

Cluster-Konstruktion: Aufbau von Phosphiniden-verbrückten Eisen- und Cobalt-Clustern aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PHR})_2$

Heinrich Vahrenkamp*, Edward J. Wucherer und Doris Wolters

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 14. Juli 1982

Die PH-funktionellen Zweikernkomplexe $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PHR})_2$ (**1**, R = Me, *t*-Bu, Ph, *p*-Tol) enthalten die $(\text{CO})_3\text{Fe}$ - und PHR-Einheiten in einer Anordnung, die den Anbau weiterer Carbonylmetall-Einheiten unter Bildung Phosphiniden-verbrückter Cluster möglich erscheinen lassen. Sie reagieren demgemäß mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_2\text{-PHR})(\mu_3\text{-PR})$ (**2**, R = Me, Ph) und $\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$ (**3**, R = Me, Ph), wobei die Cluster **2** keine Zwischenstufen auf dem Wege zu **3** sind. Aus **1** und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ entstehen je nach den Bedingungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})_2$ (**4**, R = Me, Ph, *p*-Tol), $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$ (**5**, R = Me, *t*-Bu, Ph, *p*-Tol) und $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-PR})_2$ (**6**, R = Me, *t*-Bu, Ph, *p*-Tol). Die Fe_4 -Cluster **5** bilden sich auch aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und den Fe_3 -Clustern **4**. Umgekehrt liefern die Cluster **5** durch thermischen Abbau die Cluster **4**, wodurch auch die P-*t*-Bu-Verbindung **4** zugänglich wird. Die gesättigten Fe_4 -Cluster **6** und die ungesättigten Fe_4 -Cluster **5** sind im Vakuum bzw. durch CO-Zugabe leicht ineinander zu überführen. Von je einem Vertreter der Fe_2Co -Cluster **2**, der Fe_2Co_2 -Cluster **3** (2 Isomere) und der Fe_4 -Cluster **5** wurde kristallographisch die Struktur bestimmt.

Cluster Construction: Formation of Phosphinidene Bridged

Iron and Cobalt Clusters from $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PHR})_2$

The PH functional dinuclear complexes $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PHR})_2$ (**1**, R = Me, *t*-Bu, Ph, *p*-Tol) contain the $(\text{CO})_3\text{Fe}$ and PHR units in such an arrangement as to make possible the attachment of further carbonylmetal units with formation of phosphinidene bridged clusters. Accordingly they react with $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ to form $\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9(\mu_2\text{-PHR})(\mu_3\text{-PR})$ (**2**, R = Me, Ph) and $\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$ (**3**, R = Me, Ph) of which the clusters **2** are not intermediates on the way to **3**. From **1** and $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, depending on the reaction conditions, $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})_2$ (**4**, R = Me, Ph, *p*-Tol), $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$ (**5**, R = Me, *t*-Bu, Ph, *p*-Tol), and $\text{Fe}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-PR})_2$ (**6**, R = Me, *t*-Bu, Ph, *p*-Tol) are formed. The Fe_4 clusters **5** are also formed from $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ and the Fe_3 clusters **4**. Conversely the clusters **5** yield the clusters **4** by thermal degradation, whereby also the P-*t*-Bu compound **4** becomes accessible. The saturated Fe_4 clusters **6** and the unsaturated Fe_4 clusters **5** can be converted into one another in vacuum and by addition of CO, respectively. The structures of one compound each of the Fe_2Co clusters **2**, the Fe_2Co_2 clusters **3** (two isomers), and the Fe_4 clusters **5** were determined crystallographically.

Es ist an vielen Beispielen gezeigt worden¹⁾, daß verbrückende Hauptgruppenelement-Einheiten bei Komplexen mit Metall-Metall-Bindungen sowohl die thermische Stabilität erhöhen als auch die Synthese erleichtern. So wurden in der Chemie der Organometall-Cluster ungewöhnliche Reaktionen wie die partielle Öffnung von Cluster-Gerüsten²⁾ und ungewöhnliche Eigenschaften wie die Gerüst-Chiralität³⁾ untersuchbar. So erlaubte insbesondere die Erzeugung verbrückender

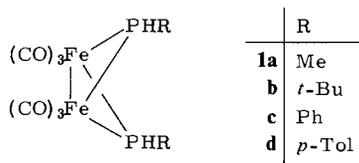
Schwefelatome aus den verschiedensten Schwefelverbindungen die Darstellung einer Vielzahl schwefelverbrückter Mehrkernkomplexe^{4,5}.

Eine besonders vielseitige Reaktion zur Einführung verbrückender Hauptgruppenelement-Liganden ist die Umsetzung von Element-Wasserstoff-Verbindungen mit Metallcarbonylen unter Abspaltung von CO und H₂. Sie wurde erstmals zur Knüpfung einer Si-Co-Bindung eingesetzt⁶, und sie scheint für alle Metallcarbonyle und für Elemente aus der dritten bis siebenten Hauptgruppe des Periodensystems anwendbar zu sein. In jüngster Zeit wurde sie populär zur Darstellung RP-verbrückter Cluster, z. B. des Rutheniums, ausgehend von primären Phosphanen⁷⁻⁹.

Zum Konstruktionsprinzip wird diese Reaktion, wenn das umzusetzende Phosphan bereits Teil eines Komplexes ist. Dies wurde von *Huttner* et al.^{10,11} und von uns^{12,13} zur Synthese von Dreikernclustern aus einkernigen Phosphankomplexen genutzt. Noch weiter sollte es anwendbar sein, wenn zweikernige Ausgangsmaterialien mit zwei PH-haltigen Liganden eingesetzt werden. Über diesbezügliche Versuche ausgehend von zweikernigen Eisencarbonylen mit zwei μ_2 -PHR-Liganden berichtet die vorliegende Arbeit, deren wichtigste Ergebnisse bereits kurz mitgeteilt wurden^{14,15}.

Die Ausgangskomplexe Fe₂(CO)₆(PHR)₂

Die monoorganophosphido-verbrückten Zweikernkomplexe **1** gehören zur Klasse der gut untersuchten Komplexe Fe₂(CO)₆(μ_2 -ER_n)₂ mit Brückenelementen aus der fünften, sechsten und siebenten Hauptgruppe¹⁶. Bisher wurden die Synthese der Methyl- und Phenylverbindungen **1a** und **1c**, das Studium ihrer Isomerieverhältnisse und einige Reaktionen von **1c** beschrieben^{17,18}. Wir konnten jetzt das Darstellungsverfahren noch etwas verbessern: nach Kochen der Vorläuferkomplexe (CO)₄Fe-PH₂R in Toluol fielen die Zweikernkomplexe **1** in akzeptablen Ausbeuten an. Es bildeten sich so auch die neuen Verbindungen **1b** und **1d** mit *tert*-Butyl- bzw. *p*-Tolyl-Substituenten am Phosphor.



Die neuen Komplexe **1** sind an ihren charakteristischen IR-Spektren zu erkennen, vgl. Tab. 1. Die PH-Funktion tritt im NMR-Spektrum durch ein Dublett mit recht großer Kopplungskonstante in Erscheinung, das *tert*-Butyl-Signal erscheint als Pseudotriplett. Die an der *P*-Methylverbindung vorgenommene Kristallstrukturbestimmung¹⁹ zeigt die für derartige Komplexe charakteristische Schmetterlingsstruktur mit den PHR-Einheiten als „Flügelspitzen“. Die *syn*- bzw. *anti*-Anordnung der Phosphor-Substituenten erlaubt drei Isomere, die für **1c** auch beobachtet werden konnten¹⁸. Das aus sterischen Gründen bevorzugte Isomere mit nach innen zeigenden H-Atomen ist dabei mit etwa 50% vertreten. In ihm zeigen die PH-Funktionen in Richtung eines zu erwartenden Metallcarbonyl-Reaktionspartners und die (CO)₃Fe- und PR-Einheiten sind so angeordnet, daß sie bei der Bildung eines μ -PR-verbrückten Drei- oder Vier-

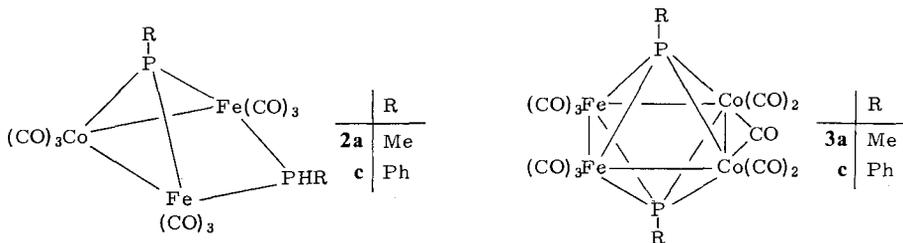
kernclusters ihre Lage kaum verändern müssen. Dies gab uns Hoffnung auf Erfolg bei den unten beschriebenen Clusteraufbaureaktionen.

Tab. 1. Spektren der neuen Zweikernkomplexe 1

		IR (Cyclohexan) $\nu(\text{CO})$		NMR (CDCl_3) $\delta/J(\text{CH}_3)$ $\delta/J(\text{PH})$	
1b	2058 m 1975 st	2019 sst 1966 Sch	1983 st	1.40/9.0	2.20/384
1d	2060 m 1987 Sch	2024 sst 1980 sst	1995 Sch 1970 s	2.37/–	3.43/402

Fe_2Co - und Fe_2Co_2 -Cluster

Wegen seiner großen Reaktionsbereitschaft gegenüber Element-Wasserstoff-Funktionen setzten wir zunächst $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit **1a** und **1c** um. In beiden Fällen entstanden Produktgemische, deren Zusammensetzung temperaturabhängig war. Bei höherer Temperatur nahm zwar die Ausbeute der zunächst angestrebten Fe_2Co_2 -Cluster **3** zu, jedoch erschwerten Zersetzungsreaktionen die Aufarbeitung. Die in der Nähe von Raumtemperatur erzeugten Reaktionsgemische lieferten nach chromatographischer Trennung im wesentlichen $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und die zwei neuen Clustertypen **2** und **3**. Von diesen lassen sich die Cluster **2** aus **1** so entstanden denken, daß eine PH-Einheit mit einem Cobaltcarbonyl-Fragment unter anschließender Aggregation der Metallatome reagiert hat, während dieser Vorgang bei der Bildung von **3** aus **1** zweimal abgelaufen sein muß.



