

## Reversible Öffnung von Metall-Metall-Bindungen in heterometallischen dreikernigen $\mu_3$ -RP-verbrückten Mangan-Eisen-Clustern

Josef Schneider und Gottfried Huttner\*

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

Eingegangen am 21. Juni 1982

Heterometallische Cluster  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PR})$  (**1**) addieren unter Öffnung einer Mangan-Eisen-Bindung reversibel Zwei-Elektronen-Liganden L (L =  $\text{R}_3\text{P}$ ,  $\text{R}_3\text{As}$ ,  $\text{R}_3\text{Sb}$ , CO) an ein Eisenzentrum. Die thermisch ausgelösten Reaktionen verlaufen vollständig reversibel; die Addition von L wird durch Licht beschleunigt. Die Rückreaktion unter Bestrahlung führt unter Eliminierung von CO zu substituierten geschlossenen Clustern **5**. Trialkylphosphane und Phosphite werden unter Öffnung beider Mn–Fe-Bindungen reversibel unter Bildung von **6** und **8** addiert, diphos spaltet beide Mn–Fe-Bindungen irreversibel zu **7**.

### Reversible Opening of Metal-Metal Bonds in Heterometallic Trinuclear $\mu_3$ -RP-Bridged Manganese-Iron Clusters

The iron centers within the heterometallic clusters  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PR})$  (**1**) reversibly add 2-electron ligands L (L =  $\text{R}_3\text{P}$ ,  $\text{R}_3\text{As}$ ,  $\text{R}_3\text{Sb}$ , CO) by opening one Mn–Fe bond. The reactions are completely reversible under thermal conditions; irradiation enhances the rate of uptake of L. Under these conditions, the reverse reaction leads, however, to the substituted closed clusters **5** under elimination of CO. Trialkylphosphanes and phosphites add reversibly to give **6** and **8** by opening both Mn–Fe bonds, diphos splits both Mn–Fe bonds with irreversible formation of **7**.

Heterometallische dreikernige  $\mu_3$ -RP-verbrückte Cluster vom Typ  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PR})$  (**1**), deren einfache und gezielte Synthese wir vor kurzem beschrieben haben<sup>1,2)</sup>, sind koordinativ flexible Komplexe, die in der Lage sind, durch Aufbrechen von Metall-Metall-Bindungen eine oder zwei Koordinationsstellen für die Aufnahme von Substraten zur Verfügung zu stellen, ohne daß dabei die Cluster-Einheit zerstört wird<sup>3)</sup>. Eine weitere Besonderheit dieser Clustersysteme ist ihr Vermögen, die zuvor addierten Liganden unter sukzessiver Rückbildung der geöffneten Metall-Metall-Bindungen zu eliminieren, wobei wiederum die geschlossenen Ausgangscluster **1** entstehen<sup>3)</sup>. Addition von Liganden unter Öffnung von Metall-Metall-Bindungen und Bildung von Metall-Metall-Bindungen unter Eliminierung von Liganden sind als grundlegender Prozess für den Zerfall bzw. die Bildung oligometallischer Komplexe seit langem an vielen Beispielen bekannt geworden. Auch kennt man seit kürzerer Zeit einige Reaktionen, in denen diese Reaktionsschritte an zweikernigen<sup>4–6)</sup> oder mehrkernigen<sup>7–11)</sup> Komplexen ganz oder teilweise reversibel ablaufen. Die Cluster **1** sind jedoch

in der Hinsicht bemerkenswert, daß an sie ein breites Spektrum von Liganden vollständig reversibel addiert werden kann, so daß sie sich in besonderer Weise für eine kinetische Analyse der Reaktionspfade eignen. Wir berichten hier über Untersuchungen zur Öffnung und Rückbildung von Metall-Metall-Bindungen unter thermischen und photochemischen Bedingungen am Beispiel des Clusters **1** und seiner Addukte, welche als präparative Vorarbeiten für eine reaktionsdynamische Studie an diesen Systemen durchgeführt wurden.

## Umsetzungen

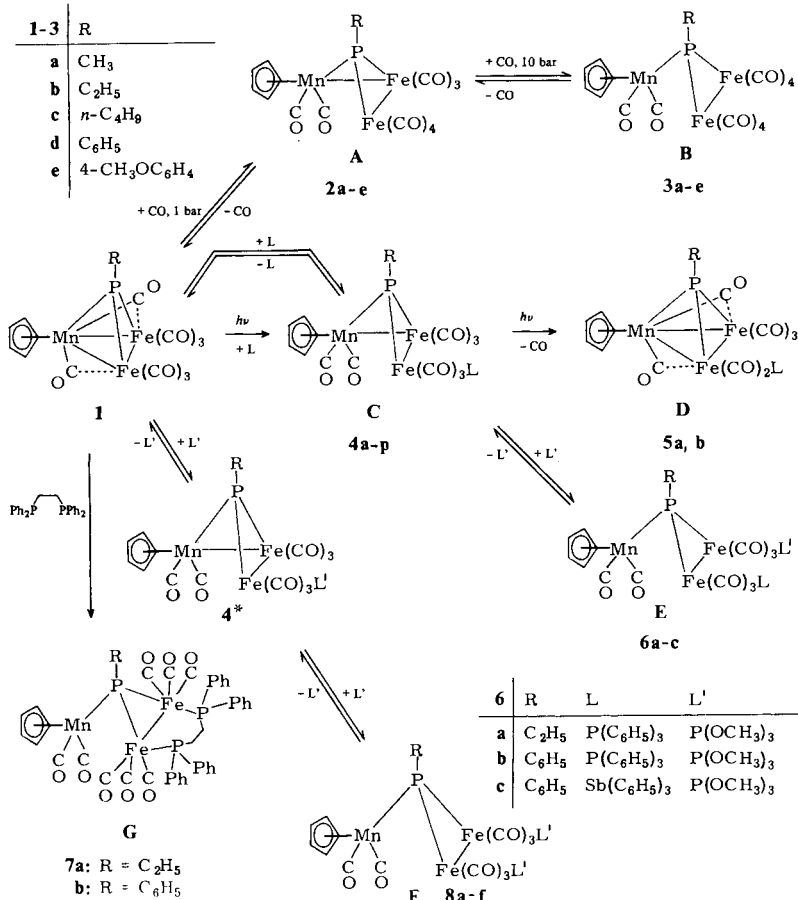
Schema 1 zeigt die hier untersuchten Reaktionen des geschlossenen Clusters  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{(CO)}_2\text{MnFe}_2\text{(CO)}_6(\mu_3\text{-PR})$  (**1**) mit verschiedenen Zwei-Elektronenliganden. Über die reversible Addition von CO und Triphenylphosphan an **1** zu **2d** bzw. **4d** haben wir bereits kurz berichtet<sup>3)</sup>. Diese und die sich daran anschließenden Assoziations-Dissoziations-Reaktionen können teils photochemisch, teils thermisch ausgelöst werden. Als Zwei-Elektronenliganden L bzw. L' dienten CO, tert. Phosphane, Arsane und Stibane. Die dabei aufgefundenen neuen Clustertypen sind durch Großbuchstaben, wie sie auch den verschiedenen Synthesemethoden im exp. Teil entsprechen, bezeichnet.

Die rotbraunen Cluster **1**<sup>1,2)</sup> lassen sich bei 20°C und 1 bar CO unter Spaltung einer Mn-Fe-Bindung in die halb geöffneten Cluster **2** vom Typ **A** überführen<sup>3)</sup>. Die Ausbeuten an **2** betragen hierbei 65–80%. Bei 1 bar N<sub>2</sub> bildet sich **1** aus **2** bei Temperaturen um 70°C innerhalb 15 min quantitativ zurück. Die Komplexe **2** sind in festem Zustand an Luft stabil und lösen sich schlecht in Alkanen und Alkenen, gut dagegen mit intensiv grüner Farbe in Toluol, THF und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Die Lösungen selbst sind auch unter Luftausschluß nicht beliebig lange stabil. Schon innerhalb weniger Stunden wechselt die Farbe nach rotbraun, was die Rückbildung von **1** aus **2** anzeigt. Die Konstitutionszuordnung erfolgte spektroskopisch und durch unabhängige Synthese<sup>12,13)</sup>.

Bei höheren CO-Drucken (5–10 bar) reagieren die Cluster **1** über die Zwischenstufe **2** unter Anlagerung eines weiteren CO-Liganden zu den ganz geöffneten Clustern **3** vom Typ **B**, die bei 1 bar N<sub>2</sub> jedoch rasch wieder CO unter Rückbildung von **2** und weiter von **1** abspalten. Eine Charakterisierung der Komplexe **3** konnte deshalb nur spektroskopisch erfolgen. Auch beim Versuch der unabhängigen Synthese aus  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{(CO)}_2\text{MnRCl}_2$  und Na<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, in dem die Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>-Einheit bereits vorgebildet ist, gelang es nicht, **3** in Substanz zu fassen.

