9.4(5)	8.4(4)	0.9(3)	2.0(3)	-1.4(3)
O4	11.3(5)	10.1(4)	4.4(3)	-3.5(4)	1.2(3)	-4.2(3)
O5	7.6(4)	7.0(3)	5.0(3)	-2.3(3)	0.0(3)	1.4(3)
O6	5.5(3)	11.6(5)	6.0(3)	-1.8(3)	-2.2(3)	-4.0(3)
O7	5.0(3)	9.3(4)	7.1(3)	0.6(3)	2.1(3)	-0.3(3)
O8	7.0(4)	6.5(4)	11.8(5)	-1.6(3)	-3.0(4)	4.4(4)

Anisotrope Temperaturfaktoren von 5b

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Fe1	2.0(2)	1.3(1)	2.5(1)	0.5(1)	1.3(1)	0.51(9)
Fe2	2.0(2)	1.1(1)	2.8(1)	0.84(9)	1.3(1)	0.96(9)
Fe3	1.9(2)	1.9(1)	2.6(1)	0.4(1)	1.1(1)	0.87(9)
S	2.1(3)	1.8(2)	2.6(2)	0.4(2)	1.4(2)	0.8(2)
S11	4.2(8)	2.9(6)	2.9(7)	0.3(6)	0.5(6)	-0.1(5)
O12	2.5(8)	3.6(7)	6.7(9)	0.9(6)	2.4(7)	2.2(6)
O21	6(1)	4.2(8)	6.4(9)	1.4(7)	3.4(8)	3.2(6)
O22	3.2(8)	3.4(7)	5.9(9)	0.8(6)	2.2(7)	1.0(6)
O31	6(1)	3.0(7)	7.6(9)	0.7(6)	2.1(8)	4.3(7)
O32	3.7(9)	4.6(8)	3.2(7)	-0.1(6)	0.1(7)	0.9(5)
O33	3.2(8)	4.5(8)	4.9(8)	0.3(6)	2.6(7)	-0.7(6)
P1	-0.5(2)	-0.4(1)	-0.0(2)	0.3(1)	0.2(1)	0.1(1)
P2	2.0(3)	1.6(2)	2.3(2)	0.7(2)	1.1(2)	0.9(2)

Tab. 4. Die wichtigsten Abstände (pm) und Winkel (Grad) der Verbindungen **1b**, **2d**, **5a** und **b**

Abstände	<u>1b</u>	<u>2d</u>	<u>5a</u>	<u>5b</u>
Fe1-Fe2	264.5 (3)	263.4 (1)	273.2 (1)	278.2 (4)
Fe1-Fe3	263.7 (2)	264.6 (1)	262.6 (1)	267.1 (4)
Fe2-Fe3	267.8 (3)	265.3 (1)	261.1 (1)	262.6 (4)
Fe1-H			168 (7)	148
Fe2-H	163 (9)		176 (6)	177
Fe3-H	183 (9)			
Fe1-S	212.3 (3)	212.2 (2)	214.8 (2)	213.0 (5)
Fe2-S	213.8 (3)	211.8 (2)	215.7 (2)	214.0 (5)
Fe3-S	213.0 (3)	211.9 (2)	214.0 (2)	212.0 (6)
S-(C ₆ H ₁₁)	184.6 (12)			
S-(t-C ₄ H ₉)		186.4 (7)	185.9 (7)	185 (2)
Fe-C _{CO} (Mittelwert)	176.2	174.5	177.8	174.3
C-O (Mittelwert)	115.9	116.9	114.1	116.0
Fe1-P1			223.7 (2)	228.7 (4)
Fe2-P2				224.6 (6)
P-C _{Phenyl} (Mittelwert)			183.6	184.0
C-C _(Phenyl) (Mittelwert)			137.8	136.6
C-C _(t-Butyl) (Mittelwert)		151.6	150.9	152.3
Winkel	<u>1b</u>	<u>2d</u>	<u>5a</u>	<u>5b</u>
Fe1-Fe2-Fe3	59.39 (6)	60.08 (3)	58.83 (3)	59.1 (1)
Fe1-Fe3-Fe2	59.67 (6)	59.61 (3)	62.89 (3)	63.4 (1)
Fe2-Fe1-Fe3	60.94 (6)	60.31 (3)	58.28 (3)	57.5 (1)
Fe-C-O	177.1-179.5	176.2-179.7	176.1-179.5	173.3-179.3
C _{CO} -Fe-C _{CO}	95.1-102.8	97.3-101.1	92.5-98.2	88.8-99.7
Fe1-S-C(C ₆ H ₁₁)	130.6 (4)			
Fe1-S-C(t-C ₄ H ₉)		134.5 (2)	140.4 (2)	130.0 (6)
Fe2-S-C(C ₆ H ₁₁)	135.6 (4)			
Fe2-S-C(t-C ₄ H ₉)		134.2 (2)	130.5 (2)	138.4 (6)
Fe3-S-C(C ₆ H ₁₁)	135.6 (4)			
Fe ₃ -S-C(t-C ₄ H ₉)		133.2 (2)	131.7 (2)	130.5 (6)