Diese mechanistischen Vorstellungen lassen vorhersagen, daß die Cluster **2** mit überschüssigem Cobaltcarbonyl zu den Clustern **3** weiterreagieren sollten. Dies konnte jedoch nicht verifiziert werden. Bei längerem Stehenlassen von **2c** und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in Lösung bildete sich als neuer Komplex im wesentlichen nur $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, während **3c** zwar in Spuren auftrat, aber um eine Größenordnung langsamer als bei seiner Synthese aus **1c** entstand. Hingegen konnte **3c** als Produkt einer thermischen Zersetzung von **2c** beobachtet werden, ebenso wie das dazu zu erwartende Koppelprodukt **1c**. Die thermischen Zersetzungen von **2c** (reine Isomere oder Gemisch) waren jedoch schwer zu reproduzieren, da stark von den Bedingungen abhängig, und außer unter CO verlief die vollständige Zerstörung rasch. Zeigen so die Cluster **2** ein relativ leichtes Auseinanderbrechen,

scheint dies bei den Clustern **3** nicht der Fall zu sein. Sie sind in Lösung thermisch recht stabil, und es gelang nicht, aus **3c** und überschüssigem $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ den Cluster $\text{PhPFFeCo}_2(\text{CO})_9$ ¹²⁾ zu erhalten, mithin eine Cluster-Reorganisation zu veranlassen, die in analoger Weise den Cluster $\text{S}_2\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{11}$ ¹⁴⁾ unter sehr milden Bedingungen in $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ umwandelt²⁰⁾.

Beide Clustertypen **2** und **3** erlauben Isomere durch verschiedene Stellung der Phosphorsubstituenten. Bei **2a** und **c** ist *syn*- und *anti*-Stellung der PR-Einheiten möglich. Während sich bei **2a** keine Indizien dafür ergaben, konnten rotes *syn*- und schwarzes *anti-2c* anhand ihrer PH-Resonanzen im NMR-Spektrum (s. u.) unterschieden und mit Hilfe der Strukturbestimmung von *anti-2c* (s. u.) zugeordnet werden. Die Trennung der beiden Isomeren von **2c** war nur in kleinem Maßstab möglich und verlangte eine von mechanischer Auslese unterstützte fraktionierende Kristallisation.

Isomere bei **3c** sind durch parallele bzw. orthogonale Anordnung der C_6H_5 -Ringe möglich. Ihre Existenz wurde dadurch entdeckt, daß **3c** in zwei verschiedenen Kristallformen auftritt (s. u.), die beide zu einer Röntgenstrukturanalyse herangezogen wurden. Beide Kristallformen fallen offensichtlich nebeneinander an, denn die Kristallisationsbedingungen waren in beiden Fällen nicht signifikant verschieden. Und da die Kristalle von **3c** zumeist klein und von wenig charakteristischer Form sind, wurde eine Isomerentrennung nicht versucht.

Tab. 2. Spektren der Cluster **2** und **3**

	IR (Cyclohexan)				NMR ^{a)}	
	$\nu(\text{CO})$				$\delta/J(\text{R})$	$\delta/J(\text{PH})$
2a	2078 s 2010 st	2050 sst 1980 m	2022 st		0.93/m 2.04/12.6, 2.1	
<i>syn-2c</i>	2078 s 2010 st	2040 sst 1982 m	2022 st 1945 s	1897 s	7.57/m	3.61/333, 1.0
<i>anti-2c</i>	2078 s 2010 st	2041 sst 1990 m	2021 st 1950 s	1875 s	7.40/m	4.07/334, 3.4
3a	2040 sst 1996 m	2037 sst 1954 s	2019 st 1870 m	2008 s	2.75/5.4 ^{b)}	—
3c	2040 sst 2003 m	2020 s 1950 m	2010 m 1868 m		7.53/m	—

a) **2a** und **3a** in Benzol, **2c** und **3c** in CDCl_3 . — b) Pseudotriplett.

Von den Spektren der Cluster **2** und **3** (Tab. 2) zeigen die IR-Daten die große Ähnlichkeit von *syn*- und *anti-2c* und deren Verwandtschaft mit **2a** an, geben aber keine weitere Strukturinformation. Bei den Clustern **3** lassen sie die CO-Brücke erkennen und erlauben damit die richtige Strukturvorhersage. Informativer sind die NMR-Spektren. Sie legen durch die Signalintensitäten bei *syn*- und *anti-2c* die Zahl der PH-Einheiten im Molekül fest und sie erlauben den Schluß, daß die PHR-Gruppen in verschiedener Orientierung zum Molekülgerüst vorliegen. Hieraus wurde auf das tatsächliche Vorliegen der *syn*- und *anti*-Isomeren geschlossen. Wegen der größeren long-range-PH-Kopplung in *anti-2c* nahmen wir zunächst an, daß hier die P–H-Bindung des μ_2 -PHR-Liganden in *anti*-Stellung zum P-Atom des μ_3 -PR-Liganden stehe und somit diese Ver-

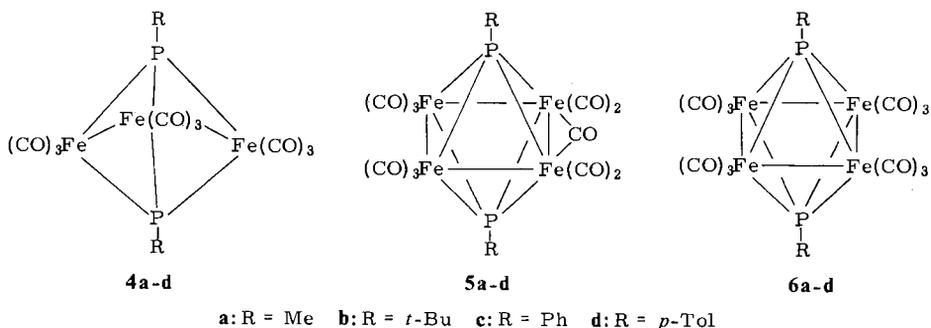
bindung das *syn*-Isomere sei. Die Strukturanalyse (s. u.) revidierte jedoch diese Annahme und legte fest, daß die schwarze Substanz *anti-2c* ist, mithin die rote *syn-2c* sein muß. Bei **2a** belegt das Doppeldublett für die μ_3 -PCH₃-Gruppe zwar das Vorliegen zweier nichtäquivalenter Phosphoratome, die wichtigere Information über den μ_2 -PHR-Liganden konnte aber nicht erhalten werden: ein breites Multiplett bei 0.93 ppm scheint sowohl von der Methylgruppe als auch von der PH-Einheit herzurühren, das dazugehörige zweite PH-Multiplett konnte jedoch nicht aufgefunden werden, was bei Carbonylkomplexen PH-haltiger Liganden gelegentlich vorkommt^{17,18}). Eindeutiger ist die NMR-Interpretation wiederum bei den Clustern **3**: das Pseudotriplett für die PCH₃-Liganden bei **3a** belegt ihre gleiche chemische Umgebung und räumliche Nähe, wie es der μ_4 -Brückenstellung über und unter dem Fe₂Co₂-Viereck entspricht.

Die EI-Massenspektren von *syn*- und *anti-2c* waren irreführend. Sie zeigen zwar ein komplettes CO-Abspaltungsmuster und lassen damit indirekt das Schweratom-Grundgerüst erkennen, ihre massenhöchsten Peaks ($m/e = 512$) entsprechen jedoch dem Vorhandensein von nur acht statt neun CO-Liganden. Es wurde deshalb zunächst angenommen, daß in den Clustern **2** die μ_2 -PHR-Einheit eine Metall-Metall-Bindung überbrückt. Das Vorliegen von neun CO-Gruppen und damit nur zwei Metall-Metall-Bindungen im Fe₂Co-Dreieck wurde erst durch die Kristallstrukturanalyse (s. u.) entdeckt.

Fe₃- und Fe₄-Cluster

Prinzipiell in völlig analoger Weise wie mit Co₂(CO)₈ reagierten die Ausgangskomplexe **1** mit Fe₃(CO)₁₂. Denn während ersteres als Lieferant von Cobaltcarbonyl-Fragmenten angesehen werden kann²¹), ist letzteres ein Vorläufer von Eisencarbonyl-Fragmenten, was für Umsetzungen mit PH-Verbindungen insbesondere von *Huttner* et al.^{10,11}) gezeigt werden konnte. Seine Verwendung verlangt höhere Reaktionstemperaturen als die von Co₂(CO)₈, was die Auswahl der möglichen Reaktionspartner einschränkt. Da die Komplexe **1** jedoch in siedendem Toluol stabil sind, waren sie für die beabsichtigten Aufbaureaktionen geeignet.

Die Reaktionen zwischen den vier Komplexen **1** und Fe₃(CO)₁₂ wurden in Toluol oder Xylol bei 110–130 °C durchgeführt. Es wurde jeweils ein sehr großer Überschuß an Fe₃(CO)₁₂ benötigt, da dieses sich rascher zersetzte als es abreagierte. Wegen der beginnenden Zersetzung von **1a–d** waren auch die Produktausbeuten gering ($\leq 15\%$). Es trat jedoch in allen Fällen Reaktion im gewünschten Sinne ein, und es waren so 12 Phosphiniden-verbrückte Eisencarbonyl-Cluster zugänglich, von denen 11 neu sind. Addition je eines Eisencarbonyl-Fragments lieferte aus **1a, c** und **d**, nicht aber aus **1b**, die Dreikerncluster **4a, c** und **d**, von denen **4c** schon beschrieben ist¹⁷). Addition von jeweils zwei Eisencarbonyl-Fragmenten ergab bei Reaktionsführung im Vakuum die Vierkerncluster **5a–d**, unter CO dagegen die um einen Carbonylliganden reicheren Vierkerncluster **6a–d**. Bei Einsatz der Reaktionskomponenten unter Stickstoff bildeten sich die Cluster **5** und **6** nebeneinander¹⁵). Zur Verbesserung der Gesamtausbeute und zur einfacheren Produkttrennung war es am günstigsten, durch wiederholtes Evakuieren der Reaktionskolben zunächst die Cluster **5** zu erzeugen und diese dann ggf. in die Cluster **6** umzuwandeln (s. u.).



Im einzelnen reagierten die Komponenten im Vakuum wie folgt: Ausgehend von der Methylverbindung **1a** dominierte die Bildung des Dreikernclusters **4a**, der auch schon bei den Thermolysen von $(\text{CO})_4\text{Fe}-\text{PH}_2\text{Me}$ in vergleichbarer Menge wie **1a** auftrat und damit seine hohe Bildungstendenz anzeigte. Die gleichzeitig gebildete Menge an **5a** war dagegen so gering (2%), daß sie gerade für Analysen, Spektren und die anschließende Umwandlung in **6a** reichte. Ausgehend von der *tert*-Butylverbindung **1b** waren die Verhältnisse gerade umgekehrt. Es bildete sich kein Dreikerncluster **4**, und der Vierkerncluster **5b** war das Hauptprodukt der Reaktion. Die Phenyl- und Tolyilverbindungen **1c** und **d** reagierten vergleichbar. Sie lieferten sowohl die Verbindungen **4c** bzw. **d** als auch die Verbindungen **5c** bzw. **d** in Ausbeuten von etwa 10–15%. Die Cluster **4** sind orange, die Cluster **5** schwarz und die Cluster **6** rot. Sie alle sind im festen Zustand luftstabil.