Auch andere Zwei-Elektronen-Donorliganden wie tert. Phosphane, Arsane und Stibane können sich reversibel an **1** anlagern. Die dabei entstehenden halb geöffneten Cluster **4** vom Typ **C** lassen sich in Form dunkelgrüner, gut kristallisierender Substanzen isolieren und charakterisieren. Sie sind als Feststoffe an Luft stabil und schmelzen unter Rotfärbung zwischen 90 und 180°C. In Lösung hingegen stellt man einen Farbwechsel von grün nach rot beim Erwärmen und rot nach grün beim Abkühlen fest. In wesentlich kürzeren Reaktionszeiten erhält man die Cluster **4** durch Bestrahlung toluolischer Lösungen, die äquimolare Mengen an **1** und Ligand L enthalten, mit UV-Licht bei 10°C. Der Farbwechsel von rot (**1**) nach grün (**4**) erfolgt dabei innerhalb von ca. 15 min. Als Primärschritt dieser Reaktion erscheint – in Anlehnung an Ergebnisse aus

Schema 1



4	R	L
a	CH <sub>3</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
c	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
e	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
f	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
g	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>
h	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )

5	R	L
a	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
b	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>

4	R	L
i	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )
j	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
k	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
l	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(O- <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
m	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
n	CH <sub>3</sub>	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
o	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
p	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>

8	R	L'
a	CH <sub>3</sub>	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
b	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
d	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
e	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(O- <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
f	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>

der Photochemie dreikerniger Eisen- und Rutheniumcluster<sup>6)</sup> – die Photolyse einer Mn – Fe-Bindung wahrscheinlich: die thermische Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  führt zu dem Substitutionsprodukt  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_3$ , während unter Bestrahlung  $\text{Ru}(\text{CO})_4\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}$  und  $\text{Ru}(\text{CO})_3\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\}_2$  entstehen<sup>14)</sup>. Die Population des  $\sigma^*$ -Orbitals bei der Photolyse führt zum Bruch der Metall-Metall-Bindung; bei der thermischen Reaktion aus dem Grundzustand erfolgt Dissoziation eines CO-Liganden<sup>15,16)</sup>. Bei **1** führen beide Prozesse zum selben Produkt **4**, CO-Abspaltung wird im Primärschritt nicht beobachtet. Nach vollständiger photochemischer Umsetzung von **1** zu **4** (IR-Kontrolle) erfolgt bei weiterer Bestrahlung keine Öffnung der noch verbleibenden Mn – Fe-Bindung unter Addition eines weiteren Ligandmoleküls an das zweite Eisenzentrum, sondern vielmehr die Abspaltung von CO unter Bildung des geschlossenen Clusters **5** vom Typ **D**, in dem gegenüber **1** eine CO-Gruppe durch L ersetzt ist. Die Cluster **5** sind keiner Bindungsöffnung mehr zugänglich und können gezielt durch Bestrahlung der Cluster **4** in toluolischer Lösung bei 10°C dargestellt werden. Man erhält sie in analytisch reiner Form in Ausbeuten um 60% in Form dunkelbrauner Kristalle, die an Luft beständig sind und sich gut in polaren Lösungsmitteln lösen.

Bei der Umsetzung von **1** mit Phosphiten oder Tri-*n*-butylphosphan entstehen unter sukzessiver Öffnung beider Mangan-Eisen-Bindungen nach zweifacher Addition der Liganden L' an die beiden Eisenzentren die ganz geöffneten Cluster **8** des Typs **F**. Im Gegensatz zu den Kohlenmonoxid-Addukten **3**, die nur spektroskopisch nachgewiesen werden konnten, sind die Verbindungen **8** bei Raumtemperatur stabil und leicht isolierbar. Die rotbraunen bis dunkelbraunen Komplexe sind sehr gut in THF oder chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich, weniger gut in Toluol und gar nicht in Alkanen und Alkenen. Sie lassen sich nicht unzerstört sublimieren und schmelzen zwischen 110 und 170°C. Das Reaktionsgleichgewicht in der Reaktionssequenz  $\mathbf{1} + \text{L}' \rightleftharpoons \mathbf{4}^*$ ;  $\mathbf{4}^* + \text{L}' \rightleftharpoons \mathbf{8}$  liegt dabei ganz auf der Seite von **8**. Erst bei Temperaturen ab 80°C kann <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch die Abspaltung von L' unter Rückbildung von **1** beobachtet werden, wobei jedoch eine erhebliche Zersetzung von **8** zu  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}'$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}'_2$  (<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch nachgewiesen) und heterogenen anorganischen Produkten eintritt. Die bei der Dissoziationsreaktion von **8** zu **1** erwarteten Zwischenverbindungen **4\*** können nicht nachgewiesen werden. Ihre intermediäre Bildung erscheint jedoch wegen der Existenz der Cluster **4** wahrscheinlich.

Ein zu **8** analoger Clustertyp läßt sich durch Umsetzung von **4** mit Trimethylphosphit darstellen. Die dabei aufgefundenen ganz geöffneten Cluster **6** vom Typ **E** mit zwei verschiedenen Liganden L und L' lassen sich ebenso wie **8** durch thermische Abspaltung der Liganden bei 80°C wieder in **1** zurückverwandeln, wobei jedoch teilweise Zersetzung zu unlöslichen Produkten eintritt.

Ebenfalls ganz geöffnete Cluster, **7** (Typ **G**), entstehen bei der Umsetzung von **1** mit dem zweizähligen Chelatliganden Bis(1,2-diphenylphosphino)ethan (diphos). Dabei addiert diphos unter Ausbildung eines Sechsrings irreversibel an **1**. Die nahezu schwarzglänzenden Kristalle von **7** lösen sich gut in Ethern und chlorierten Kohlenwasserstoffen, schlecht dagegen in Toluol und gar nicht in *n*-Pentan und anderen Alkanen. Sie sind an Luft beständig und schmelzen unter Zersetzung zwischen 140 und 150°C.

## Spektroskopische Charakterisierung

Die Strukturen von **4d**, **4p** und **8f** wurden röntgenstrukturanalytisch bestimmt<sup>17–19)</sup>. Für die Cluster **1d**, **2d**, **4d**, **k**, **m**, **p** und **8a** liegen <sup>57</sup>Fe-Mössbauerspektroskopische Untersuchungen vor<sup>20)</sup>.

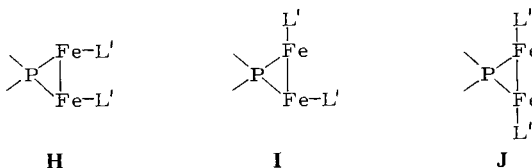
Wie Röntgenstrukturanalysen der geschlossenen Ausgangscluster  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{-MnFe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_{11})^{2)}$  und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{-MnFe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)^{21)}$  zeigen, sind die beiden Mn – Fe-Bindungen stark unsymmetrisch von Carbonylgruppen überbrückt, was den sterischen Erfordernissen ebenso entspricht wie dem polaren Charakter der Mn – Fe-Bindungen, in denen Mn als Donor und Fe als Akzeptor auftritt<sup>22)</sup>. Der Polarität der Mn – Fe-Bindungen entspricht die Addition der Liganden L und L' ausschließlich an die Eisenatome. Röntgenstrukturanalysen der halb geöffneten Cluster **4d** und **p** und des ganz geöffneten Clusters **8f**<sup>17–19)</sup> sowie die <sup>57</sup>Fe-Mössbauerspektren von **1d**, **2d** (Typ A), **4d**, **k**, **m**, **p** (Typ C) und **8a** (Typ F)<sup>20)</sup> belegen dieses Strukturmuster. Wie ein Vergleich der spektroskopischen Daten (Tab. 1 und 2) zeigt, sind auch in den anderen Verbindungen vom Typ A – G die Liganden L und L' an die Eisenatome koordiniert.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Clustertypen A – G (Tab. 1) sind zum Teil wegen der Signal-Überlagerung der Liganden und der am  $\mu_3$ -Phosphoratom gebundenen Reste komplex, so daß die in Tab. 1 getroffene Zuordnung lediglich eine Möglichkeit darstellt. Die Signale für die Cyclopentadienylprotonen lassen sich jedoch in allen Fällen zweifelsfrei zuordnen. Sie liegen für die halb geöffneten Cluster **2** zwischen 3.6 und 3.9 ppm und sind durch Kopplung zum Phosphorkern des  $\mu_3$ -P-Liganden zum Dublett aufgespalten ( $J_{\text{PH}} = 2.0$  Hz), während sie für die Cluster vom Typ C (**4a – p**) um ca. 1 ppm zu tieferem Feld verschoben sind. Für die ganz geöffneten Cluster (Typ E, F und G) überstreicht die chemische Verschiebung für die Cyclopentadienylprotonen einen Bereich von 4.0–4.7 ppm. Demnach kann auf Grund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums nicht direkt zwischen den einzelnen Clustertypen unterschieden werden.