Fe1 in pseudoaxialer Stellung, der zweite Phosphanligand nimmt an Fe2 eine quasi-äquatoriale Position ein (vgl. Abb. 1). Die Länge der durch den Wasserstoffliganden verbrückten Fe-Fe-Bindung beträgt im einfach substituierten Komplex **5a** 273.2(1) pm, im Disubstitutionsprodukt **5b** 278.2(4) pm. Die Fe-Fe-Bindungen, die nicht durch einen Wasserstoffliganden überbrückt sind, zeigen jeweils deutlich kürzere Abstände (261.1(1) und 262.6(1) pm in **5a** bzw. 262.6(4) und 267.1(4) pm in **5b**). Die Lage des Wasserstoffliganden in den Verbindungen **1b** und **5a, b** wurde röntgenographisch bestimmt. Sie ergab sich zweifelsfrei aus Differenzelektronendichtesynthesen. Ihre Ver-

feinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate war für **1b** und **5a** möglich, jedoch sind die Koordinatenwerte mit vergleichsweise großen Fehlern behaftet.

Für **1b** liegen die Fe – H-Abstände bei 163(9) bzw. 183(9) pm, der Wasserstoffligand liegt 68 pm unter der Ebene des Metalldreiecks auf der dem Schwefel abgewandten Seite. Ähnliche Abstände werden für die Verbindungen **5a** und **b** beobachtet (**5a**: Fe – H 168(7) bzw. 176(6) pm, Abstand von der Ebene Fe1 – Fe2 – Fe3 65 pm; **5b**: Fe – H 148 bzw. 177 pm, Abstand von der Ebene Fe1 – Fe2 – Fe3 62 pm).

In $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})(\text{S}-i\text{-C}_3\text{H}_7)$ wurden die entsprechenden Werte zu 182(13) bzw. 179(13) pm gefunden, der Abstand von der Ebene der drei Eisenatome wurde zu 100 pm bestimmt²¹⁾. Die Fe – S-Bindungen haben in den vier Verbindungen **1b**, **2d**, **5a** und **b** nahezu die gleiche Länge und liegen im Bereich von 211.8 bis 215.7 pm (vgl. Tab. 4). Die Fe – C_{CO}-Abstände entsprechen mit einem Bereich von 166 – 179 pm den für Eisencarbonylcluster üblichen Werten, eine nennenswerte systematische Variation dieser Abstände innerhalb der Verbindungen oder zwischen ihnen läßt sich nicht feststellen (Tab. 4).

Die S – C_{C₆H₁₁/C₄H₉}-Abstände schwanken nur wenig um ihren gemeinsamen Mittelwert von 185.4 pm und entsprechen ebenso wie die Fe – P-Abstände in **5a** und **b** den erwarteten Werten (vgl. Tab. 4).