Wie beim Aufbau der oben beschriebenen Eisen-Cobalt-Cluster läßt sich die Reaktionsfolge so verstehen, daß zunächst unter Addition eines Eisencarbonyl-Fragments die Verbindungen **4** und dann daraus unter erneuter Addition die Verbindungen **5** bzw. **6** gebildet werden. Anders als oben ließ sich diese Annahme hier durch **4** → **5**-Umwandlungen bestätigen. Die Methylverbindung **4a** ergab mit überschüssigem $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in wiederum geringer Ausbeute **5a**, und die Phenylverbindung **4c** setzte sich mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in vergleichbarer Ausbeute wie **1c** zu **5c** um. Wegen der gleichzeitigen Entstehung von **4a** bei der Synthese von **1a** bedeutet dies eine alternative Darstellung von **5a** (und damit **6a**).

Auch die Umkehrung dieser $\text{Fe}_3 \rightarrow \text{Fe}_4$ -Expansion, nämlich der thermische Abbau des Fe_4 -Gerüsts zur Fe_3 -Einheit, war möglich. In siedendem Cyclohexan entstand aus der Phenylverbindung **5c** außer unlöslichen Zersetzungsprodukten nur **4c**. Und die entsprechende Abbaureaktion der *tert*-Butylverbindung **5b** zum Dreikerncluster **4b** machte diesen Komplex als letzten aus der Serie **4**, **5**, **6** in mittlerer Ausbeute zugänglich. Alle diese Reaktionen zeigen, daß das Konzept der schrittweisen Fragment-Addition bzw. -Eliminierung, das zur mechanistischen Deutung sicher zu einfach ist, ein wesentliches Hilfsmittel der Synthesepaltung sein kann.

Die gleichzeitige Bildung der Cluster **5** und **6** bei unspezifischer Reaktionsführung ließ annehmen, daß sich diese ineinander umwandeln lassen. Eine Umwandlung von **5** in **6** war auch nach der Elektronenzählung vorherzusagen. Denn unter der Annahme von vier Metall-Metall-Einfachbindungen fehlen den Clustern **5** zwei Elektronen, um

für alle Metallatome eine 18-Elektronen-Konfiguration zu haben. Addition eines CO-Liganden sollte die „richtige“ Elektronenzahl erzeugen und gleichzeitig alle Eisenatome als Bestandteile von $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen chemisch äquivalent machen, so wie es vermutlich in den Clustern **6** der Fall ist. Die Cluster **5** repräsentieren damit den seltenen und reizvollen Fall ungesättigter Cluster²²⁾, was zu vielfältigen Reaktionen mit Donor-Substraten Anlaß geben sollte, die noch untersucht werden müssen²³⁾.

Wie erwartet, setzten sich die Komplexe **5** mit CO zu **6** um. Es genügte dazu kurzzeitiges Stehenlassen von Lösungen unter CO-Atmosphäre. Die Reaktionen gaben sich durch den typischen Farbwechsel von Schwarz nach Rot zu erkennen. Sie waren laut spektroskopischer Verfolgung quantitativ, und die Cluster **6** ließen sich in sehr hohen Ausbeuten isolieren. Sie waren so wesentlich bequemer zu erhalten denn als Nebenprodukte der Cluster **5**. Die Umkehrreaktion, die Abspaltung von CO aus den Clustern **6**, war ebenfalls quantitativ möglich. Nach 1–2-tägigem Stehenlassen von Lösungen im Vakuum waren diese wieder schwarz und hinterließen die Cluster **5** in reiner Form. Ein Grund dafür, daß auch die CO-Eliminierungsreaktion leicht abläuft, könnte ebenfalls in der Elektronenzählung der Cluster **5** liegen. Diese sind zwar nach der 18-Elektronen-Regel ungesättigt, nach den *Wade*-Regeln²⁴⁾ haben sie aber als *closo*- Fe_4P_2 -Gebilde die dafür richtige Zahl von 7 Skelett-Elektronenpaaren.

Die Cluster **6** vervollständigen eine Serie, die mit den Clustern $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{PR})_2$ ²⁵⁾ und $\text{Fe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$ (**3**, s. o.) beginnt. Die μ_4 -Phosphiniden-verbrückten Cluster können damit nicht mehr als eine Kuriosität bezeichnet werden, zumal in jüngster Zeit auch weitere Vertreter, die Ruthenium^{9,26)} und Nickel²⁷⁾ enthalten, bekanntgeworden sind. Die hier beschriebenen Additions/Eliminierungs- bzw. Abbau/Expansions-Reaktionen deuten an, daß zu der ungewöhnlichen Struktur dieser Verbindungen auch eine reichhaltige Chemie gehört.

Tab. 3. Spektren der Cluster **4**, **5** und **6**

	IR (Cyclohexan) $\nu(\text{CO})$						NMR (CDCl_3) $\delta/\text{J}(\text{CH}_3)$
4a	2041 st	2021 st	2000 st	1991 s	1985 s		2.49/7.8 ^{a)}
4b	2035 st	2018 st	1992 st	1983 Sch	1975 m		1.57/17.0 ^{a)}
4c	2060 st	2019 st	2001 st	1993 m	1981 s	1964 s	–
4d	2041 st	2020 st	2002 st	1992 m	1971 s	1962 s	2.41/–
5a	2030 Sch	2025 st	2006 m	1983 m	1832 s		0.98/6.5 ^{a)}
5b	2064 s	2040 Sch	2020 sst	1997 st	1978 st	1831 m	0.70/19.9
5c	2070 s	2025 st	2010 m	1986 m	1832 s		–
5d	2069 s	2040 s	2024 sst	2010 st	1985 st	1830 m	2.20/–
6a	2030 sst	2005 st	1979 st				3.34/6.4 ^{a)}
6b	2033 sst	2020 st	1993 st				2.06/18.0
6c	2033 sst	2011 m	2000 st	1971 s			–
6d	2033 sst	2010 m	2000 st	1970 m			2.52/–

a) Pseudotriplett.

Die IR-Spektren der neuen Eisencluster (Tab. 3) belegen die Verwandtschaft innerhalb der Komplextypen **4**, **5** und **6**. Für die Dreikerncluster **4** war damit über das bekannte **4c**²⁸⁾ die Struktur festgelegt. Für die Vierkerncluster **5** und **6** sind die IR-Spektren auf den ersten Blick sehr ähnlich, was ihrer chemischen und wahrscheinlich auch

strukturellen Verwandtschaft entspricht. Charakteristisch sind die Brücken-CO-Banden bei **5a–d** und die sehr geringe Zahl der Banden für die 12CO-Liganden der Cluster **6**, was hohe Symmetrie anzeigt. Weitere Strukturindizes ergeben sich daraus, daß in den NMR-Spektren (Tab. 3) aller Cluster **4–6** für die zwei Phosphiniden-Liganden nur jeweils ein Signal auftritt, das für die P-Methylverbindungen zudem als Pseudotriplett ausgebildet ist. Dies ist am einfachsten vereinbar mit der symmetrischen Anordnung der PR-Gruppen über und unter einem ebenen Metallatom-Skelett. Die geringe Löslichkeit der P-Methylverbindungen **5a** und **6a** stellte dabei selbst an die PFT-Technik hohe Anforderungen. Die Frage nach der Zahl der CO-Liganden in den Clustern **5** und **6** wurde durch FD-Massenspektren von **5c** und **6c** richtig beantwortet, die im wesentlichen nur die Molekülionen zeigen. Die so resultierenden Vorschläge für die Konstitution der Vierkerncluster wurden schließlich durch die Kristallstrukturanalyse von **5d** (s. u.) bestätigt.

Die Ungesättigkeit der Cluster **5** zeigt sich auch durch einen Anisotropieeffekt in ihren NMR-Spektren. So sind die NMR-Signale der Cluster **5** gegenüber denen der entsprechenden Cluster **6** stets zu hohem Feld verschoben. Dieser Effekt, der sich bei den Methylsignalen der Verbindungen **a**, **b** und **d** am einfachsten zeigt, ist um so ausgeprägter, je näher die entsprechenden Methylgruppen dem Cluster-Kern sind. Speziell das PCH_3 -Signal von **5a** liegt bei ungewöhnlich hohem Feld, wie auch der Vergleich mit **2a**, **3a** oder **4a** zeigt, und ist um 2.36 ppm gegenüber dem von **6a** verschoben. Es bietet sich an, diese diamagnetische Verschiebung über dem Zentrum eines Ringes als Ringstromeffekt zu deuten, der auf die Delokalisation der zwei π -Bindungselektronen im ungesättigten Fe_4 -Gerüst hindeutet. Ob die Cluster **5** damit mit der Hückelschen $4n + 2$ -Regel zu erfassen sind, muß sich aus weiteren Untersuchungen ergeben. Der Anisotropieeffekt durch ein ungesättigtes Metallatom-Aggregat dürfte aber auf jeden Fall von analytischer Bedeutung sein.

Strukturbestimmungen

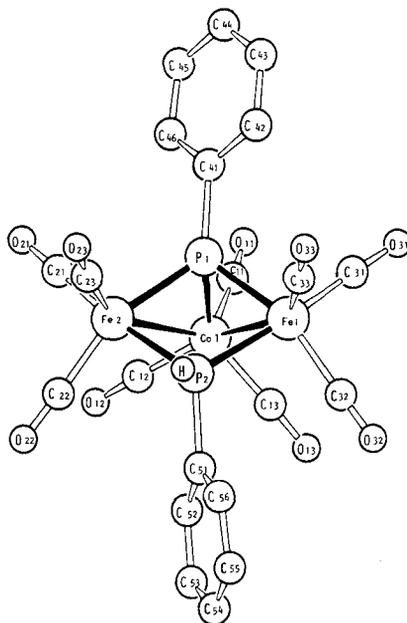
Von den fünf Clustertypen **2–6**, die hier synthetisch zugänglich wurden, ist der Typ **4** schon durch eine Kristallstrukturanalyse an **4c** abgesichert²⁸⁾. Für die anderen Typen nahmen wir diese Absicherung vor. Dazu fanden sich von *anti-2c*, beiden Isomeren von **3c** und von **5d** geeignete Kristalle. Die sehr gut ausgebildeten Kristalle von **6c** und **6d** lieferten keine Röntgenreflexe, wofür wir eine Zerstörung des Kristallgefüges durch strahleninduzierte CO-Abspaltung verantwortlich machen. Hier verblieb nur die indirekte Absicherung über ein P(OMe)_3 -Derivat²³⁾. Die anderen Strukturbestimmungen verliefen normal (Daten siehe exp. Teil).

Die Strukturinformation zum Fe_2Co -Cluster *anti-2c* geben Tab. 4 und Abb. 1. Bezüglich der Atomlagen darin mußten zwei willkürliche Festlegungen getroffen werden. Zum einen konnte das H-Atom an P2 nicht lokalisiert werden. Es wurde deshalb in der Abbildung unter Beachtung der Molekülsymmetrie und der annähernd tetraedrischen Koordination von P2 an der zu vermutenden Position eingesetzt. Zum anderen konnten die Eisen- und Cobaltatome kristallographisch nicht unterschieden werden. Die getroffene Zuordnung beruht im wesentlichen auf der Molekülsymmetrie: unter Vernachlässigung der Phenylgruppen sind alle Atome nahezu spiegelbildlich bezüglich einer

Ebene durch P1, P2, C11 und O11 angeordnet. Die Annahme, daß dieser geometrischen Symmetrie auch eine chemische entspricht, führt zur Platzierung des Cobaltatoms zwischen den zwei Eisenatomen.