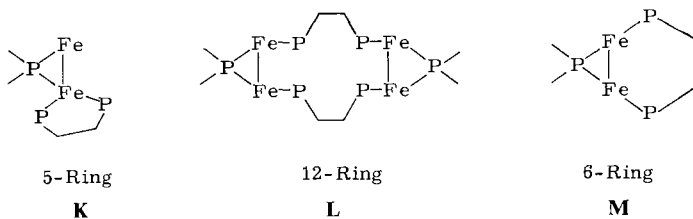
Wesentlich informativer sind die <sup>1</sup>H-entkoppelten <sup>31</sup>P-NMR-Spektren. Auf Grund der chem. Verschiebung für das  $\mu_3$ -P-Atom können die hier beschriebenen Verbindungen deutlich in zwei Gruppen eingeteilt werden: Gruppe 1 geschlossene und halb geöffnete Cluster (Typ A, C, D und 1, 435–519 ppm)<sup>1)</sup> und Gruppe 2 ganz geöffnete Cluster (Typ B, E, F, G, 270–340 ppm). Diese unterschiedliche Signallage kann man auf den paramagnetischen Einfluß der Metall-Metall-Bindung auf die <sup>31</sup>P-Verschiebung<sup>23)</sup> und sterische Gründe zurückführen. Wie die Röntgenstrukturanalyse von **8f** zeigt, sind die ungewöhnlich großen Metall-Metall- und Metall-Phosphor-Abstände Ausdruck einer sehr starken sterischen Belastung innerhalb des dreigliedrigen Ringes<sup>19)</sup>.

Auf Grund des sehr einfachen Absorptionsmusters für die ganz geöffneten Cluster **8** im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum (zwei durch die gegenseitige Phosphorkopplung zum Dublett aufgespaltene Signale) kommen – rasche Äquilibrierung ausgeschlossen – von den Stellungsisomeren nur die symmetrischen Formen **H** und **I** in Frage.

Die Kopplungskonstanten  $J_{\text{PP}}$  sind vergleichsweise niedrig (20–30 Hz). Entsprechend der Röntgenstrukturanalyse von **8f** sollte auch in den übrigen Clustern **8a – e** die äquatoriale Anordnung der Liganden entsprechend dem Isomeren **J** bevorzugt sein.



Ebenfalls auf Grund der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren kann zwischen isomeren Formen der ganz geöffneten Cluster **7** vom Typ **G** mit dem Chelatliganden diphos unterschieden werden (**K** – **M**).



Der Strukturvorschlag **K** kann sofort ausgeschlossen werden, da man lediglich zwei zum Dublett aufgespaltene Signale um 300 ppm, repräsentativ für  $\mu_3$ -P-Atome in ganz geöffneten Clustern, und 48 ppm, kennzeichnend für den Liganden diphos findet. Auch das *IR-Spektrum* (Tab. 2) kann nur zu Gunsten von **L** oder **M** interpretiert werden. Nach der osmometrischen Molmassebestimmung (Tab. 4, exp. Teil) scheidet das Isomere **L** aus.

In fünfgliedrigen Chelatringen erfährt ein Phosphoratom erfahrungsgemäß eine ungewöhnlich große Kernabschirmung bei Koordination an ein Metall<sup>24,25</sup>. Aus diesem Phänomen konnte der Ring-Effekt Parameter  $\Delta_R$  abgeleitet werden<sup>25,26</sup>. Obwohl die theoretischen Aspekte von  $\Delta_R$  unklar sind, wird die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung im allgemeinen mit dem C – P – C-Winkel korreliert<sup>27</sup>. Aus dem Vorzeichen und dem Ausmaß von  $\Delta_R$  ergeben sich Rückschlüsse auf die Ringgröße.  $\Delta_R$  ist groß und positiv für fünfgliedrige Ringe (z. B.  $\text{Me}_2\text{Pt}(\text{diphos})$ ,  $\Delta_R = 33.3^{25}$ ), stark negativ für viergliedrige Ringe (z. B.  $\text{Me}_2\text{Pt}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ ,  $\Delta_R = -51.9^{25}$ ) und nahe bei Null oder schwach negativ für Sechsringe (z. B.  $\text{Me}_2\text{Pt}\{(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{CH}_2]_3\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}$ ,  $\Delta_R = -14.0^{25}$ ). Wendet man dieses  $\Delta_R$ -Prinzip auf die ganz geöffneten Cluster **7a** und **b** vom Typ **G** an, indem man näherungsweise als Referenz die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebung des  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ -Liganden in den ganz geöffneten Clustern **6a** und **b** nimmt, so erhält man für **7a**  $\Delta_R = -8.5$  und für **7b**  $\Delta_R = -7.5$ . Diese Werte können sehr gut mit der Existenz eines Sechsrin-

	$T [^\circ\text{C}]$	$\delta_{\text{coord}}^{\text{a)}$	$\delta_{\text{frei}}^{\text{a)}$	$\Delta^{\text{b)}$	$\Delta_R^{\text{c)}$
<b>7a</b>	-40	47	-12.5	+59.5	-8.5
<b>6a</b>	0	61	-6.0	+67.0	
<b>7b</b>	-40	48	-12.5	+60.5	-7.5
<b>6b</b>	0	62	-6.0	+68.0	

<sup>a)</sup> In ppm entsprechend Tab. 1. – <sup>b)</sup>  $\Delta = \delta_{\text{coord}} - \delta_{\text{frei}}$ . – <sup>c)</sup>  $\Delta_R = \Delta - \{\text{Ref.}_{\text{coord}} - \text{Ref.}_{\text{frei}}\}$ .

ges, entsprechend dem Isomeren **M** interpretiert werden. Aus ähnlichen  $\Delta_R$ -Argumenten schlossen *Shapley* et al.<sup>28)</sup> auf einen sechsgliedrigen Ring in  $(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{10}(\mu\text{-diphos})$  ( $\Delta_R = -4.4$  und  $+7.0^{28)}$ .

Die Kopplungskonstanten  $J_{\text{PP}}$  liegen für **7**, wo die Liganden axial stehen müssen, bei 52 Hz, während sie für **8**, wo die Liganden eine äquatoriale Position einnehmen einen Wert von 18–30 Hz haben.

Im  $\nu_{\text{CO}}$ -Bereich (Tab. 2) der IR-Spektren von **2**–**8** fehlen längerwellige Schwingungen, wodurch das Vorhandensein von Brückencarbonylbeziehungen in den halb und ganz geöffneten Clustern ausgeschlossen wird. Bei den geschlossenen Clustern **5** vom Typ **D** hingegen können die Absorptionen bei 1885 und 1830  $\text{cm}^{-1}$  eindeutig den beiden Carbonylbrücken zugeordnet werden. Das IR-Spektrum der ganz geöffneten Cluster **6**, **7** und **8** des Typs **E**–**G** zeigt für alle elf Verbindungen ein sehr ähnliches Bandenmuster. Die beiden längstwelligen Banden um 1920 und 1880  $\text{cm}^{-1}$  könnte man somit dem  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Rest zuordnen, wenn man das Fragment  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PR})(\text{L}')_2$  als cyclischen Liganden auffaßt, der über das freie Elektronenpaar am Phosphor an das Fragment  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{Mn}$  koordiniert ist. Ein Vergleich mit den IR-Spektren von  $(\text{CO})_5\text{CrFe}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)^{29)}$  und  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-AsC}_6\text{H}_5)^{13)}$  bestätigt diese Deutung. Die restlichen vier kürzerwelligen Absorptionen entsprechen dann den Schwingungen der Carbonylgruppen, die an die beiden Eisenatome gebunden sind.

Wegen ihrer starken Neigung zur Abspaltung der Liganden L und L' unter Rückbildung der geschlossenen Cluster **1** findet man weder bei den halb- (**2**, **4**), noch bei den ganz geöffneten Clustern (**3**, **6**, **7**, **8**) im *Massenspektrum* den Molekülpeak. Der Peak mit der höchsten Massenzahl entspricht in allen Fällen dem Molekül-Ion von **1**. Daneben findet man die typischen Fragmente von **1**<sup>1,2)</sup> sowie den Peak der Liganden L und L' und deren Fragment-Ionen. Für die geschlossenen Cluster **5** vom Typ **D** hingegen zeigt das Massenspektrum den Peak für das Molekül-Ion **5a**<sup>+</sup> bzw. **5b**<sup>+</sup> und Massenlinien für alle Fragmente, die durch sukzessive Abspaltung der sieben CO-Gruppen und des Liganden L entstehen. Charakteristisch sind weiterhin Peaks für die Ionen  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MnFePC}_6\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeP}^+$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FePC}_6\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}^+$  und  $\text{Fe}^+$ .

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit. Herrn Dr. G. *Mohr* und Herrn Dipl.-Chem. B. *Pritzlaff* sind wir für die Aufnahme der <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren und Frau R. *Naserke* für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar.

## Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen und anschließenden Operationen wurden unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas mit frisch destillierten und absolutierten Reagentien durchgeführt. – Chromatographie: Kühlbare Säule (20 × 2.5 cm, Kieselgel Merck 0.063–0.200 mm, *n*-Pentan). – Die als Zwei-Elektronen-Liganden eingesetzten Verbindungen wurden gekauft [ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  Merck,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{P}(\text{O-}n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  EGA,  $\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}(4))$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}(2))$  STREM Chem. Corp.] bzw. nach Literaturmethoden dargestellt [ $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3^{30)}$ ,  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)^{31)}$

Tab. 1. NMR-Spektren der Clustertypen A - G

Verb. (Typ)	R	L	L	L	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a)</sup> (J in Hz)	<sup>31</sup> P-NMR <sup>b)</sup>	<i>J</i> <sub>PP</sub> (Hz)
2a (A)	CH <sub>3</sub>	CO	-	-	2.3 (d) {3H} ( <i>J</i> <sub>PH</sub> = 14) Cp 3.6 (d) {5H} ( <i>J</i> <sub>PH</sub> = 2.0)	P(C) 435 (s)	
2b (A)	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> a b	CO	-	-	a 2.7 (m) {2H} b 1.9 (m) {3H} Cp 3.6 (d) {5H} ( <i>J</i> <sub>PH</sub> = 2.0)	P(C) 438 (s)	
2c (A)	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CO	-	-	1.9 - 2.4 (m) {9H} Cp 3.6 (d) {5H} ( <i>J</i> <sub>PH</sub> = 2.0)	P(C) 440 (s)	
2d (A)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO	-	-	7.1 (m) {5H} ( <i>J</i> <sub>PH</sub> = 2.0) Cp 3.7 (d) {5H}	P(C) 445 (s)	
2e (A)	CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> b a	CO	-	-	a 8.3 (m), 8.7 (m) {4H} b 3.4 (s) {3H} Cp 3.9 (d) {5H} ( <i>J</i> <sub>PH</sub> = 2.0)	P(C) 442 (s)	
3a (B)	CH <sub>3</sub>	CO	CO	CO		P(C) 327 (s)	
3b (B)	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CO	CO	CO		P(C) 331 (s)	
3c (B)	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CO	CO	CO		P(C) 340 (s)	
3d (B)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO	CO	CO		P(C) 328 (s)	
3e (B)	CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO	CO	CO		P(C) 335 (s)	
4a (C)	CH <sub>3</sub> a	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> b	-	-	a 2.2 (dd) {3H} ( <i>J</i> <sub>PH</sub> = 13; 2) b 7.2 (m) {15H}	P(C) 477 (d) P(L) 63 (d)	23
4b (C)	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> a b	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> c	-	-	Cp 4.9 (m) {5H} a 2.9 (m) {2H} b 1.9 (m) {3H} c 7.4 (m) {15H}	P(C) 474 (d) P(L) 63 (d)	23
4c (C)	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> a	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> b	-	-	Cp 4.9 (m) {5H} a 2.0 (m) {9H} b 7.3 (m) {15H}	P(C) 468 (d) P(L) 62 (d)	23
4d (C)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	Cp 4.8 (m) {5H} 7.1 - 7.6 (m) {20H}	P(C) 457 (d) P(L) 63 (d)	28
4e (C)	CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> b a	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> c	-	-	a 8.2 (m); 8.6 (m) {4H} b 3.6 (s) {3H} c 7.1 (m) {15H}	P(C) 456 (d) P(L) 63 (d)	29



Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb. (Typ)	R	L	L	$^1\text{H-NMR}^a$ ( $\nu$ in Hz)	$^{31}\text{P-NMR}^b$	$J_{\text{PP}}$ [Hz]
4f (C)	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ a b	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ c	—	a 2.7 (m) {2H} b, c 6.9–7.6 (m) {20H} Cp 4.8 (m) {5H}	P(C) 470 (d) P(L) 63 (d)	24
4g (C)	$\text{C}_6\text{H}_5$ a	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ b	—	a 7.4 (m) {5H} b 2.6–3.1 (m) {33H} Cp 4.9 (m) {5H}	P(C) 457 (d) P(L) 67 (d)	30
4h (C)	$\text{C}_6\text{H}_5$ a	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(4)]$ b c d	—	a, b, c 7.1–8.4 (m) {19H} d 1.8 (m) {3H} Cp 4.7 (m) {5H}	P(C) 457 (d) P(L) 57 (d)	29
4i (C)	$\text{C}_6\text{H}_5$ a	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2[\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3-(2)]$ b c d	—	a, b, c 7.1–8.5 (m) {19H} d 2.1 (m) {3H} Cp 4.8 (m) {5H}	P(C) 455 (d) P(L) 61 (d)	29
4j (C)	$\text{C}_6\text{H}_5$ a	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ b c d	—	a, b, c 6.9–7.8 (m) {20H} d 2.7 (m) {4H} Cp 4.8 (m) {5H}	P(C) 470 (d) P(L) 66 (d)	29
4k (C)	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$	—	7.3–8.5 (m) {20H} Cp 4.9 (m) {5H}	P(C) 448 (d) P(L) 157 (d)	65
4l (C)	$\text{C}_6\text{H}_5$ a	$\text{P}(\text{OCH}_2[\text{CH}_2]_2\text{CH}_3)_3$ b c d	—	a 7.4 (m) {5H} b 3.7 (m) {6H} c 2.3 (m) {12H} d 1.6 (m) {9H} Cp 5.0 (m) {5H}	P(C) 453 (d) P(L) 164 (d)	65
4m (C)	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	7.1–8.2 (m) {20H} Cp 4.9 (d) {5H} ( $J_{\text{PH}} = 2.1$ )	P(C) 458 (s)	
4n (C)	$\text{CH}_3$ a	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ b	—	a 2.2 (d) {5H} ( $J_{\text{PH}} = 13$ ) b 7.1–7.8 (m) {15H} Cp 4.8 (d) {5H} ( $J_{\text{PH}} = 2.1$ )	P(C) 452 (s)	
4o (C)	$\text{CH}_2\text{CH}_3$ a b	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ c	—	a 3.0 (m) {2H} b 1.6 (m) {3H} c 7.1–7.8 (m) {15H} Cp 4.8 (d) {5H}	P(C) 456 (s)	
4p (C)	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	—	6.9–7.8 (m) {20H} Cp 4.8 (d) {5H} ( $J_{\text{PH}} = 2.2$ )	P(C) 463 (s)	

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb. (Typ)	R	L	L'	<sup>1</sup> H-NMR <sup>a)</sup> (J in Hz)	<sup>31</sup> P-NMR <sup>b)</sup>	J <sub>PP</sub> {Hz}
5a (D)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-	7.4-8.1 (m) {20H} (J <sub>PH</sub> = 2.0) Cp 4.1 (m) {5H}	P(C) 440 (d) P(L) 58 (d)	25
5b (D)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	-	7.4-8.3 (m) {20H}	P(C) 447 (s)	
6a (E)	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> a b	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> c	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> d	a 2.1 (m) {2H} b 1.6 (m) {3H} c 7.2 (m) {5H} d 2.7 (s) {9H}	P(C) 298 (dd) P(L) 61 (dd) P(L') 163 (dd)	28c) 32d) 35e)
6b (E)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> a	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> b	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> c	Cp 4.1 (m) {5H} a,b 7.5 (m) {20H}	P(C) 309 (dd) P(L) 62 (dd) P(L') 162 (dd)	25e) 22d) 30e)
6c (E)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> a	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> b	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> c	Cp 4.2 (m) {5H} a,b 7.5 (m) {20H}	P(C) 301 (d) P(L) 161 (d)	48
8a (F)	CH <sub>3</sub> a	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> b	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> c	Cp 4.2 (m) {5H} (J <sub>PH</sub> = 12; 1.9) a 2.2 (dd) {3H} b 2.8 (s) {18H}	P(C) 300 (d) P(L') 139 (d)	18
8b (F)	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> a b	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> c	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> c	Cp 4.3 (m) {5H} a 2.4 (m) {2H} b 1.9 (m) {3H} c 2.8 (s) {18H}	P(C) 304 (d) P(L) 142 (d)	22
8c (F)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> a	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> b	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> b	Cp 4.3 (m) {5H} a 7.2 (m) {5H} b 2.8 (s) {18H}	P(C) 294 (d) P(L) 134 (d)	32
8d (F)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Cp 4.7 (m) {5H} {35H}	P(C) 306 (d) P(L') 126 (d)	28
8e (F)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> a	P(O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> b	P(O-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> b	a 7.2 (m) {5H} b 2.8 (m) {54H}	P(C) 290 (d) P(L') 157 (d)	30
8f (F)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> a	P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> b	P(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> b	Cp 4.6 (m) {5H} a 7.1 (m) {5H} b 2.2 (m) {54H}	P(C) 270 (d) P(L') 17 (d)	20

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verb. (Typ)	R	L	L'	$^1\text{H-NMR}^a$ ( $\delta$ in Hz)	$^{31}\text{P-NMR}^b$	$J_{\text{PP}}^c$ (Hz)
7a (G)	$\text{CH}_2\text{CH}_3$ a b	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ c d		a 2.6 (m) {2H} b 1.7 (m) {3H} c 7.2 (m) {20H} d 2.3 (m) {4H} Cp 4.2 (m) {5H}	P(C) 304 (d) P(L) 47 (d)	52
7b (G)	$\text{C}_6\text{H}_5$ a	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}[\text{CH}_2]_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ b d		a,b,c 7.0 - 7.8 (m) {25H} d 2.3 (m) {4H} Cp 4.0 (m) {5H}	P(C) 308 (d) P(L) 48 (d)	53

a)  $\delta$ -Werte in ppm rel. TMS (in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ); Cp = Protonen am Cyclopentadienylring. - b)  $\delta$ -Werte in ppm rel.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (85%) mit  $\delta(\text{P}(\text{OMe})_3)$  139 ppm bei  $-40^\circ\text{C}$  ( $2a - e$  in Toluol,  $3a - e$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $5a, b, 6a - c, 7a, b$  in THF); P(C) =  $\mu_3$ -P-Atom, P(L) = Phosphoratom im Ligand L, P(L') = Phosphoratom im Ligand L'. - c)  $J_{\text{P}(\text{C}),\text{P}(\text{L})}$ ; - d)  $J_{\text{P}(\text{C}),\text{P}(\text{L})}$ ; - e)  $J_{\text{P}(\text{L}),\text{P}(\text{L})}$ .