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

Experimenteller Teil

Sämtliche Synthesen sowie die daran anschließenden Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre (H₂O-Entfernung durch Molekularsieb 3 Å der Fa. Merck, O₂-Entfernung durch einen CuO-Katalysator BTS der Fa. BASF) durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden unter Stickstoff getrocknet und frisch destilliert verwendet. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel wurde über Nacht bei ca. 10⁻² mbar von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

Die photochemischen Reaktionen wurden in einer wassergekühlten Duran-50-Glasapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HPK 125 der Fa. Dema) bei 10°C durchgeführt. Sämtliche zur Synthese verwendeten Substanzen sind im Handel erhältlich; $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ²⁴⁾ und Natriumcyclopentadienid²⁵⁾ wurden frisch hergestellt.

IR-Spektren im ν_{CO} -Schwingungsbereich: CaF₂-Küvetten, in *n*-Hexan oder Tetrahydrofuran, Zeiss IR-Gerät Typ IMR 40. – Massenspektren: Varian MAT 112-Massenspektrometer. – ¹H-NMR-Spektren: 80 MHz-Spektrometer der Fa. Bruker Typ WP 80 CW. – ¹H-FT-NMR-Spektren: Bruker Multikernspektrometer Typ WP 80 FT (Standard: intern durch Lösungsmittel; Aceton = 2.05 ppm, Benzol = 7.27 ppm rel. TMS). – ³¹P-FT-NMR-Spektren: in Toluol, bei 0°C, Bruker Multikernspektrometer Typ WP 80 FT, 32.38 MHz (Standard: P(OCH₃)₃ mit $\delta_{\text{P}(\text{OCH}_3)_3} = 139$ ppm rel. H₃PO₄). – Alle NMR-Spektren: δ -Werte positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld. – Potentiometrische Titrations zur Bestimmung der pK_s-Werte: Gerät Dosimat = 535/Potentiograph E 536 der Fa. Metrohm. – CHN-Elementaranalysen: CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba. Eisen und Phosphor wurden nach klassischen colorimetrischen Methoden bestimmt; die Arsenanalysen erfolgten potentiometrisch nach Abtrennung des Arsens als AsCl₃.

μ_3 -(*tert*-Butylthiolato)-nonacarbonyl- μ -hydrido-tri Eisen (**1a**): Die Synthese erfolgte nach *de Beer* und *Haines*¹⁾, wobei die Reaktionsbedingungen und die Art der Aufarbeitung geringfügig modifiziert wurden: 5.0 g (10 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ werden mit 1.13 ml (10 mmol) *tert*-Butylthiol in 100 ml Toluol bei 70 °C 1 h bis zur beginnenden Aufhellung der Lösung gerührt. Nach Einengen werden 10 g Kieselgel zugegeben, und es wird im Hochvak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei -30 °C wird über eine Kieselgel-Säule (60 cm × 3 cm) chromatographiert. Mit *n*-Pentan erhält man eine rote Zone, die verworfen wird (enthält $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)]_2$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ und $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\text{S})(\text{S}-t\text{-C}_4\text{H}_9)_2$ als Gemisch). Mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) erhält man eine rotbraune Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Pentan **1a** in Form dunkelroter Kristalle anfällt. Ausb. 2.95 g (58%), Zers.-P. 165 °C. - MS [*m/e* (rel. Int. in %)]: M^+ 510 (17), M^+ - CO 482 (4), M^+ - 2 CO 454 (3), M^+ - 3 CO 426 (8), M^+ - 4 CO 398 (15), M^+ - 5 CO 370 (17), M^+ - 6 CO 342 (50), M^+ - 7 CO 314 (34), M^+ - 8 CO 286 (39), M^+ - 9 CO 258 (35), Fe_3SH^+ 201 (100), Fe_2SH^+ 145 (85), FeS^+ 88 (10).