 Tab. 4. Wichtigste Abstände (pm) und Winkel (Grad) im Fe₂Co-Cluster *anti-2c*

Co1-Fe1	271.3(2)	C-0	108-115(2)	P1-Fe2-P2	77.0(1)
Co1-Fe2	272.4(2)	P1-C41	181(1)	Co1-P1-Fe1	77.3(1)
Fe1 ... Fe2	347.0(2)	P2-C51	184(1)	Co1-P1-Fe2	78.4(1)
Co1-P1	213.5(3)	C-C(Ph)	136-142(2)	Fe1-P1-Fe2	104.6(2)
Fe1-P1	221.0(4)	Fe1-Co1-Fe2	79.3(1)	Fe1-P2-Fe2	99.9(2)
Fe2-P1	217.4(3)	Fe1-Co1-P1	52.6(1)	Co1-P1-C41	126.0(5)
Fe1-P2	226.0(4)	Fe2-Co1-P1	51.4(1)	Fe1-P1-C41	127.6(5)
Fe2-P2	227.4(4)	Co1-Fe1-P1	50.1(1)	Fe2-P1-C-41	124.5(5)
P1 ... P2	277.1(6)	Co1-Fe1-P2	77.6(1)	Fe1-P2-C51	122.3(5)
Co1-C(CO)	175-178(1)	P1-Fe1-P2	76.6(1)	Fe2-P2-C51	116.2(5)
Fe1-C(CO)	178-181(1)	Co1-Fe2-P1	50.2(1)	M-C-O	171-178(2)
Fe2-C(CO)	174-184(1)	Co1-Fe2-P2	77.1(1)	C-C-C(Ph)	117-122(1)


 Abb. 1. Molekülstruktur von *anti-2c* (bezüglich der Lage von Co1 und H vgl. Text)

Die Metall-Metall-Abstände in **2c** mit 271 – 272 pm sind ähnlich denen in **4c**²⁸⁾ und **5d** (s. u.), die vergleichbare M₃P₂-Baueinheiten enthalten. Im Vergleich zu PR- bzw. PR₂-verbrückten Eisen-Cobalt-Clustern mit geschlossenem Metalldreieck wie PhPFeCo₂(CO)₉²⁹⁾ oder (Ph₂P)₂FeCo₂(CO)₈³⁰⁾ sind sie jedoch um 10 – 15 pm aufgeweitet, wofür möglicherweise die größere Zahl von Liganden in **2c** verantwortlich gemacht werden kann. Die Metall-P1-Bindungen haben die übliche Länge für phosphorverbrückte Systeme des Eisens und/oder Cobalts mit Metall-Metall-Bindungen²⁵⁻³¹⁾. Die

Fe–P2-Bindungen mit 226–227 pm sind dagegen deutlich länger als üblich. Das P2-Atom überbrückt zwei Metallatome, die nicht miteinander verknüpft sind, eine Situation, für die es relativ wenige Beispiele gibt. In kristallographisch untersuchten vergleichbaren Substanzpaaren ist es jedoch tatsächlich so, daß die Bindungen zum Brückenelement in Gegenwart einer Metall-Metall-Bindung kürzer sind als bei Fehlen derselben^{32,33}. Beim Lösen einer Metall-Metall-Bindung werden am PR₂-Brückenliganden demnach sowohl der Winkel als auch die Abstände des Phosphors zu den beiden Metallatomen vergrößert. Die Interpretation dieser Erscheinung dürfte von Bedeutung für die Bindungsbeschreibung ligandenverbrückter Systeme sein.

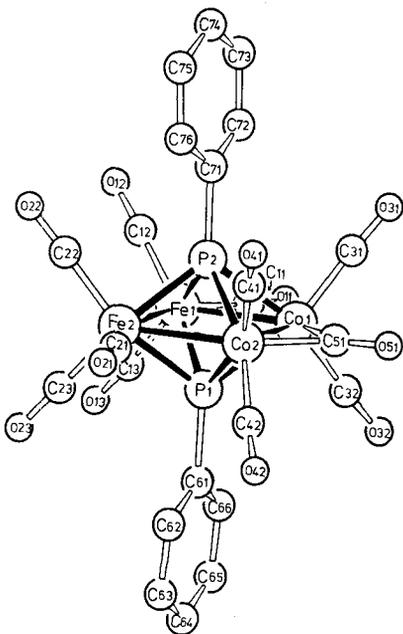
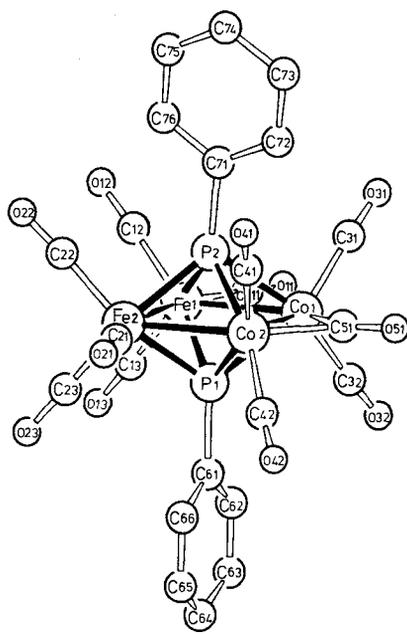
Die übrigen Abstände und Winkel in **2c** sind normal. Das Fe₂CoP₂-Schweratomgerüst von **2c** ist dem von **4c**²⁸) erstaunlich ähnlich, obwohl formal keine Co1–P2-Bindung vorliegt. Es läßt sich wie dieses und einige verwandte Strukturen³⁴) als Abkömmling der B₃H₉-Struktur klassifizieren. Die fünf beteiligten Baueinheiten (2 × Fe(CO)₃, Co(CO)₃, PR, PHR) stellen insgesamt 14 Skelettelektronen zur Verfügung²⁴), was für fünf Gerüstatome eine *nido*-Struktur bedeutet. Das Fe₂P₂-Viereck dieser *nido*-Struktur entspricht der Basis der tetragonalen Pyramide des B₃H₉. Diese offene Seite der Struktur determiniert den Ort des Hinzukommens einer weiteren Carbonylmetall-Einheit. Das war einer der Anlässe zu unseren oben angestellten Vermutungen zum Aufbaumechanismus der Vierkerncluster **3**, **5** und **6**. Und die Tatsache, daß **2c** wahrscheinlich keine Zwischenstufe bei der Bildung von **3c** ist (s. o.), war umgekehrt ein weiteres Argument zu unserer willkürlichen Platzierung des Cobaltatoms in der Apex-Position der Fe₂CoP₂-Pyramide, weil nun das Hinzukommen einer weiteren Cobaltcarbonyl-Einheit an der offenen Seite nicht zu **3c** führen kann.

Für den Fe₂Co₂-Cluster **3c** ergeben sich aus dem IR-Spektrum in Cyclohexan keine Hinweise auf das Vorliegen von zwei Isomeren. Wir nehmen daher an, daß in Lösung Rotation der Phenylgruppen um die P–C-Bindungen möglich ist. Die Anordnung der Carbonylgruppen im Komplex (vgl. Abb. 2 und 3) läßt aber als günstigste Orientierungen der Phenylgruppen deren Ausrichtung parallel zu den Metall-Metall-Bindungen erkennen. Bei zwei PC₆H₅-Einheiten im Molekül bedeutet das drei mögliche Anordnungen. Bei den gewählten Kristallisationsbedingungen wurden zwei dieser Anordnungen im festen Zustand realisiert, die dritte mit beiden Phenylgruppen parallel zu den Fe–Co-Bindungen tritt anscheinend nicht in Erscheinung. Der Cluster **3c** teilt dieses Isomeriephänomen mit dem dazu isoelektronischen Cluster (C₆H₅P)₂Co₄(CO)₁₀²⁵). Die zweite Strukturbestimmung an **3c** wurde vorgenommen an einer Substanz, die aus einer thermischen Zersetzung von **2c** stammte und bei der eine andere Atomanordnung für möglich gehalten wurde.

Die wesentlichen Molekülparameter von **3c**, nämlich die Anordnung der Liganden und die Dimensionen im Schweratomgerüst, sind in beiden Isomeren sehr ähnlich, vgl. Abb. 2 und 3 und Tab. 5. In beiden Fällen ist jedes Metallatom an drei CO-Liganden gebunden, die für Eisen terminal sind und von denen einer die Co–Co-Bindung überbrückt; und in beiden Fällen sitzen die μ₄-PR-Liganden recht symmetrisch über dem Viereck aus Metallatomen. In Bezug auf die beiden Cobaltatome und ihre Ligandenumgebung liegt in **3c** ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von (C₆H₅P)₂Co₄(CO)₁₀²⁵) vor.

Tab. 5. Wichtigste Abstände (pm) und Winkel (Grad) in den beiden Fe_2Co_2 -Clustern **3c**

	Isomer 1 (Ph parallel)	Isomer 2 (Ph orthogonal)		Isomer 1 (Ph parallel)	Isomer 2 (Ph orthogonal)
Fe1-Fe2	272.4(3)	270.5(4)	Fe2-Fe1-Co1	88.02(7)	88.1(1)
Fe1-Co1	259.7(2)	265.9(4)	Fe1-Fe2-Co2	87.40(7)	87.8(1)
Fe2-Co2	263.5(2)	266.4(5)	Fe1-Co1-Co2	92.82(7)	92.0(1)
Co1-Co2	251.5(3)	251.4(4)	Fe2-Co2-Co1	91.76(7)	92.1(1)
Fe1-P1	223.4(3)	225.8(6)	P1-Fe1-P2	69.9(1)	69.7(2)
Fe2-P1	223.9(3)	223.2(7)	P1-Fe2-P2	69.8(1)	70.2(2)
Co1-P1	225.7(3)	229.8(7)	P1-Co1-P2	68.7(1)	68.3(2)
Co2-P1	225.6(3)	227.4(6)	P1-Co2-P2	68.4(1)	68.9(2)
Fe1-P2	222.8(3)	225.2(6)	Fe1-P1-C61	123.4(4)	125.7(7)
Fe2-P2	222.7(3)	225.0(6)	Fe1-P2-C71	123.3(4)	130.9(6)
Co1-P2	227.2(3)	229.0(7)	Fe2-P1-C61	124.1(4)	124.1(7)
Co2-P2	229.0(3)	228.2(6)	Fe2-P2-C71	124.9(4)	127.3(7)
P1 ... P2	255.4(3)	257.7(7)	Co1-P1-C61	125.2(4)	124.9(7)
P1-C61	182(1)	178(2)	Co1-P2-C71	124.5(4)	121.1(7)
P2-C71	182(1)	181(2)	Co2-P1-C61	125.3(4)	123.6(7)
			Co2-P2-C71	126.3(4)	118.1(6)
			Fe1-C11-O11	168(1)	171(2)
			Fe2-C21-O21	170(1)	172(2)
			Co1-C51-O51	134(1)	141(2)
			Co2-C51-O51	143(1)	137(2)