Tab. 2. IR-Spektren der Clustertypen A - G

Verb. (Typ)	$\nu_{\text{CO}}^a$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
2a (A)	2076 (s)
2b (A)	2076 (s)
2c (A)	2077 (s)
2d (A)	2079 (s)
2e (A)	2080 (s)
3a (B)	2108 (m)
3b (B)	2108 (m)
3c (B)	2108 (m)
3d (B)	2109 (m)
3e (B)	2110 (m)
4a (C)	2046 (m)
4b (C)	2048 (w)
4c (C)	2049 (w)
	2051 (s)
	2052 (s)
	2050 (s)
	2059 (m)
	2056 (w)
	2048 (vs)
	2045 (vs)
	2042 (vs)
	2049 (vs)
	2098 (vs)
	2002 (s)
	2001 (s)
	2000 (s)
	2020 (vs)
	2024 (vs)
	2025 (vs)
	2024 (vs)
	2027 (s)
	2032 (vs)
	2035 (vs)
	2037 (vs)
	2031 (vs)
	2030 (vs)
	1994 (s)
	1990 (m)
	1992 (m)
	1975 (w)
	2002 (vs)
	2003 (s)
	2001 (vs)
	2004 (s)
	2003 (vs)
	2010 (s)
	1992 (m)
	1993 (m)
	1989 (m)
	1988 (m)
	1969 (m)
	1970 (m)
	1975 (w)
	1966 (m)
	1968 (w)
	1968 (w)
	1979 (w)
	1976 (m)
	1990 (m)
	1938 (s)
	1896 (s)
	1895 (s)
	1895 (s)
	1894 (s)
	1895 (s)
	1938 (vs)
	1938 (vs)
	1936 (w)
	1951 (m)
	1954 (m)
	1951 (m)
	1954 (w)
	1939 (m)
	1938 (m)
	1936 (m)
	1937 (m)
	1951 (m)
	1951 (m)
	1908 (m)
	1906 (w)
	1907 (w)
	1905 (m)
	1908 (w)

Tab. 2 (Fortsetzung)

Verb. (Typ)	$\nu_{\text{CO}}^a$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{CO}}^a$ (cm <sup>-1</sup> )	$\nu_{\text{CO}}^a$ (cm <sup>-1</sup> )
4d (C)	2040 (w)	1999 (s)	1993 (m)
4e (C)	2043 (m)	2008 (m)	1989 (vs)
4f (C)	2048 (w)	2010 (m)	1994 (s)
4g (C)	2040 (w)	2001 (m)	1992 (s)
4h (C)	2045 (m)	2007 (m)	1995 (vs)
4i (C)	2045 (m)	2003 (w)	1999 (s)
4j (C)	2042 (w)	2000 (m)	1989 (s)
4k (C)	2040 (m)	2008 (m)	1994 (vs)
4l (C)	2048 (m)	2004 (m)	1997 (s)
4m (C)	2050 (w)	2020 (m)	1992 (s)
4n (C)	2052 (m)	2022 (s)	1993 (vs)
4o (C)	2053 (m)	2026 (s)	1996 (vs)
4p (C)	2056 (m)	2018 (s)	1990 (s)
5a (D)	2060 (m)	2032 (w)	2018 (s)
5b (D)	2054 (m)	2036 (w)	2017 (s)
6a (E)	2052 (w)	2005 (s)	1981 (vs)
6b (E)	2044 (w)	1998 (s)	1982 (vs)
6c (E)	2047 (m)	1998 (s)	1980 (s)
7a (G)	2050 (w)	2011 (s)	1975 (vs)
7b (G)	2054 (w)	2008 (s)	1968 (vs)
8a (F)	2034 (m)	2014 (s)	1998 (vs)
8b (F)	2036 (m)	2018 (s)	2002 (vs)
8c (F)	2058 (w)	2010 (s)	1990 (vs)
8d (F)	2048 (m)	2003 (s)	1990 (vs)
8e (F)	2058 (m)	2008 (s)	1990 (vs)
8f (F)	2028 (w)	1998 (s)	1967 (vs)
			1993 (m)
			1989 (vs)
			1994 (s)
			1992 (s)
			1995 (vs)
			1999 (s)
			1989 (s)
			1994 (vs)
			1997 (s)
			1992 (s)
			1993 (vs)
			1996 (vs)
			1990 (s)
			2018 (s)
			2017 (s)
			1981 (vs)
			1982 (vs)
			1980 (s)
			1975 (vs)
			1968 (vs)
			1998 (vs)
			2002 (vs)
			1990 (vs)
			1990 (vs)
			1990 (vs)
			1967 (vs)
			1999 (s)
			2000 (m)
			2001 (m)
			2007 (m)
			2003 (w)
			2008 (m)
			2004 (m)
			2008 (m)
			2020 (m)
			2022 (s)
			2026 (s)
			2018 (s)
			2032 (w)
			2036 (w)
			2005 (s)
			1998 (s)
			2011 (s)
			2008 (s)
			2014 (s)
			2018 (s)
			2010 (s)
			2003 (s)
			2008 (s)
			1998 (s)
			1993 (m)
			1989 (vs)
			1994 (s)
			1992 (s)
			1995 (vs)
			1999 (s)
			1989 (s)
			1994 (vs)
			1997 (s)
			1992 (s)
			1993 (vs)
			1996 (vs)
			1990 (s)
			2018 (s)
			2017 (s)
			1981 (vs)
			1982 (vs)
			1980 (s)
			1975 (vs)
			1968 (vs)
			1998 (vs)
			2002 (vs)
			1990 (vs)
			1990 (vs)
			1990 (vs)
			1967 (vs)
			1999 (s)
			2000 (m)
			2001 (m)
			2007 (m)
			2003 (w)
			2008 (m)
			2004 (m)
			2008 (m)
			2020 (m)
			2022 (s)
			2026 (s)
			2018 (s)
			2032 (w)
			2036 (w)
			2005 (m)
			1998 (vs)
			1965 (vs)
			1930 (m)
			1931 (m)
			1932 (m)
			1969 (vs)
			1926 (w)
			1920 (w)
			1887 (w)
			1880 (w)
			1868 (w)
			1885 (w)
			1923 (m)
			1935 (m)
			1931 (m)
			1930 (m)
			1956 (s)
			1955 (s)
			1958 (vs)
			1953 (s)
			1955 (s)
			1962 (m)
			1921 (m)
			1935 (m)
			1895 (w)
			1890 (m)
			1928 (m)
			1895 (m)
			1885 (m)
			1914 (m)
			1904 (m)
			1946 (m)
			1954 (m)
			1904 (m)
			1920 (m)
			1880 (m)
			1875 (m)
			1832 (w)
			1887 (w)
			1895 (w)
			1830 (w)

a) CaF<sub>2</sub>; 2a-e in *n*-Hexan, 3a-e, 6a-c, 7a, b in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4a-p, 5a, b, 8a-f in Toluol; (w = schwach, m = mittel, s = stark, vs = sehr stark).