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{S}$ (509.8) Ber. C 30.63 H 1.98 Fe 32.86 Gef. C 30.82 H 1.97 Fe 32.62

Nonacarbonyl- μ_3 -(cyclohexylthiolato)- μ -hydrido-tri Eisen (**1b**): 5.0 g (10 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ werden mit 1.2 ml (10 mmol) Cyclohexanthiol in 100 ml Toluol bei 70 °C 1 h bis zur beginnenden Aufhellung der Lösung gerührt. Nach Einengen werden 10 g Kieselgel zugegeben. Es wird im Hochvak. bis zur Rieselfähigkeit getrocknet und bei -30 °C über eine Kieselgel-Säule (60 cm × 3 cm) chromatographiert. Mit *n*-Pentan erhält man eine orangerote Zone, die verworfen wird ($[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{SC}_6\text{H}_{11})]_2$). Mit *n*-Pentan/Toluol (4:1) erhält man eine rotbraune Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus wenig *n*-Pentan **1b** in Form großer roter Kristalle anfällt. Ausb. 3.2 g (60%), Schmp. 80 °C. - MS [*m/e* (rel. Int. in %)]: M^+ 536 (25), M^+ - CO 508 (10), M^+ - 2 CO 480 (15), M^+ - 3 CO 452 (65), M^+ - 4 CO 424 (25), M^+ - 5 CO 396 (60), M^+ - 6 CO 368 (85), M^+ - 7 CO 340 (50), M^+ - 8 CO 312 (50), M^+ - 9 CO 284 (100), Fe_3SH^+ 201 (70), Fe_2SH^+ 145 (40), FeS^+ 88 (10).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{S}$ (535.85) Ber. C 33.58 H 2.24 Fe 31.34 Gef. C 33.65 H 2.40 Fe 31.08

Tab. 5. Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen **2a-h**

Verb.	ml Amin	Reakt.-Zeit h	Schmp. °C	Name ^{a)}	Summenformel (Molmasse)	Analyse				
						C	H	N	Fe	
2a	0.2	2	85 (Zers.)	<i>tert</i> -Butylammonium-	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (583.0)	Ber.	35.03	3.63	2.40	28.74
						Gef.	34.07	3.63	2.47	26.70
2b	0.23	2.5	80 (Zers.)	Cyclohexylammonium-	$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (609.0)	Ber.	37.47	3.81	2.30	27.51
						Gef.	35.52	3.80	2.37	28.00
2c	0.17	2	80 (Zers.)	Isopropylammonium-	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (568.9)	Ber.	33.78	3.37	2.46	29.45
						Gef.	30.15	3.38	2.69	31.20
2d	0.28	10	50 (Zers.)	Diisopropylammonium-	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (611.0)	Ber.	37.35	4.12	2.29	27.42
						Gef.	36.97	4.10	2.10	27.87
2e	0.40	12	110 (Zers.)	Dicyclohexylammonium-	$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (691.15)	Ber.	43.45	4.81	2.03	24.24
						Gef.	41.28	4.65	1.84	24.06
2f	0.21	8	120 (Zers.)	Diethylammonium-	$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (583.0)	Ber.	35.03	3.63	2.40	28.74
						Gef.	32.80	3.56	2.52	27.63
2g	0.34	8	95 (Zers.)	Dibutylammonium-	$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (639.1)	Ber.	39.47	4.54	2.19	26.22
						Gef.	38.57	4.49	2.13	25.76
2h	0.28	24	134 (Zers.)	Triethylammonium-	$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (611.0)	Ber.	37.35	4.12	2.29	27.42
						Gef.	36.75	4.07	2.28	27.48

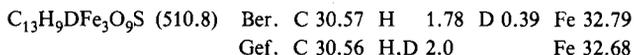
a) Anion stets $-\mu_3$ -(*tert*-butylthiolato)-nonacarbonyltriferrat.