 Abb. 2. Molekülstruktur von **3c** (Isomeres 1)

 Abb. 3. Molekülstruktur von **3c** (Isomeres 2)

Das Metallatom-Viereck in **3c** ist in charakteristischer Weise verzerrt, wofür nach unserer Meinung die Verteilung der Carbonylliganden verantwortlich ist. Die kürzeste Metall-Metall-Bindung ist die CO-verbrückte Co-Co-Bindung, die längste ist die etwa 20 pm längere Fe-Fe-Bindung. Im Fe_2 -Bereich ist eine CO-Gruppe mehr vorhanden

als im Co_2 -Bereich, wodurch die Abstoßung der beiden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten stärker ist als die der übrigen $\text{M}(\text{CO})_n$ -Einheiten. Die Fe–Co-Bindungen sind von mittlerer Länge, entsprechend der mittelstarken Ligandenabstoßung. Daß auch zwischen den Eisen- und Cobaltatomen sterische Hinderung im Ligandenbereich existiert, entnehmen wir der Abknickung der CO-Gruppen 11 und 21³⁵⁾, für deren andeutungsweise semiverbrückende Anordnung wir keinen elektronischen Grund sehen³⁶⁾. Das trapezförmige Fe_2Co_2 -Viereck ist praktisch planar, wie sich aus den paarweise sehr ähnlichen Metall-Phosphor-Abständen ablesen läßt.

Mit Ausnahme der CO-verbrückten Co–Co-Bindung sind die absoluten Größen der Metall-Metall-Abstände in **3c** recht hoch, wenn man zum Vergleich einfache vier- oder sechskernige Carbonylkomplexe des Eisens und Cobalts heranzieht^{37–39)}. Dies gilt ebenso für **2c** (s. u.), für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_2\text{Co}_4(\text{CO})_{10}$ ²⁵⁾ und für **5c** (s. u.). Es ist nicht möglich, die Verbrückung durch die Phosphiniden-Liganden dafür verantwortlich zu machen⁴⁰⁾, da auch die Co–Co-Bindung in **3c** und die CO-verbrückte Fe–Fe-Bindung in **5c** RP-verbrückt sind. Mithin ist die erwähnte Abstoßung vicinaler CO-Gruppen der Grund für die Aufweitung. Daß die μ_4 -RP-Liganden eher eine zusammenziehende Wirkung auf das Metallatom-Viereck ausüben, läßt sich an deren Stereochemie ablesen: der P–P-Abstand von durchschnittlich 257 pm ist viel zu kurz für eine nichtbindende Wechselwirkung, und die Metall-Phosphor-Bindungen sind überdurchschnittlich lang (vgl. Diskussion bei **2c**). Eine Entfernung der Phosphoratome voneinander müßte aber die Metall-Phosphor-Abstände dehnen und/oder die Metall-Metall-Abstände verkürzen, was beides einer Expansion des Metallatom-Vierecks zuwiderläuft.

Cluster mit vier in einer Ebene angeordneten Metallatomen sind keine Seltenheit mehr³⁷⁾, und auch andere Brückenatome als Phosphor über Metallatom-Vierecken sind bekannt^{14,28,41,42)}. Das wesentlich Neue an den hier beschriebenen Vierkernclustern ist demnach nicht ihre Struktur, sondern ihre gezielte Darstellung und Umwandlung.

Bei den Fe_4 -Clustern **5** liegen bezüglich der Orientierung der aromatischen Substituenten am Phosphor die gleichen Isomeriemöglichkeiten vor wie bei dem Cluster **3c**. Von **5c** fanden sich jedoch keine zur Strukturanalyse geeigneten Kristalle, und **5d** trat bisher nur in einer Kristallform auf. Wie Abb. 4 zeigt, entsprechen die Moleküle in dieser Kristallform dem Isomeren 1 von **3c**. Die gleiche Orientierung der Phenyl-Ringe und die hohe Symmetrie des Gesamtmoleküls von **5d** sind auch kristallographisch bedingt: eine zweizählige kristallographische Achse, auf der die Atome C23 und O23 des Brücken-Carbonyl-Liganden liegen, durchschneidet das Molekül.

Die Verwandtschaft von **5d** mit **3c** ist tatsächlich sehr weitgehend (vgl. Tab. 6): die Planarität des Metallatom-Vierecks ist wieder an den paarweise gleichen Metall-Phosphor-Abständen zu erkennen, das trapezförmige Metall-Viereck hat fast die gleichen Dimensionen wie das von **3c**, die Phosphoratome sind wieder ungewöhnlich nahe aneinandergerückt, die kürzeste Metall-Metall-Bindung ist wieder CO-verbrückt, und flankierend dazu finden sich wieder zwei andeutungsweise semiverbrückende Carbonylliganden. Der Cluster **5d** läßt seine Ungesättigtheit also durch seine Struktur nicht eindeutig erkennen. Er erinnert damit an die Serie der Zweikernkomplexe $\text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{NO})_2$, $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{CO})(\text{NO})$ und $\text{Cp}_2\text{Co}_2(\text{NO})_2$, deren Molekülstrukturen trotz variierender Elektronenzahl praktisch deckungsgleich sind⁴³⁾. Er unterscheidet sich damit

aber von den Komplexen $\text{EFeCo}_2(\text{CO})_9$ mit $\text{E} = \text{S}^{44}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^{29}$, deren Metall-Metall-Bindungen deutlich kürzer sind als die in den um ein Elektron reicheren Komplexen $\text{ECo}_3(\text{CO})_9$. Wir machen erneut die hohe Zahl von Liganden in diesen Komplexen dafür verantwortlich, daß **5d** seinen Elektronenmangel nicht durch eine deutliche Schrumpfung der Metall-Metall-Bindungen im Vergleich zu **3c** zeigen kann.

Tab. 6. Wichtigste Abstände (pm) und Winkel (Grad) im Fe_4 -Cluster **5d**

Fe1-Fe2	268,5(2)	Fe1'-Fe1-Fe2	87,28(7)
Fe1-Fe1'	269,4(3)	Fe1-Fe2-Fe2'	92,72(7)
Fe2-Fe2'	244,0(3)	P-Fe1-P'	72,0(1)
Fe1-P	224,2(3)	P-Fe2-P'	69,3(1)
Fe1'-P	224,4(3)	Fe1-P-C31	124,5(2)
Fe2-P	231,6(3)	Fe1'-P-C31	125,8(2)
Fe2'-P	232,1(3)	Fe2-P-C31	124,9(2)
$\text{P} \dots \text{P'}$	263,7(4)	Fe2'-P-C31	126,3(2)
$\text{Fe-C}(\text{CO})^{\text{a}}$	177-181(1)	Fe-C^{b}	177-179(1)
C-O^{a}	111-113(1)	Fe1-C13-O13	169(1)
Fe2-C23	193(1)	Fe2-C23-O23	141(1)
C23-O23	117(2)	$\text{C-C-C}(\text{Ph})$	120(fix)
P-C31	178,9(5)		
$\text{C-C}(\text{Ph})$	139,5(fix)		
$\text{C-H}(\text{Ph})$	108(fix)		
C3N-C37	154(1)		

a) außer Fe2-C23-O23 . b) außer Fe1-C13-O13 und Fe2-C23-O23 .

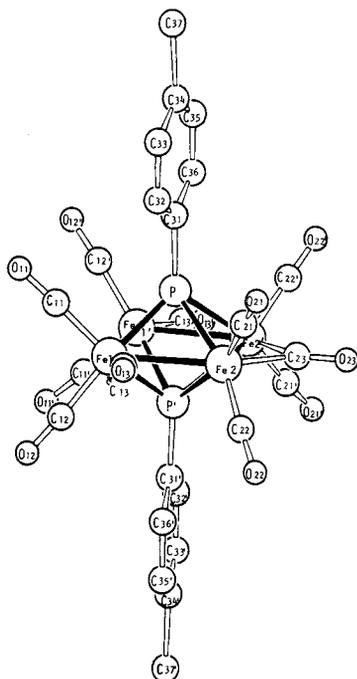


Abb. 4. Molekülstruktur von **5d**

Die kürzeste Metall-Metall-Bindung in **5d** ist die CO-verbrückte Fe2-Fe2' -Bindung mit 244 pm. Die Frage, ob hieraus Doppelbindungscharakter abgeleitet werden kann, läßt sich durch Vergleiche ebenfalls nicht eindeutig klären. So sind die CO-verbrückten Fe-Fe -Einfachbindungen in $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (252 pm)⁴⁵ und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (253 pm)⁴⁶ ebenso wie die Co-Co -Bindung in **3c** (251 pm) etwas länger, die formale Doppelbindung in $[\text{CpFe}(\mu\text{-NO})_2]_2$ (233 pm)⁴⁷ ist dagegen deutlich kürzer. Auch der Vergleich mit den beiden mit **5** verwandten $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-X})_2$ -Clustern führt nicht weiter. Für $\text{X} = \text{RC}\equiv\text{CR}$ ist die CO-verbrückte Fe-Fe -Bindung 252 pm lang⁴², für $\text{X}_2 = \text{RN/RNO}$ 255 pm⁴¹, wobei in letzterem Fall die unverbrückten Fe-Fe -Bindungen noch kürzer sind (bis 248 pm). In diesen beiden Fe_4 -Clustern ist zudem die Elektronenzählung nicht eindeutig, wodurch beide auch als gesättigt klassifiziert werden können. Die leichte Reaktion der Cluster **5** mit CO und ihre magnetischen Anisotropieeffekte (s. o.) belegen jedoch ihre aus der Elektronenzählung abzuleitende Ungesättigtheit. Ob diese Ungesättigtheit in einer Fe-Fe -Bindung lokalisiert oder über den Cluster delokalisiert ist, muß mit weiteren Experimenten geklärt werden.

Synthese und Struktur der hier beschriebenen Komplexe bedeuten einen Schritt auf dem Weg zu einer Systematik in der Clusterforschung. Weitere Anwendungen der geschilderten Auf- und Abbauprinzipien sind in Arbeit. Die Ausnutzung der Ungesättigtheit von **5a** – **d** hat bereits zu ersten Ergebnissen geführt²³⁾.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Deutschen Akademischen Austauschdienst* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für die Massenspektren. Das *Rechenzentrum der Universität Freiburg* machte die Strukturrechnungen möglich. Den Kollegen im hiesigen *Institut für Organische Chemie* danken wir für einige Hochfeld-NMR-Messungen.

Experimenteller Teil

Die experimentellen Techniken waren wie beschrieben⁴⁸⁾. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180 °C i. Hochvak. getrocknet. Die Strukturbestimmungen erfolgten mit Hilfe eines Nonius CAD 4-Diffraktometers.