Tab. 3. Darstellung der Cluster vom Typ A-G

Produkt (Typ)	Nr.	Ausgangscluster (mg)	Ausgangscluster (mmol)	Ligand L bzw. L'	(g)	(mmol)	Lösungs- mittel <sup>a)</sup> (ml)	Reaktions- -Temp. (°C)	Reaktions- -Dauer (h)	Me- thode	Ausb. (mg)	(%)
2a (A)	1a	126	0.25	CO (1 bar)			E 50	-10	3.0	A	85	64
2b (A)	1b	129	0.25	CO (1 bar)			E 50	-10	3.0	A	98	72
2c (A)	1c	218	0.40	CO (1 bar)			E 80	-5	3.5	A	140	61
2d (A)	1d	282	0.50	CO (1 bar)			E 100	0	2.0	A	225	76
2e (A)	1e	119	0.20	CO (1 bar)			E 40	10	3.0	A	88	71
3a (B)	1a	50	0.10	CO (10 bar)			M 20	-20	2.0	B		
3b (B)	1b	52	0.10	CO (10 bar)			M 20	-20	2.0	B		
3c (B)	1c	55	0.10	CO (10 bar)			M 20	-20	2.0	B		
3d (B)	1d	56	0.10	CO (10 bar)			M 20	-20	2.0	B		
3e (B)	1e	60	0.10	CO (10 bar)			M 20	-20	2.0	B		
4a (C)	1a	151	0.30	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.786	3.00	T 80	30	12.0	C (a)	147	64
	1a	151	0.30	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.393	1.50	T 100	10	2.5	C (b)	188	82
4b (C)	1b	52	0.10	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.262	1.00	T 30	30	16.0	C (a)	44	57
	1b	155	0.30	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.393	1.50	T 100	10	2.5	C (b)	197	80
4c (C)	1c	136	0.25	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.655	2.50	T 70	30	16.0	C (a)	127	63
	1c	163	0.30	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.393	1.50	T 100	10	3.0	C (b)	205	85
4d (C)	1d	226	0.40	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1.064	4.00	T 100	45	6.0	C (a)	287	87
	1d	169	0.30	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.393	1.50	T 100	10	2.0	C (b)	228	92
4e (C)	1e	60	0.10	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.262	1.00	T 50	40	12.0	C (a)	53	62
	1e	178	0.30	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.393	1.50	T 100	10	3.0	C (b)	216	84
4f (C)	1f	58	0.10	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.262	1.00	T 30	20	12.0	C (a)	50	60
4g (C)	1d	141	0.25	P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	0.700	2.70	T 70	60	6.0	C (a)	192	91
4h (C)	1d	113	0.20	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )	0.552	2.00	T 80	35	12.0	C (a)	77	46
4i (C)	1d	113	0.20	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> )	0.552	2.00	T 80	40	12.0	C (a)	87	52

Tab. 3 (Fortsetzung)

Produkt (Typ)	Nr.	Ausgangskluster (mg)	Ligand L bzw. L'	(g)	(mmol)	Lösungs- mittel <sup>a)</sup> (ml)	Reaktions- -Temp. (°C)	Reaktions- -Dauer (h)	Me- thode	Ausb. (mg)	(%)
4j (C)	1d	113	P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	0.580	2.00	T 50	45	16.0	C (a)	89	52
4k (C)	1d	197	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1.085	3.50	T 150	0	3.0	C (a)	203	73
4l (C)	1d	55	P(O- <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0.250	1.00	T 30	0	4.0	C (a)	22	27
4m (C)	1d	169	As(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	0.918	3.00	T 100	20	4.0	C (a)	159	61
4n (C)	1a	201	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1.200	3.40	T 200	20	6.0	C (a)	182	55
4o (C)	1b	200	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1.200	3.40	T 200	20	6.0	C (a)	200	78
4p (C)	1d	84	Sb(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	1.000	2.80	T 150	20	3.0	C (a)	125	93
5a (D)	4d	100				T 100	10	1.0	D	62	64
5b (D)	4p	111				T 100	10	1.0	D	57	59
6a (E)	4b	80	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.124	1.00	M 30	10	5.0	E	56	39
6b (E)	4d	150	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.248	2.00	M 100	10	5.0	E	79	46
6c (E)	4p	128	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.248	2.00	M 100	10	5.0	E	67	32
7a (G)	1b	100	diphos	1.000	2.50	T 50	65	24.0	G	113	68
7b (G)	1d	80	diphos	1.000	2.50	T 50	65	24.0	G	104	76
8a (F)	1a	120	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.496	4.00	T 75	40	4.0	F	148	92
8b (F)	1b	60	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.248	2.00	T 50	40	4.0	F	59	75
8c (F)	1d	90	P(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.496	4.00	T 50	50	4.0	F	108	83
8d (F)	1d	100	P(OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	2.000	6.50	T 100	60	12.0	F	126	93
8e (F)	1d	100	P(O- <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	0.600	2.40	T 75	65	14.0	F	72	41
8f (F)	1d	200	P( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	1.500	7.40	T 150	45	12.0	F	214	63

a) E = Diethylether, M = Methylenchlorid, T = Toluol.

Tab. 4. Charakterisierung der Clustertypen A - G

Name	Typ	Farbe	Schmp. <sup>a)</sup> (°C)	Summenformel (Molmasse) exp.	Elementaranalyse			
					C	H	Fe	P
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (methylphosphiniden)-(tetracar- bonylisen)tricarbonylisen- (Fe - Mn)lmangan(Fe - Fe) (2a)	A	grün	172	$C_{15}H_8Fe_2MnO_9P$ (529.8) 502b)	Ber. 34.01 Gef. 34.36	1.52 1.65	21.13 21.47	5.85 6.18
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (ethylphosphiniden)-(tetracar- bonylisen)tricarbonylisen- (Fe - Mn)lmangan(Fe - Fe) (2b)	A	grün	157	$C_{16}H_{10}Fe_2MnO_9P$ (543.9) 516b)	Ber. 35.30 Gef. 35.36	1.84 1.84	20.59 20.39	5.70 5.69
$\mu_3$ -(Butylphosphiniden)-dicarbonyl- ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-(tetracar- bonylisen)tricarbonylisen- (Fe - Mn)lmangan(Fe - Fe) (2c)	A	grün	146	$C_{18}H_{14}Fe_2MnO_9P$ (571.9) 544b)	Ber. 37.77 Gef. 37.54	2.45 2.40		
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-(tetracar- bonylisen)tricarbonylisen- (Fe - Mn)lmangan(Fe - Fe) (2d)	A	grün	178	$C_{20}H_{10}Fe_2MnO_9P$ (591.9) 564b)	Ber. 40.58 Gef. 40.71	1.70 1.76	5.24 5.40	
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - [(4-methoxyphenyl)phosphiniden]- (tetracarbonylisen)tricarbonyl- eisen(Fe - Mn)lmangan(Fe - Fe) (2e)	A	grün	164	$C_{21}H_{12}Fe_2MnO_{10}P$ (621.9) 594b)	Ber. 40.51 Gef. 40.81	1.93 2.00	18.01 18.42	4.98 5.37
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (methylphosphiniden)-bis(tetracar- bonylisen)mangan(Fe - Fe) (3a)	B	grün		$C_{16}H_8Fe_2MnO_{10}P$ (557.8)				
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (ethylphosphiniden)-bis(tetracar- bonylisen)mangan(Fe - Fe) (3b)	B	grün		$C_{17}H_{10}Fe_2MnO_{10}P$ (571.9)				
$\mu_3$ -(Butylphosphiniden)-dicarbonyl- ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)bis(tetra- carbonylisen)mangan(Fe - Fe) (3c)	B	grün		$C_{19}H_{14}Fe_2MnO_{10}P$ (599.9)				
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-bis(tetra- carbonylisen)mangan(Fe - Fe) (3d)	B	grün		$C_{21}H_{10}Fe_2MnO_{10}P$ (619.9)				
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -[(4-methoxyphenyl)phosphini- den]-bis(tetracarbonylisen)mangan(Fe - Fe) (3e)	B	grün		$C_{22}H_{12}Fe_2MnO_{11}P$ (649.9)				

Tab. 4 (Fortsetzung)

Name	Typ	Farbe	Schmp. <sup>a)</sup> (°C)	Summenformel (Molmasse) exp.	Elementaranalyse			
					C	H	Fe	P
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(methylphosphiniden)-[tricarbonyl-eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )] [tricarbonyl(tri-phenylphosphan)eisen]mangan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4a)	C	grün	161	$C_{32}H_{23}Fe_2MnO_8P_2$ (764.1) 502 <sup>c)</sup>	Ber. 50.30 Gef. 51.18	3.03 3.01	14.62 14.70	8.11 8.43
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(ethylphosphiniden)-[tricarbonyl-eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )] [tricarbonyl(tri-phenylphosphan)eisen]mangan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4b)	C	grün	176	$C_{33}H_{25}Fe_2MnO_8P_2$ (778.1) 516 <sup>c)</sup>	Ber. 50.89 Gef. 50.97	3.21 3.26	14.40 14.82	7.97 8.43
$\mu_3$ -(Butylphosphiniden)-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) [tricarbonyl(eisen-phenylphosphan)eisen]mangan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4c)	C	grün	174	$C_{35}H_{29}Fe_2MnO_8P_2$ (806.2) 544 <sup>c)</sup>	Ber. 52.10 Gef. 52.32	3.60 3.68		
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(phenylphosphiniden)-[tricarbonyl-eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )] [tricarbonyl(tri-phenylphosphan)eisen]mangan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4d)	C	grün	153	$C_{37}H_{25}Fe_2MnO_8P_2$ (826.2) 564 <sup>c)</sup>	Ber. 53.75 Gef. 53.84	3.03 3.03	13.56 13.92	7.51 7.84
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ [(4-methoxyphenyl)phosphiniden]-[tricarbonyleisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )] [tricarbonyl(tri-phenylphosphan)eisen]mangan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4e)	C	grün	178	$C_{38}H_{27}Fe_2MnO_8P_2$ (856.2) 594 <sup>c)</sup>	Ber. 53.31 Gef. 53.08	3.18 3.19		7.24 7.15
$\mu_3$ -(Benzylphosphiniden)-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) [tricarbonyl-eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )] [tricarbonyl(tri-phenylphosphan)eisen]mangan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4f)	C	grün	174	$C_{38}H_{27}Fe_2MnO_8P_2$ (840.2) 578 <sup>c)</sup>	Ber. 54.28 Gef. 54.36	3.21 3.20	13.33 13.53	7.38 7.64
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(phenylphosphiniden)-[tricarbonyl-eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )] [tricarbonyl(tri-cyclohexylphosphan)eisen]mangan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4g)	C	grün	176	$C_{37}H_{25}Fe_2MnO_8P_2$ (844.3) 564 <sup>c)</sup>	Ber. 52.60 Gef. 52.72	5.09 5.15	13.27 13.21	7.34 7.54