Darstellung der Verbindungen 2a–h: 100 mg (0.20 mmol) **1a** werden mit 2.0 mmol des entsprechenden prim., sec. oder tert. Amins in 100 ml *n*-Pentan bei Raumtemp. bis zur Entfärbung der Lösung gerührt (ml-Mengen des Amins und Reaktionszeiten in Tab. 5). Das Produkt fällt dabei quantitativ als feiner roter Niederschlag aus, der abgetrennt, mehrmals mit 50 ml *n*-Pentan gewaschen und im Hochvak. getrocknet wird. Durch Lösen in Ether/Toluol und Überschichten mit *n*-Pentan erhält man **2a–h** in kristalliner Form. Ausbeuten > 95%.

Natrium- μ_3 -(tert-butylthiolato)-nonacarbonyltriferrat (3b): 100 mg (0.20 mmol) **1a** werden in 100 ml Tetrahydrofuran mit 0.25 ml (0.20 mmol) einer 0.8 M Natriumcyclopentadienid-Lösung (Tetrahydrofuran) versetzt und 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvak. wird mehrmals mit 50 ml *n*-Pentan gewaschen. Der rote, ölige Rückstand wird in wenig Tetrahydrofuran gelöst und die Lösung mit *n*-Pentan überschichtet. Dabei erhält man **3b** in kristalliner Form. Ausb. > 95%.

Lithium- μ_3 -(tert-butylthiolato)-nonacarbonyltriferrat (3a): Die Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **1a** in 100 ml Tetrahydrofuran wird auf -78°C abgekühlt. Dann werden 0.125 ml einer 1.6 M *n*-Butyllithiumlösung (*n*-Hexan) zugegeben. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel im Hochvak. abgezogen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt analog zu **3b**. Ausb. > 95%.

*μ_3 -(tert-Butylthiolato)-nonacarbonyl- μ -deuterio-tri Eisen (**1a_D**):* Die Lösung von 106 mg (0.20 mmol) **3b** in 10 ml D_2O wird mit wenig 20proz. DCl-Lösung (in D_2O) so lange versetzt, bis sie farblos ist. **1a_D** fällt dabei als rotes Pulver aus. Es wird mehrmals mit wenig D_2O gewaschen, im Hochvak. getrocknet und aus *n*-Pentan umkristallisiert. Ausb. 60 mg (59%), Zers.-P. 164°C .



Darstellung der Verbindungen 4a und b: Die Lösung von 100 mg **3a** oder **b** in 50 ml Wasser wird solange mit einer wäßrigen Lösung des entsprechenden Tetraalkylammoniumbromids versetzt, bis die Lösung farblos ist. Das Produkt fällt dabei als flockiger, roter Niederschlag aus. Man wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet im Hochvak. und chromatographiert über eine gekühlte Säule (20 cm \times 1.5 cm, -30°C , Kieselgelfüllung). Mit Toluol/Tetrahydrofuran (1:2) erhält man eine tiefrote Zone. Nach Umkristallisieren aus Ether/Toluol/*n*-Pentan erhält man **4a** bzw. **b** in Form dunkelroter Kristalle. Ausb. > 90%.

Tab. 6. Darstellung und Schmelzpunkte der Verbindungen **5a–9b**

Cluster	Edukt	Ligand	Produkt	Laufmittel ^{a)}	Umkristallisiert aus	Ausb. mg (%)	Schmp. $^\circ\text{C}$
1a 510 mg	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 314 mg		5a	2:1	<i>n</i> -Pentan/Toluol	370 (49)	144
			5b	1:1	<i>n</i> -Pentan/Toluol	147 (15)	135
			5c	1:2	Toluol	110 (10)	141
1a 510 mg	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 367 mg		6a	3:1	<i>n</i> -Pentan	195 (25)	145
			6b	2:1	<i>n</i> -Pentan/Toluol	285 (27)	129
1a 510 mg	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 424 mg		7a	3:1	<i>n</i> -Pentan/Toluol	415 (50)	135 ^{b)}
			7b	2:1	<i>n</i> -Pentan/Toluol	210 (18)	149 ^{b)}
			7c	1:1	Toluol	153 (10)	140 ^{b)}
1b 536 mg	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 314 mg		8a	3:1	<i>n</i> -Pentan/Toluol	290 (38)	147
			8b	1:1	Toluol	350 (35)	138
1b 536 mg	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 367 mg		9a	2:1	<i>n</i> -Pentan/Toluol	270 (33)	137
			9b	1:1	Toluol	350 (32)	126

a) *n*-Pentan/Toluol. – b) Unter Zersetzung.