Im folgenden werden jeweils die besten Darstellungs- bzw. Umwandlungsbedingungen beschrieben. Die Benennung aller neuen Komplexe enthält Tab. 7, ihre Charakterisierung Tab. 8.

Tab. 7. Benennung der neuen Komplexe 1 – 6

1b	Bis(μ - <i>tert</i> -butylphosphido)-bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe</i> – <i>Fe</i>)
1d	Bis(μ - <i>p</i> -tolylphosphido)-bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe</i> – <i>Fe</i>)
2a	$\mu_{\text{Fe, Fe}}$ -(Methylphosphido)- μ_3 -(methylphosphiniden)-(tricarbonylcobalt)bis(tricarbonyleisen)(2 <i>Co</i> – <i>Fe</i>)
2c	$\mu_{\text{Fe, Fe}}$ -(Phenylphosphido)- μ_3 -(phenylphosphiniden)-(tricarbonylcobalt)bis(tricarbonyleisen)(2 <i>Co</i> – <i>Fe</i>)
3a	<i>cyclo</i> -[μ -Carbonyl-bis(dicarbonylcobalt)]-bis(μ_4 -methylphosphiniden)-bis(tricarbonyleisen)(<i>Co</i> – <i>Co</i> , 2 <i>Co</i> – <i>Fe</i> , <i>Fe</i> – <i>Fe</i>)
3c	<i>cyclo</i> -[μ -Carbonyl-bis(dicarbonylcobalt)]-bis(μ_4 -phenylphosphiniden)-bis(tricarbonyleisen)(<i>Co</i> – <i>Co</i> , 2 <i>Co</i> – <i>Fe</i> , <i>Fe</i> – <i>Fe</i>)
4	Bis(μ_3 - <i>R</i> -phosphiniden)-tris(tricarbonyleisen)(2 <i>Fe</i> – <i>Fe</i>), a : <i>R</i> = Methyl, b : <i>R</i> = <i>tert</i> -Butyl, d : <i>R</i> = <i>p</i> -Tolyl
5	<i>cyclo</i> -[μ -Carbonyl-bis(dicarbonyleisen)]-bis(μ_4 - <i>R</i> -phosphiniden)-bis(tricarbonyleisen)(4 <i>Fe</i> – <i>Fe</i>), a : <i>R</i> = Methyl, b : <i>R</i> = <i>tert</i> -Butyl, c : <i>R</i> = Phenyl, d : <i>R</i> = <i>p</i> -Tolyl
6	Bis(μ_4 - <i>R</i> -phosphiniden)- <i>cyclo</i> -tetrakis(tricarbonyleisen)(4 <i>Fe</i> – <i>Fe</i>), a : <i>R</i> = Methyl, b : = <i>tert</i> -Butyl, c : <i>R</i> = Phenyl, d : <i>R</i> = <i>p</i> -Tolyl

1b: 1.1 g (3.1 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 0.28 g (3.1 mmol) *t*-BuPH₂ in 10 ml Benzol wurden unter Lichtausschluß 1 d gerührt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingeengt, in 50 ml Hexan aufgenommen, filtriert und wieder zur Trockne eingeengt. Der Rückstand von praktisch reinem $(\text{CO})_4\text{FePH}_2$ -*t*-Bu wurde in 50 ml Toluol 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen zur Trockne wurde in 20 ml *n*-Hexan aufgeschlämmt und dann filtriert, wobei 0.51 g (72 %) **1b** hinterblieben.

1d: Wie **1b** aus 9.48 g (26.0 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und 3.00 g (24.2 mmol) *p*-TolPH₂ in 80 ml Benzol bzw. 80 ml Hexan bzw. 50 ml Toluol. Ausb. 3.03 g (51 %).

1c¹⁸⁾ entstand bei gleichen Ansatzgrößen wie **1d** in Ausb. um 50 %.

1a¹⁷⁾ entstand bei gleichen Ansatzgrößen wie **1b** in Ausb. um 25 % mit vergleichbaren Mengen an **4a**, von dem es durch Chromatographie mit Hexan getrennt werden konnte, was jedoch zur Darstellung von **5a** (s. u.) nicht nötig war.

2a und **3a**: 0.24 g (0.64 mmol) **1a** und 0.50 g (1.46 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml *n*-Hexan wurden bei Raumtemp. unter Lichtausschluß 14 d stengelassen, wobei ein Teil des gebildeten **3a** auskristallisierte. Dies wurde durch Filtration abgetrennt und die Lösung über eine 2.5 × 60-cm-Säule mit Hexan chromatographiert:

1. Fraktion (gelb): überschüssiges $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.
2. Fraktion (orange): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus *n*-Hexan bei -30°C erbrachten 30 mg (9%) **2a**.
3. Fraktion (dunkelorange): Gemisch von **1a**, **2a** und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.
4. Fraktion (Benzol/Hexan 1:5, braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.
5. Fraktion (Benzol/Hexan 1:5, orangerot): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus *n*-Hexan ergab zusammen mit dem vor der Chromatographie abgetrennten Kristallisat 70 mg (17%) **3a**.

2c und **3c**: 2.41 g (4.84 mmol) **1c** und 1.66 g (4.85 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 200 ml Hexan wurden bei Raumtemp. unter Lichtausschluß so lange stehengelassen (2–3 Wochen), bis IR-spektroskopisch kein **1c** mehr zu erkennen war. Die Lösung wurde über eine $3 \times 80\text{-cm}$ -Säule chromatographiert, wobei das Laufmittel Hexan von der zweiten Fraktion ab langsam mit Benzol auf schließlich 10% Benzol angereichert wurde:

1. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.
2. Fraktion (rot): nach Einengen i. Vak. hinterblieben 1.58 g (51%) rohes Isomerenmischung von **2c** (Trennung s. u.).
3. Fraktion (dunkelrot): nach Einengen i. Vak. und Kristallisation aus *n*-Hexan bei -30°C fielen 0.77 g (21%) **3c** an.

Trennung von syn- und anti-2c: Kleinere Mengen von rotem *syn*- und schwarzem *anti-2c* sind unter der Lupe leicht zu trennen wegen ihres charakteristischen Farbunterschieds. Der Löslichkeitsunterschied ist gering. Durch vier Zyklen einer fraktionierenden Kristallisation nach der Dreiecksmethode aus *n*-Hexan (Auflösung bei 30°C , Kristallisation bei -5°C), unterstützt durch grobes Aussortieren der roten und schwarzen Kristalle, wurden aus den 1.58 g Rohprodukt (s. o.) 0.26 g (8%) des etwas schwerer löslichen *anti-2c* und 0.36 g (12%) des etwas leichter löslichen *syn-2c* in weitgehend angereicherter Form erhalten.

Umsetzung von anti-2c mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 44 mg (0.07 mmol) *anti-2c* und 12 mg (0.035 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 10 ml *n*-Hexan wurden bei Raumtemp. unter Lichtausschluß 5 Wochen stehengelassen. Die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte, daß langsame Zersetzung zu unlöslichen Produkten eintrat, daß das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ allmählich in $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ umgewandelt wurde, daß zuletzt in sehr geringer Intensität die Banden von **3c** auftauchten und daß **2c** wesentlich langsamer verschwand als das $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Die Reaktion mit 60 mg (0.10 mmol) *syn-2c* und 16 mg (0.05 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ verlief in gleicher Weise.

Thermische Zersetzung von 2c: Es wurden jeweils 10 mg **2c** (reine Isomere oder Gemische verschiedener Anreicherung) eingesetzt und IR-Kontrolle angewendet. Nach kurzzeitigem Erhitzen in 2 ml Petrolether ($50-70^\circ\text{C}$) auf 70°C zur vollständigen Auflösung und langsamem Abkühlen bildeten sich ein schwarzes unlösliches Pulver, einige Kristalle von **3c** (Isomeres 1, s. u.), und in Lösung verblieb ein Teil des eingesetzten **2c** zusammen mit nichtidentifizierten Zersetzungsprodukten. Wurde in Cyclohexan zum Sieden erhitzt und der Reaktionskolben mehrfach evakuiert, so trat im Verlauf eines Tages vollständige Zersetzung ein. Wurde unter CO -Atmosphäre in Cyclohexan zum Sieden erhitzt, blieb die Substanz bis auf geringe Niederschlagsbildung nach einem Tag praktisch unverändert. Wurde im geschlossenen Reaktionskolben unter Stickstoff-Atmosphäre in Cyclohexan auf 90°C erhitzt, so war nach einem Tag alles **2c** verschwunden, etwa die Hälfte der Substanz in ein schwarzes Pulver übergegangen, und in Lösung befanden sich etwas **1c** und eine Substanz mit CO -Valenzschwingungen bei 2060 m, 2030 st, 2019 st, 2012 st, 1998 st, 1979 m, 1965 m und 1952 cm^{-1} s.

Reaktion von **3c** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 0.18 g (0.24 mmol) **3c** und 0.08 g (0.24 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 10 ml Benzol wurden unter CO-Atmosphäre zunächst 1 d bei Raumtemp., dann je 1 d bei 40, 60 und 80 °C gerührt. Außer der bei höherer Temp. schnelleren Zersetzung des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurde IR-spektroskopisch keine Umsetzung beobachtet.

Tab. 8. Charakterisierung der neuen Komplexe 1–6

	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	Fe	
1b	gelb	88	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (457.9)	Ber.	36.72	4.40	24.39
				Gef.	36.79	4.35	23.91
1d	gelb	120	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{P}_2$ (495.0)	Ber.	45.67	3.07	22.65
				Gef.	45.63	2.76	21.95
2a	dunkel- rot	110 (Zers.)	$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{CoFe}_2\text{O}_9\text{P}_2$ (515.8)	Ber.	25.61	1.37	21.66
				Gef.	26.27	1.15	20.82
<i>syn-2c</i>	rot	108	$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CoFe}_2\text{O}_9\text{P}_2$ (639.9)	Ber.	39.42	1.73	17.46
				Gef.	39.46	1.50	17.27
<i>anti-2c</i>	schwarz	109	$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CoFe}_2\text{O}_9\text{P}_2$ (639.9)	Ber.	39.42	1.73	17.46
				Gef.	39.35	1.41	17.25
3a	schwarz	130 (Zers.)	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}\text{P}_2$ (629.7)	Ber.	24.80	0.96	17.74
				Gef.	24.80	0.93	17.87
3c	schwarz	134 (Zers.)	$\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{O}_{11}\text{P}_2$ (753.8)	Ber.	36.65	1.34	14.82
				Gef.	36.62	1.56	14.02
4a	orange	100 (Zers.)	$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$ (511.7)	Ber.	25.82	1.18	32.75
				Gef.	25.77	0.92	32.98
4b	rot	80	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$ (595.8)	Ber.	34.27	3.05	28.12
				Gef.	34.23	2.91	27.85
4d	orange- rot	150 (Zers.)	$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$ (663.8)	Ber.	41.61	2.12	25.24
				Gef.	41.47	1.96	25.07
5a	schwarz	150 (Zers.)	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Fe}_4\text{O}_{11}\text{P}_2$ (623.5)	Ber.	25.04	0.97	35.83
				Gef.	25.00	0.61	34.99
5b	schwarz	102 (Zers.)	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Fe}_4\text{O}_{11}\text{P}_2$ (707.7)	Ber.	32.24	2.56	31.48
				Gef.	32.71	2.29	31.00
5c	schwarz	214 (Zers.)	$\text{C}_{23}\text{H}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_{11}\text{P}_2$ (747.7)	Ber.	36.93	1.35	29.87
				Gef.	37.12	1.51	29.65
5d	schwarz	222	$\text{C}_{25}\text{H}_{14}\text{Fe}_4\text{O}_{11}\text{P}_2$ (775.7)	Ber.	38.71	1.82	28.80
				Gef.	38.81	1.77	28.95
6a	rot	140 (Zers.)	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$ (651.5)	Ber.	25.81	0.93	34.29
				Gef.	25.39	0.71	33.48
6b	rot	98 (Zers.)	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$ (735.7)	Ber.	32.65	2.47	30.36
				Gef.	32.54	2.33	29.56
6c	rot	90	$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$ (775.7)	Ber.	37.16	1.29	28.79
				Gef.	36.88	1.68	28.83
6d	rot	115 (Zers.)	$\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{Fe}_4\text{O}_{12}\text{P}_2$ (803.7)	Ber.	38.85	1.76	27.79
				Gef.	38.07	1.41	27.93