Tab. 4 (Fortsetzung)

Name	Typ	Farbe	Schmp. a) (°C)	Summenformel (Molmasse) exp.	C	H	Fe	P
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-[tricarbonyl- eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )]tricarbonyl[(4-me- thylphenyl)diphenylphosphan]- eisen]mangan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4h)	C	grün	164	$C_{38}H_{27}Fe_2MnO_8P_2$ (840.2) 564 <sup>c</sup> )	Ber. 54.28 Gef. 54.54	3.21 3.30		
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-[tricarbonyl- eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )]tricarbonyl[(2-me- thylphenyl)diphenylphosphan]- eisen]mangan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4i)	C	grün	149	$C_{38}H_{27}Fe_2MnO_8P_2$ (840.2) 564 <sup>c</sup> )	Ber. 54.28 Gef. 54.14	3.21 3.27		
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-[tricarbonyl- eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )]tricarbonyl(di- benzylphenylphosphan)eisen]man- gan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4j)	C	grün	136	$C_{39}H_{29}Fe_2MnO_8P_2$ (854.2) 564 <sup>c</sup> )	Ber. 54.79 Gef. 54.93	3.39 3.46	13.11 13.39	7.26 7.44
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-[tricarbonyl- eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )]tricarbonyl(triphen- oxyphosphan)eisen]mangan- ( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4k)	C	grün	89	$C_{37}H_{25}Fe_2MnO_{11}P_2$ (874.2) 564 <sup>c</sup> )	Ber. 50.84 Gef. 50.90	2.88 2.98	12.78 12.97	7.09 7.31
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-[tricarbonyl- eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )]tricarbonyl(tri- butoxyphosphan)eisen]mangan- ( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4l)	C	grün	122	$C_{37}H_{27}Fe_2MnO_{11}P_2$ (814.2) 564 <sup>c</sup> )	Ber. 45.73 Gef. 46.02	4.58 4.72	13.72 14.11	7.61 7.82
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-[tricarbonyl- eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )]tricarbonyl(tri- phenylarsan)eisen]mangan- ( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4m)	C	grün	114	$C_{37}H_{25}AsFe_2MnO_8P$ (870.1) 564 <sup>c</sup> )	Ber. 51.03 Gef. 51.26	2.87 2.87	12.77 13.13	3.56 4.02
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (methylphosphiniden)-[tricarbonyl- eisen( <i>Fe</i> - <i>Mn</i> )]tricarbonyl(tri- phenylstibian)eisen]mangan( <i>Fe</i> - <i>Fe</i> ) (4n)	C	grün	162	$C_{37}H_{25}Fe_2MnO_8PSb$ (854.9) 502 <sup>c</sup> )	Ber. 45.00 Gef. 45.02	2.69 2.68		

Tab. 4 (Fortsetzung)

Name	Typ	Farbe	Schmp. <sup>a)</sup> (°C)	Summenformel (Molmasse) exp.	C	H	Elementaranalyse Fe	P
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (ethylphosphiniden)-[tricarbonyl- eisen( <i>Fe - Mn</i> )]-[tricarbonyl(triphe- nylstibane)eisen]mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>4o</b> )	C	grün	168	$C_{33}H_{25}Fe_2MnO_8PSb$ (869.9) 516 <sup>c)</sup>	Ber. 45.52 Gef. 45.83	2.87 2.92	12.87 13.14	3.56 3.80
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-[tricarbonyl- eisen( <i>Fe - Mn</i> )]-[tricarbonyl(triphenyl- stibane)eisen]mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>4p</b> )	C	grün	126	$C_{37}H_{25}Fe_2MnO_8PSb$ (917.0) 564 <sup>c)</sup>	Ber. 48.45 Gef. 48.61	2.73 2.71	12.19 12.03	3.38 3.61
Di- $\mu$ -carbonyl-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- [dicarbonyl(triphenylphosphan)- eisen]- $\mu_3$ -(phenylphosphiniden)-(tri- carbonyleisen)mangan(2 <i>Fe - Mn</i> , <i>1 Fe - Fe</i> ) ( <b>5a</b> )	D	rot	183	$C_{36}H_{25}Fe_2MnO_7P_2$ (798.2) 798	Ber. 54.12 Gef. 54.40	3.13 3.21	14.03 14.46	7.77 8.04
Di- $\mu$ -carbonyl-( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- [dicarbonyl(triphenylstibane)eisen]- $\mu_3$ -(phenylphosphiniden)-(tricarbo- nyleisen)mangan(2 <i>Fe - Mn</i> , <i>1 Fe - Fe</i> ) ( <b>5b</b> )	D	rot	176	$C_{36}H_{25}Fe_2MnO_7PSb$ (889.0) 889	Ber. 48.64 Gef. 48.83	2.83 2.91	12.56 12.92	3.48 3.74
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (ethylphosphiniden)-[tricarbonyl- (trimethoxyphosphan)eisen][tri- carbonyl(triphenylphosphan)eisen]- mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>6a</b> )	E	braun	144	$C_{36}H_{34}Fe_2MnO_{11}P_3$ (902.2) 516 <sup>d)</sup>	Ber. 47.90 Gef. 48.17	3.80 3.84	12.42 12.83	10.31 10.69
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-[tricarbonyl- (trimethoxyphosphan)eisen][tri- carbonyl(triphenylphosphan)eisen]- mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>6b</b> )	E	braun	132	$C_{40}H_{34}Fe_2MnO_{11}P_3$ (950.3) 564 <sup>d)</sup>	Ber. 50.53 Gef. 50.72	3.58 3.64	11.79 12.66	9.79 9.98
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ - (phenylphosphiniden)-[tricarbonyl- (trimethoxyphosphan)eisen][tri- carbonyl(triphenylstibane)eisen]man- gan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>6c</b> )	E	braun	151	$C_{40}H_{34}Fe_2MnO_{11}P_2Sb$ (1040.9) 564 <sup>d)</sup>	Ber. 46.11 Gef. 46.35	3.27 3.31	10.76 11.05	5.96 6.48

Tab. 4 (Fortsetzung)

Name	Typ	Farbe	Schmp. <sup>a)</sup> (°C)	Summenformel (Molmasse) exp.	Elementaranalyse C H Fe P
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(methylphosphiniden)-bis(tricarbonyl(trimethoxyphosphan)eisen)mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>8a</b> )	F	rotbraun	146	$C_{20}H_{26}Fe_2MnO_{14}P_3$ (750.0) 502e)	Ber. 32.00 3.36 14.93 12.40 Gef. 32.27 3.58 14.72 12.63
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(ethylphosphiniden)-bis(tricarbonyl(trimethoxyphosphan)eisen)mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>8b</b> )	F	rotbraun	147	$C_{21}H_{28}Fe_2MnO_{14}P_3$ (764.0) 516e)	Ber. 32.96 3.66 14.66 12.17 Gef. 32.25 3.24 14.93 12.44
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(phenylphosphiniden)-bis(tricarbonyl(trimethoxyphosphan)eisen)mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>8c</b> )	F	rotbraun	148	$C_{25}H_{38}Fe_2MnO_{14}P_3$ (812.1) 564e)	Ber. 37.04 3.48 13.79 11.44 Gef. 37.36 3.55 14.02 12.34
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(phenylphosphiniden)-bis(tricarbonyl(triphenoxyphosphan)eisen)mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>8d</b> )	F	rotbraun	112	$C_{35}H_{40}Fe_2MnO_{14}P_3$ (1184.5) 1067f)	Ber. 55.77 3.40 9.43 7.84 Gef. 55.98 3.48 9.72 8.21
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(1,2-ethandiybis(diphenylphosphan)-bis(tricarbonyl(tributoxyphosphan)eisen)mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>8e</b> )	F	rotbraun	152	$C_{43}H_{64}Fe_2MnO_{14}P_3$ (1064.6) 1008f)	Ber. 48.52 6.06 10.49 8.73 Gef. 48.63 6.12 12.73 8.97
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(1,2-ethandiybis(diphenylphosphan)-bis(tricarbonyl(ethylphosphiniden)-mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>7a</b> )	G	rot	141	$C_{41}H_{34}Fe_2MnO_8P_3$ (914.3) 878f)	Ber. 53.86 3.79 12.22 10.16 Gef. 54.41 3.71 12.73 10.81
Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(1,2-ethandiybis(diphenylphosphan)-bis(tricarbonyl(eisen)phosphiniden)-mangan( <i>Fe - Fe</i> ) ( <b>7b</b> )	G	rot	154	$C_{45}H_{34}Fe_2MnO_8P_3$ (962.3) 924f)	Ber. 56.17 3.56 9.66 9.84 Gef. 56.30 3.58

a) Alle Verbindungen schmelzen unter Zersetzung. — b) MS: M<sup>+</sup> — CO. — c) MS: M<sup>+</sup> — L. — d) MS: M<sup>+</sup> — L, — L'. — e) MS: M<sup>+</sup> — 2 L'. — f) Osmometrisch in THF.