Tab. 7. Charakterisierung der Verbindungen 5a - 9b

Verb.	Name	Summenformel (Molmasse)	C	H	Analyse Fe	P	As
5a	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylthiolato)-octacarbonyl- μ -hydrido-(triphenylphosphan)triseisen	$C_{30}H_{35}Fe_3O_8P_3S$ (744.1)	Ber. Gef. 48.43 48.39	3.39 3.39	22.52 21.99	4.16 4.21	—
5b	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylthiolato)-heptacarbonyl- μ -hydrido-bis(triphenylphosphan)triseisen	$C_{47}H_{60}Fe_3O_7P_2S$ (978.4)	Ber. Gef. 57.69 57.46	4.12 3.94	17.13 16.93	6.33 5.99	—
5c	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylthiolato)-hexacarbonyl- μ -hydrido-tris(triphenylphosphan)triseisen	$C_{64}H_{35}Fe_3O_6P_3S$ (1210.6)	Ber. Gef. 63.49 63.62	4.16 4.34	13.48 13.31	7.92 7.35	—
6a	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylthiolato)-octacarbonyl- μ -hydrido-(triphenylarsan)triseisen	$C_{30}H_{25}Fe_3O_8AsS$ (788.1)	Ber. Gef. 45.72 45.39	3.20 3.25	21.26 21.13	—	9.51 9.41
6b	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylthiolato)-heptacarbonyl- μ -hydrido-bis(triphenylarsan)triseisen	$C_{47}H_{40}Fe_3O_7As_2S$ (1066.3)	Ber. Gef. 52.94 52.73	3.78 3.66	15.71 15.79	—	14.05 14.01
7a	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylthiolato)-octacarbonyl- μ -hydrido-(triphenylstibin)triseisen	$C_{30}H_{25}Fe_3O_8SbS$ (834.9)	Ber. Gef. 43.16 43.12	3.02 3.11	20.07 19.63	—	—
7b	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylthiolato)-heptacarbonyl- μ -hydrido-bis(triphenylstibin)triseisen	$C_{47}H_{40}Fe_3O_7Sb_2S$ (1159.95)	Ber. Gef. 48.67 48.66	3.48 3.38	14.44 14.26	—	—
7c	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylthiolato)-hexacarbonyl- μ -hydrido-tris(triphenylstibin)triseisen	$C_{64}H_{35}Fe_3O_6Sb_3S$ (1485.0)	Ber. Gef. 51.76 51.20	3.73 3.67	11.28 11.44	—	—
8a	Octacarbonyl- μ_3 -(cyclohexylthiolato)- μ -hydrido-(triphenylphosphan)triseisen	$C_{37}H_{27}Fe_3O_8PS$ (770.15)	Ber. Gef. 49.91 50.33	3.53 3.78	21.75 21.59	4.02 4.13	—
8b	Heptacarbonyl- μ_3 -(cyclohexylthiolato)- μ -hydrido-bis(triphenylphosphan)triseisen	$C_{49}H_{42}Fe_3O_7P_2S$ (1004.4)	Ber. Gef. 58.59 58.32	4.21 3.96	16.68 16.90	6.17 6.58	—
9a	Octacarbonyl- μ_3 -(cyclohexylthiolato)- μ -hydrido-(triphenylarsan)triseisen	$C_{32}H_{27}Fe_3O_8AsS$ (814.1)	Ber. Gef. 47.21 47.17	3.34 3.32	20.58 20.91	—	9.20 8.96
9b	Heptacarbonyl- μ_3 -(cyclohexylthiolato)- μ -hydrido-bis(triphenylarsan)triseisen	$C_{49}H_{42}Fe_3O_7As_2S$ (1092.3)	Ber. Gef. 53.88 53.49	3.88 4.03	15.34 14.99	—	13.72 13.30