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Komplexe **1** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$: Das eingesetzte **1** mußte nicht frei von Verunreinigungen durch **4** sein. Je 1–2 mmol **1** wurden mit der etwa dreifachen molaren Menge $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wie folgt umgesetzt: **1** und ein Drittel der erforderlichen Menge $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wurden aufgelöst, der Reaktionskolben mit einem 250-ml-Kolben verbunden und evakuiert. Dann wurde bei einer Ölbadtemp. von 105 °C (Toluol) bzw. 130 °C (Xylol) 12 h gerührt. Dann wurde das zweite Drittel $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zugegeben, erneut evakuiert und 12 h in der Hitze ge-

rührt. Mit dem letzten Drittel an $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wurde genau so verfahren. Es wurde darauf geachtet, daß stets $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in Lösung vorhanden war und die gesamte Reaktionszeit so bemessen, daß der Komplex **1** und das $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ nahezu vollständig verbraucht wurden. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in möglichst wenig Benzol aufgenommen und diese Lösung mit soviel Kieselgel versetzt, bis alles adsorbiert war. Das beladene Kieselgel wurde zu einer 20 cm hoch mit Kieselgel gefüllten 2-cm-Säule gegeben und dann mit *n*-Hexan chromatographiert. In der ersten Fraktion, die je nach Zusammensetzung gelb, braun oder grün gefärbt war, befanden sich die Cluster **4** (außer bei der Umsetzung von **1b**) und ggf. restliches **1** und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Die Trennung dieser drei Substanzen durch Kristallisation war schwierig, so daß die Reindarstellung der Cluster **4** die weitgehende Abwesenheit von **1** und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ voraussetzte. **4a**, **c** und **d** fielen nach Einengen dieser Lösungen und Umkristallisieren aus *n*-Hexan bei -30°C an. Die zweite, braune Fraktion der Chromatographie wurde mit Benzol eluiert. Einengen zur Trockne und Kristallisation aus Benzol/Hexan (1:5) lieferten die Cluster **5**.

4a und **5a**: Aus 0.70 g (1.87 mmol) **1a** und 3.0 g (5.9 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 80 ml Toluol. Ausb. 0.10 g (9%) **4a** und 0.02 g (2%) **5a**.

5b: Aus 0.51 g (1.11 mmol) **1b** und 1.46 g (2.90 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 30 ml Xylol. Ausb. 0.05 g (6%) **5b**.

4c und **5c**: Aus 0.48 g (0.96 mmol) **1c** und 1.38 g (2.75 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 50 ml Toluol. Ausb. 0.07 g (11%) **4c** und 0.09 g (12%) **5c**.

4d und **5d**: Aus 0.35 g (0.71 mmol) **1d** und 1.00 g (1.98 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 20 ml Xylol. Ausb. 0.08 g (17%) **4d** und 0.08 g (14%) **5d**.

Umwandlungen 4 → **5**: 0.90 g (1.76 mmol) **4a** und 3.0 g (5.9 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 80 ml Toluol wurden, wie oben für die Reaktion der Komplexe **1** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ beschrieben, umgesetzt und zur Chromatographie gebracht. Elution mit Benzol/Hexan (1:10) lieferte in der ersten Fraktion 0.50 g **4a** zurück. Aus der zweiten Fraktion hinterblieben nach Einengen auf 5 ml, Zugabe von 1 ml Hexan und Kühlen auf -30°C 0.02 g (4%, bezogen auf umgesetztes **4a**) **5a**.

In gleicher Weise wurden 0.20 g (0.31 mmol) **4c** und 0.50 g (0.99 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 15 ml Toluol umgesetzt und dann aufgearbeitet, wobei 0.04 g **4c** zurückgewonnen und 0.04 g (21%, bezogen auf umgesetztes **4c**) **5c** erhalten wurden.

Abbaureaktionen 5 → **4**: 0.15 g (0.20 mmol) **5c** wurden in 20 ml Cyclohexan 1 h zum Sieden erhitzt, wobei ein schwarzer unlöslicher Niederschlag und eine gelbe Lösung entstanden. Nach Filtration wurde zur Trockne eingengt. Umkristallisation des Rückstands aus *n*-Hexan ergab 0.06 g (47%) **4c**.

In gleicher Weise erhielt man aus 0.05 g (0.07 mmol) **5b** in 20 ml Cyclohexan 0.02 g (48%) **4b**.

CO-Additionen 5 → **6**: Je 0.03–0.07 mmol des Clusters **5** wurden in 15 ml Benzol gelöst. Der Reaktionskolben (100 ml) wurde mit CO gefüllt und die Lösung gerührt. Im Verlauf einiger Stunden färbte sich die anfangs dunkle Lösung rot. Sie wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand aus möglichst wenig Benzol/*n*-Hexan bei -30°C kristallisiert.

6a: Aus 20 mg (0.032 mmol) **5a**. Der größte Teil von **6a** fiel bereits während der Reaktion aus. Ausb. insgesamt 20 mg (96%).

6b: Aus 20 mg (0.028 mmol) **5b**. Ausb. 20 mg (96%).

6c: Aus 30 mg (0.040 mmol) **5c**. Ausb. 25 mg (80%).

6d: Aus 60 mg (0.077 mmol) **5d**. Ausb. 55 mg (89%).

CO-Eliminierungen 6 → **5**: Je 20 mg der Cluster **6a–d** wurden in einem 250-ml-Kolben in Cyclohexan gelöst. Der Kolben wurde evakuiert und 2 d bei Raumtemp. stengelassen, wobei die anfangs roten Lösungen wieder dunkel wurden. Nach Einengen der klaren Lösungen zur Trockne zeigten IR-Spektren, daß sich die Cluster **5** in reiner Form und quantitativ zurückgebildet hatten.

Im festen Zustand zeigten die Cluster 6 i. Vak. nach mehreren Stunden keine CO-Abspaltung durch Dunkelfärbung an.

Kristallstrukturanalysen*)

anti-2c: Ein Kristall der Größe $0.27 \times 0.22 \times 0.52$ mm wurde aus *n*-Hexan bei -30°C erhalten; Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$, $a = 1166.6$ (6), $b = 1239.7$ (7), $c = 1740.4$ (19) pm, $\beta = 104.50$ (7)°, $V = 2.437$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 1.74$, $d_{\text{gef.}} = 1.70$ g·cm⁻³, $\mu = 20.8$ cm⁻¹). Zur Strukturlösung (nach Absorptionskorrektur mit Patterson- und Fourier-Methoden) dienten 2408 Reflexe mit $I \geq 3\sigma$ (J). R (Einheitswichtung, alle Atome anisotrop) = 0.088. Restelektronendichten zwischen $+1.7$ und -2.1×10^{-6} e·pm⁻³. Bezüglich der Platzierung der Metallatome und des (P)-H-Atoms siehe Text. Atomparameter siehe Tab. 9.

Tab. 9. Atomparameter von Fe₂Co(CO)₉-(μ₂-PPh)(μ₃-PPh) (*anti-2c*)

Atom	X	Y	Z
Fe1	0.9194(2)	0.4847(1)	0.3150(1)
Fe2	0.6351(2)	0.5741(1)	0.2267(1)
Co1	0.7144(2)	0.3713(1)	0.2712(1)
P1	0.7453(3)	0.5167(2)	0.3391(2)
P2	0.8196(3)	0.5738(3)	0.2054(2)
C11	0.6347(11)	0.3152(10)	0.3350(8)
O11	0.5903(11)	0.2759(10)	0.3767(7)
C12	0.6215(16)	0.3501(13)	0.1747(11)
O12	0.5620(16)	0.3228(11)	0.1160(7)
C13	0.8242(13)	0.2739(11)	0.2737(9)
O13	0.8846(11)	0.2022(9)	0.2751(9)
C21	0.4981(12)	0.5560(11)	0.2525(9)
O21	0.4066(9)	0.5506(9)	0.2659(8)
C22	0.5672(13)	0.5780(10)	0.1191(9)
O22	0.5261(12)	0.5838(9)	0.0566(6)
C23	0.6469(12)	0.7123(9)	0.2446(8)
O23	0.6569(10)	0.8024(7)	0.2605(7)
C31	0.9746(12)	0.4047(11)	0.4035(10)
O31	1.0137(11)	0.3598(9)	0.4599(7)
C32	1.0234(13)	0.4315(11)	0.2638(9)
O32	1.0913(11)	0.4024(11)	0.2332(7)
C33	0.9907(12)	0.6074(10)	0.3533(9)
O33	1.0254(11)	0.6869(9)	0.3768(7)
C41	0.7134(11)	0.5383(9)	0.4345(6)
C42	0.6464(13)	0.6297(9)	0.4437(8)
C43	0.6180(16)	0.6434(13)	0.5161(10)
C44	0.6506(16)	0.5705(14)	0.5762(10)
C45	0.7148(14)	0.4797(13)	0.5666(9)
C46	0.7472(11)	0.4617(11)	0.4966(8)
C51	0.8294(11)	0.5358(11)	0.1053(7)
C52	0.8316(15)	0.4280(12)	0.0819(9)
C53	0.8387(17)	0.4029(15)	0.047(11)
C54	0.8348(18)	0.4885(20)	-0.0476(11)
C55	0.8281(19)	0.5932(18)	-0.0259(10)
C56	0.8317(16)	0.6193(13)	0.0528(10)

Tab. 10. Atomparameter von (C₆H₅P)₂Fe₂Co₂(CO)₁₁ (3c, Isomeres 1)