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 CW-Gerät,  $30^\circ\text{C}$  (Standard TMS intern). –  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 FT-Gerät,  $-40^\circ\text{C}$  (Standard rel. ext. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit  $\delta(\text{P}(\text{OMe})_3)$  139 ppm). – IR-Spektren: Zeiss IR-Spektralphotometer IMR 40 ( $\text{CaF}_2$ -Küvetten). – Massenspektren: Finnigan MAT-112 und Finnigan MAT-312. – Osmometrische Molmassenbestimmung: Knauer-Dampfdruck-Osmometer (in THF). – Photochemische Umsetzungen: UV-Lampe, Hanau, Typ TQ 150.

**Darstellung von 2–8:** Die quantitativen Daten zur Umsetzung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{MnFe}_2\text{PR}(\text{CO})_6$  (**1**) mit verschiedenen Zwei-Elektronen-Liganden L bzw. L' sind in Tab. 3, Namen, Eigenschaften und Analysendaten in Tab. 4 zusammengestellt. Die Angaben über die Reaktionsdauer bei den photochemischen Umsetzungen und den Reaktionen mit CO (1 bar) wurden durch IR- und  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung in Lösung erhalten. Reaktionsdurchführung und Aufarbeitung erfolgten nach verschiedenen Methoden, die im folgenden und in den Tabellen entsprechend Schema 1 mit Großbuchstaben gekennzeichnet sind.

**A:** Eine Lösung von **1** wird bei 1 bar CO-Atmosphäre gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel bei  $0^\circ\text{C}$  i. Hochvak., wäscht den leicht viskosen Rückstand mehrere Male mit kaltem *n*-Pentan und kristallisiert aus *n*-Hexan/Toluol (5:1) um.

**B:** Eine Lösung von **1** wird in einem 50-ml-Autoklaven bei 10 bar CO-Atmosphäre gerührt, wobei die Lösung intensiv grün wird. Das Reaktionsprodukt konnte nur spektroskopisch nachgewiesen werden; eine Isolierung in Substanz war nicht möglich, weswegen auf eine Angabe der Ausbeute verzichtet wurde.

**C:** a) Eine Lösung von **1** wird mit dem Liganden L gerührt. Nach Zugabe von ca. 2 g silanisierendem Kieselgel wird das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}$  i. Hochvak. bis zur Rieselfähigkeit des Silicagels eingengt. Das mit den Reaktionsprodukten beladene Kieselgel wird auf eine Säule gebracht und bei  $-25^\circ\text{C}$  chromatographiert. Nach etwas gelbem Vorlauf, der bereits mit *n*-Pentan wandert, kann mit *n*-Pentan/Toluol (1:1) eine breite, dunkelgrüne Zone eluiert werden. Entfernen des Lösungsmittels bei  $20^\circ\text{C}$  i. Hochvak. und Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Toluol (5:1) führt zu kristallinem **4**. Unumgesetztes **1** kann anschließend mit *n*-Pentan/Toluol (1:2) als rotbraune Zone ausgewaschen werden.

b) Eine Lösung von **1** wird mit dem Liganden L versetzt und bestrahlt. Anschließend filtriert man von etwas fein verteiltem Niederschlag ab, chromatographiert und arbeitet entsprechend Variante a) auf.

**D:** Eine Lösung von **4** wird bestrahlt. Anschließend filtriert man über ca. 2 g Kieselgel, entfernt das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}$  i. Hochvak. und kristallisiert aus Toluol um.

**E:** Äquimolare Mengen **4** und L' werden zusammen gerührt. Eindampfen des Lösungsmittels i. Hochvak. bei  $20^\circ\text{C}$ , Aufziehen des Rückstandes auf ca. 1 g silanisierendes Kieselgel und anschließende Chromatographie bei  $-25^\circ\text{C}$  mit *n*-Pentan/Toluol (1:2) führt zu einer breiten, dunkelbraunen Zone, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Toluol (1:1) **6** erhält.

**F:** Eine Lösung von **1** wird mit dem Liganden L' versetzt und gerührt. Anschließend wird schnell über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt. Von dem öligen Rückstand wird der überschüssige Ligand bei  $30^\circ\text{C}$  i. Hochvak. an einen mit flüssiger Luft gekühlten Kühlfinger erschöpfend abkondensiert. Aufziehen des Rückstandes auf ca. 2 g silanisierendes Kieselgel und Chromatographie bei  $-25^\circ\text{C}$  mit *n*-Pentan/Toluol (1:2) führt zu einer breiten, dunkelbraunen Zone, aus der man nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus *n*-Hexan/Toluol (1:1) **8** erhält.

G: Ansatz und Aufarbeitung erfolgt analog Variante C. Bei der Chromatographie erhält man mit reinem Toluol eine breite dunkelbraune Zone. Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. bei 20°C und Umkristallisieren aus Toluol führt zu 7.

- 1) G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **191**, 161 (1980).
- 2) J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.* **115**, 989 (1982).
- 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**, 76 (1979).
- 4) L. S. Benner und A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6100 (1978).
- 5) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112**, 3390, 3773 (1979); A. J. Poë, *Kinetic Studies of Thermal Reactivities of Metal-Metal-Bonded Carbonyls in Lit.*<sup>6)</sup>
- 6) M. H. Chisholm, *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ACS Symposium Series 155, Washington D. C. 1981.
- 7) A. J. Deeming und S. Hasso, *J. Organomet. Chem.* **88**, C 21 (1975); J. R. Shapley, J. B. Keister, M. R. Churchill und B. G. DeBeer, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4145 (1975); J. B. Keister, und J. R. Shapley, *ebenda* **98**, 1058 (1976).
- 8) A. J. Carty, S. A. McLaughlin und N. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **204**, C 27 (1980).
- 9) A. Agapiou, R. F. Jordan, L. A. Zyzyck und J. R. Norton, *J. Organomet. Chem.* **141**, C 35 (1977).
- 10) A. Agapiou, S. E. Pedersen, L. A. Zyzyck und J. R. Norton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 393.
- 11) G. Süß-Fink, U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.* **224**, 59 (1982).
- 12) G. Huttner, G. Mohr und A. Frank, *Angew. Chem.* **88**, 719 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 687 (1976).
- 13) G. Mohr, *Dissertation*, Techn. Univ. München 1978.
- 14) B. F. G. Johnson, J. Lewis und M. V. Twigg, *J. Organomet. Chem.* **67**, C 75 (1974), und *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1876.
- 15) D. R. Tyler, R. A. Levenson und H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7888 (1978).
- 16) M. S. Wrighton, J. L. Graff, J. C. Luong, C. L. Reichel und J. L. Robbins, *Photochemistry of Metal-Metal-Bonded Transition Element Complexes*, in *Lit.*<sup>6)</sup>
- 17) J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Cryst. Struct. Commun.*, im Druck.
- 18) J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Cryst. Struct. Commun.*, im Druck.
- 19) J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Cryst. Struct. Commun.*, im Druck.
- 20) H. Schäfer-Stahl, J. Schneider und G. Huttner, *Z. Naturforsch., Teil B* **37**, 66 (1982).
- 21) G. Huttner, A. Frank und G. Mohr, *Z. Naturforsch., Teil B* **31**, 1161 (1976).
- 22) F. A. Cotton und J. M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1233 (1974).
- 23) H. Schäfer und J. Zipfel, *Chemiedozenten-Tagung*, Tübingen 1981.
- 24) S. O. Grim, W. L. Briggs, R. C. Barth, C. A. Tolman und J. P. Jesson, *Inorg. Chem.* **13**, 1095 (1974).
- 25) P. E. Garrou, *Chem. Rev.* **81**, 229 (1981).
- 26) P. E. Garrou, *Inorg. Chem.* **14**, 1435 (1975).
- 27) P. E. Pregosin und R. W. Kunz, <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer Verlag, Berlin 1979.
- 28) M. R. Churchill, R. A. Lashewycz, J. R. Shapley und S. I. Richter, *Inorg. Chem.* **19**, 1277 (1980).
- 29) G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.-G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **160**, 59 (1978).
- 30) K. Issleib und A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **277**, 258 (1954).
- 31) F. G. Mann und E. J. Chaplin, *J. Chem. Soc.* **1937**, 527.

[196/82]