Tetramethylammonium- μ_3 -(tert-butylthiolato)-nonacarbonyltriferrat (4a): Schmp. 125 °C (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (583.0) Ber. C 35.03 H 3.63 Fe 28.74 N 2.40
Gef. C 34.27 H 3.54 Fe 27.90 N 2.31

Tetrabutylammonium- μ_3 -(tert-butylthiolato)-nonacarbonyltriferrat (4b): Schmp. 125 °C (Zers.).

$\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (751.3) Ber. C 46.36 H 6.04 Fe 22.30 N 1.86
Gef. C 45.89 H 6.13 Fe 20.94 N 1.75

Darstellung der Verbindungen 5a – 9b: Die Lösung von 1.0 mmol **1** und 1.2 mmol des entsprechenden Liganden (Mengenangaben siehe Tab. 6) in 150 ml Toluol wird 7 h unter Rühren bestrahlt. Die dabei entstehende braunrote Lösung wird i. Hochvak. eingengt und mit 5 g Kieselgel versetzt. Nach Trocknen bis zur Rieselfähigkeit wird über eine gekühlte Kieselgel-Säule (–30 °C, 60 cm × 1.5 cm) chromatographiert. Mit *n*-Pentan/Toluol (4:1) erhält man zunächst eine rote Zone (unumgesetztes **1**), mit steigendem Toluolanteil (Zusammensetzung siehe Tab. 6) braune Zonen, die die Substitutionsverbindungen enthalten.

Aufarbeitung der Zonen: Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren (Lösungsmittel siehe Tab. 6) fällt das Produkt in Form von braunschwarzen Kristallen an, die jedoch teilweise noch Toluol enthalten. Durch mehrmaliges Zugeben von *n*-Pentan und Evakuieren im Hochvak. unter gelindem Erwärmen läßt sich das Toluol entfernen. Analytische Daten s. Tab. 6 und 7.

MS von **5a** [*m/e* (rel. Int. in %)]: M^+ 744 (3), $\text{M}^+ - 2 \text{CO}$ 688 (5), $\text{M}^+ - 3 \text{CO}$ 660 (4), $\text{M}^+ - 4 \text{CO}$ 632 (7), $\text{M}^+ - 5 \text{CO}$ 604 (17), $\text{M}^+ - 3 \text{CO}, - \text{C}_4\text{H}_9$ 603 (12), $\text{M}^+ - 6 \text{CO}$ 576 (10), $\text{M}^+ - 7 \text{CO}$ 548 (9), $\text{M}^+ - 5 \text{CO}, - \text{C}_4\text{H}_9$ 547 (40), $\text{M}^+ - 8 \text{CO}$ 520 (10), $\text{M}^+ - 7 \text{CO}, - \text{C}_4\text{H}_9$ 491 (34), $\text{Fe}_3\text{S}(\text{PPh}_3)\text{H}^+$ 463 (65), $\text{Fe}_3\text{S}(\text{PPh}_2)\text{H}^+$ 386 (12), $\text{Fe}_3\text{S}(\text{PPh})^+$ 308 (70), Fe_3SP^+ 231 (55), Fe_2SP^+ 175 (100), Fe_3SH^+ 201 (28), Fe_2SH^+ 145 (36), Fe_2^+ 112 (33), FeS^+ 88 (45).

MS von **5b** [*m/e* (rel. Int. in %)]: $\text{M}^+ - \text{PPh}_3$ 716 (1), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - \text{CO}$ 688 (1), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - 2 \text{CO}$ 660 (3), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - 3 \text{CO}$ 632 (27), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - 4 \text{CO}$ 604 (60), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - 5 \text{CO}$ 576 (13), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - 3 \text{CO}, - \text{C}_4\text{H}_9$ 575 (40), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - 6 \text{CO}$ 548 (60), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - 4 \text{CO}, - \text{C}_4\text{H}_9$ 547 (60), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - 7 \text{CO}$ 520 (25), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - 5 \text{CO}, - \text{C}_4\text{H}_9$ 519 (40), $\text{M}^+ - \text{PPh}_3, - 6 \text{CO}, - \text{C}_4\text{H}_9$ 491 (75), $\text{Fe}_3\text{S}(\text{PPh}_3)\text{H}^+$ 463 (100), $\text{Fe}_3\text{S}(\text{PPh}_2)\text{H}^+$ 386 (40), Fe_3SPPH^+ 308 (56), Fe_3SP^+ 231 (40), Fe_2SP^+ 175 (65), Fe_2SH^+ 145 (43), Fe_2^+ 112 (40).

MS von **5c** [*m/e* (rel. Int. in %)]: $\text{M}^+ - \text{PPh}_3$ 950 (3), $\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3, - \text{CO}$ 660 (2), $\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3, - 2 \text{CO}$ 632 (1), $\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3, - 3 \text{CO}$ 604 (3), $\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3, - 4 \text{CO}$ 576 (4), $\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3, - 5 \text{CO}$ 548 (3), $\text{M}^+ - 2 \text{PPh}_3, - 6 \text{CO}$ 520 (1), $\text{Fe}_3\text{S}(\text{PPh}_3)\text{H}^+$ 463 (2), $\text{Fe}_3\text{S}(\text{PPh}_2)\text{H}^+$ 386 (35), Fe_3SPPH^+ 308 (100), Fe_3SP^+ 231 (65), Fe_2SP^+ 175 (75), Fe_2SH^+ 145 (40), Fe_2^+ 112 (75).

1) J. A. de Beer und R. J. Haines, J. Organomet. Chem. **24**, 757 (1970).

2) J. A. de Beer und R. J. Haines, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1970**, 288.

3) G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, J. Organomet. Chem. **191**, 161 (1980).

4) W. Hieber und P. Spacu, Z. Anorg. Allg. Chem. **233**, 353 (1937).

5) W. Hieber und J. Gruber, Z. Anorg. Allg. Chem. **296**, 91 (1958).

6) W. Beck, W. Hieber und G. Braun, Z. Anorg. Allg. Chem. **308**, 23 (1961).

7) M. L. H. Green, Angew. Chem. **72**, 719 (1960).

8) H. W. Walker, Ch. T. Kresge, P. C. Ford und R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7428 (1979).

- 9) P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.* **109**, 225 (1979).
- 10) A. P. Humphries und H. D. Kaesz, *Prog. Inorg. Chem.* **25**, 145 (1979).
- 11) H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1452 (1945); M. M. Davis und P. J. Schuhmann, *J. Res. Nat. Bureau of Standards*, **39**, 221 (1947).
- 12) F. Seel, *Grundlagen der analytischen Chemie*, S. 131, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 13) W. M. Douglas und J. K. Ruff, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3558.
- 14) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112**, 3390 (1979).
- 15) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112**, 3773 (1979).
- 16) 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).
- 17) A. F. Clifford und A. K. Mukherjee, *Inorg. Chem.* **2**, 151 (1963).
- 18) S. M. Grant und A. R. Manning, *Inorg. Chim. Acta* **31** 41 (1978).
- 19) W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* **8**, 8 (1970).
- 20) E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **114**, 1124 (1981).
- 21) R. Bau, B. Don, R. Greatrex, R. J. Haines, R. A. Love und R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **14**, 3021 (1975).
- 22) G. Huttner und B. Pritzlaff, unveröffentlicht.
- 23) G. Huttner und J. Schneider, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 24) R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Bd. 1, S. 95, Academic Press, New York 1965.
- 25) Lit.²⁴⁾, S. 64.

[291/81]