Atom	X	Y	Z
Fe1	0.2906(1)	0.1817(1)	0.6208(1)
Fe2	0.4564(1)	0.1883(1)	0.4398(1)
Co1	0.1739(1)	0.3346(1)	0.5278(1)
Co2	0.3234(1)	0.3423(1)	0.3579(1)
P1	0.2143(2)	0.2253(1)	0.3856(2)
P2	0.4174(2)	0.2886(1)	0.5935(2)
C11	0.1532(15)	0.2203(8)	0.6951(14)
O11	0.0690(13)	0.2321(6)	0.7564(13)
C12	0.4235(13)	0.1499(8)	0.7925(13)
O12	0.5022(12)	0.1250(8)	0.9071(11)
C13	0.2284(15)	0.0787(7)	0.5725(13)
O13	0.1888(13)	0.0131(6)	0.5419(12)
C21	0.5135(14)	0.2289(8)	0.3022(14)
O21	0.5616(14)	0.2441(6)	0.2094(13)
C22	0.6366(13)	0.1586(7)	0.5671(14)
O22	0.7522(10)	0.1398(6)	0.6455(12)
C23	0.4200(13)	0.0869(7)	0.3595(13)
O23	0.3988(11)	0.0231(5)	0.3034(12)
C31	0.1955(13)	0.4099(7)	0.6756(13)
O31	0.2034(11)	0.4598(6)	0.7639(11)
C32	-0.0229(12)	0.3387(7)	0.4544(13)
O32	-0.1499(9)	0.3447(6)	0.4132(12)
C41	0.4673(12)	0.4126(6)	0.3751(12)
O41	0.5530(9)	0.4569(5)	0.3756(10)
C42	0.2433(14)	0.3483(7)	0.1612(12)
O42	0.1966(13)	0.3582(7)	0.0380(10)
C51	0.1875(13)	0.4241(7)	0.3934(13)
O51	0.1310(11)	0.4919(6)	0.3612(13)
C61	0.0713(11)	0.1764(6)	0.2402(11)
C62	0.0913(14)	0.1609(8)	0.1062(13)
C63	-0.0128(16)	0.1211(9)	-0.0049(15)
C64	-0.1370(16)	0.0969(9)	0.0251(16)
C65	-0.1567(16)	0.1107(9)	0.1596(18)
C66	-0.0499(12)	0.1530(8)	0.2711(14)
C71	0.5614(11)	0.3319(6)	0.7453(10)
C72	0.5390(14)	0.3451(8)	0.8785(13)
C73	0.6521(16)	0.3764(9)	0.9963(14)
C74	0.7851(16)	0.3905(9)	0.9799(14)
C75	0.8069(15)	0.3741(8)	0.8453(15)
C76	0.6939(12)	0.3448(7)	0.7275(12)

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50196, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3c (Isomeres 1): Ein Kristall der Größe $0.21 \times 0.19 \times 0.44$ mm wurde erhalten durch langsames Abkühlen eines Zersetzungsgemisches von *anti*-**2c** aus Petrolether ($50 - 70^\circ\text{C}$) von 70°C auf Raumtemp.; Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$, $a = 962.7$ (1), $b = 1567.8$ (3), $c = 960.2$ (2) pm, $\alpha = 91.04$ (1), $\beta = 109.05$ (1), $\gamma = 84.83$ (1)°, $V = 1.364$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 1.84$, $d_{\text{gef.}} = 1.82$ g·cm⁻³). Zur Strukturlösung mit Direktmethoden dienten 3190 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$. R (Einheitswichtung, alle Atome anisotrop) = 0.059. Restelektronendichten zwischen $+0.7$ und -1.2×10^{-6} e·pm⁻³. Atomparameter siehe Tab. 10.

3c (Isomeres 2): Ein Kristall der Größe $0.17 \times 0.18 \times 0.38$ mm wurde aus *n*-Hexan bei -30°C erhalten; Raumgruppe $Pna2_1$ ($Z = 4$, $a = 2158.7$ (4), $b = 925.7$ (1), $c = 1328.7$ (2) pm, $V = 2.6551$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 1.88$, $d_{\text{gef.}} = 1.83$ g·cm⁻³). Zur Strukturlösung mit Direktmethoden dienten 1581 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$. R (Einheitswichtung, Phenyl-C-Atome isotrop, alle anderen Atome anisotrop) = 0.053. Restelektronendichten zwischen $+0.7$ und -1.1×10^{-6} e·pm⁻³. Atomparameter siehe Tab. 11.

Tab. 11. Atomparameter von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_2\text{Fe}_2\text{CO}_2(\text{CO})_{11}$ (**3c**, Isomeres 2)

Atom	X	Y	Z
Fe1	0.1337(1)	0.7619(2)	0.4460(0)
Fe2	0.1205(1)	0.5115(3)	0.5487(2)
Co1	0.1399(1)	0.6068(2)	0.2779(2)
Co2	0.1279(1)	0.3737(2)	0.3731(2)
P1	0.0711(2)	0.5744(6)	0.4079(4)
P2	0.1897(2)	0.5586(5)	0.4263(4)
C11	0.1430(12)	0.8806(25)	0.3410(16)
O11	0.1469(9)	0.9687(16)	0.2824(14)
C12	0.1928(10)	0.8430(23)	0.5217(19)
O12	0.2294(8)	0.8992(19)	0.5726(15)
C13	0.0696(9)	0.8549(23)	0.5063(19)
O13	0.0297(7)	0.9121(22)	0.5447(17)
C21	0.1136(10)	0.3261(23)	0.5717(17)
O21	0.1051(10)	0.2056(20)	0.5979(13)
C22	0.1765(8)	0.5552(33)	0.6464(17)
O22	0.2098(8)	0.5764(25)	0.7099(13)
C23	0.0541(10)	0.5634(27)	0.6219(16)
O23	0.0117(8)	0.5965(21)	0.6695(14)
C31	0.2105(10)	0.6628(24)	0.2146(17)
O31	0.2500(9)	0.7089(22)	0.1755(16)
C32	0.0809(8)	0.6783(23)	0.1924(16)
O32	0.0486(8)	0.7287(21)	0.1396(14)
C41	0.1907(9)	0.2370(23)	0.3954(17)
O41	0.2270(7)	0.1582(17)	0.4102(15)
C42	0.0618(10)	0.2501(24)	0.3499(18)
O42	0.0249(7)	0.1744(19)	0.3322(13)
C51	0.1401(10)	0.4111(25)	0.2310(15)
O51	0.1450(9)	0.3439(20)	0.1578(14)
C61	-0.0111(8)	0.5823(21)	0.3960(15)
C62	-0.0405(9)	0.6958(25)	0.3481(17)
C63	-0.1035(10)	0.7023(26)	0.3412(18)
C64	-0.1401(10)	0.5897(26)	0.3874(19)
C65	-0.1104(10)	0.4757(25)	0.4291(19)
C66	-0.0476(8)	0.4685(22)	0.4369(16)
C71	0.2725(8)	0.5289(19)	0.4300(15)
C72	0.2994(10)	0.4527(25)	0.3509(17)
C73	0.3624(10)	0.4158(25)	0.3550(19)
C74	0.3977(11)	0.4517(28)	0.4449(20)
C75	0.3703(10)	0.5319(25)	0.5204(18)
C76	0.3074(9)	0.5727(22)	0.5144(15)

Tab. 12. Atomparameter von $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-P-P-Tol})_2$ (**5d**)

Atom	X	Y	Z
Fe1	0.6129(1)	0.4726(1)	0.5314(1)
Fe2	0.7675(1)	0.6407(1)	0.5286(1)
P	0.5762(2)	0.6556(2)	0.5531(1)
C11	0.5050(10)	0.4248(9)	0.5841(5)
O11	0.4347(8)	0.3932(8)	0.6157(4)
C12	0.6133(10)	0.3434(9)	0.4857(5)
O12	0.6121(9)	0.2624(7)	0.4576(4)
C13	0.7335(9)	0.4379(8)	0.5797(5)
O13	0.7988(6)	0.4024(6)	0.6124(4)
C21	0.8262(9)	0.6653(8)	0.6041(5)
O21	0.8673(8)	0.6820(7)	0.6495(4)
C22	0.9023(9)	0.5917(9)	0.5032(5)
O22	0.9904(7)	0.5646(8)	0.4881(4)
C23	0.7937(9)	0.7937(9)	0.5000
O23	0.8640(7)	0.8640(7)	0.5000
C31	0.5215(5)	0.7057(5)	0.6257(2)
C32	0.5591(5)	0.6558(5)	0.6809(2)
C33	0.5188(5)	0.6953(5)	0.7379(2)
C34	0.4409(5)	0.7848(5)	0.7398(2)
C35	0.4033(5)	0.8347(5)	0.6847(2)
C36	0.4436(5)	0.7952(5)	0.6276(2)
H1	0.6194(5)	0.5865(5)	0.6794(2)
H2	0.5479(5)	0.6566(5)	0.7806(2)
H3	0.3430(5)	0.9040(5)	0.6862(2)
H4	0.4145(5)	0.8339(5)	0.5849(2)
C37	0.3953(14)	0.8230(13)	0.8038(5)

5d: Ein Kristall der Größe $0.12 \times 0.11 \times 0.31$ mm wurde aus *n*-Hexan bei -30°C erhalten; Raumgruppe $P4_212$ ($Z = 4$, $a = 11.752$ (2), $c = 21.504$ (4) pm, $V = 2.9698$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 1.74$, $d_{\text{gef.}} = 1.73$ g·cm⁻³). Zur Strukturlösung mit Patterson- und Fourier-Methoden dienten 1107

Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$. R (Einheitswichtung, C_6H_4 -Einheiten isotrop als starre Körper mit $C-C = 139.5$ und $C-H = 108$ pm, alle anderen Atome anisotrop) = 0.038. Restelektronendichten zwischen $+0.7$ und $-0.5 \times 10^{-6} e \cdot pm^{-3}$. Atomparameter siehe Tab. 12.

- 1) Vgl. H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).
- 2) G. Huttner, J. Schneider, H. D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl und L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.* **91**, 82 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 76 (1979).
- 3) F. Richter und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115**, 3224, 3243 (1982).
- 4) Vgl. H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **87**, 363 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 322 (1975).
- 5) Vgl. A. Müller und E. Diemann, in *Transition Metal Chemistry*, S. 221, Hrsg. A. Müller und E. Diemann, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- 6) J. F. Harrod und A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1133 (1965).
- 7) K. Natarajan, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **221**, 301 (1981).
- 8) F. Iwasaki, M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor und P. J. Wheatley, *J. Organomet. Chem.* **213**, 185 (1981).
- 9) J. S. Field, R. J. Haines und D. N. Smit, *J. Organomet. Chem.* **224**, C49 (1982).
- 10) J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.* **115**, 989 (1982).
- 11) G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **191**, 161 (1980).
- 12) F. Richter, H. Beurich und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **166**, C5 (1979).
- 13) E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **213**, 1 (1981).
- 14) H. Vahrenkamp und E. J. Wucherer, *Angew. Chem.* **93**, 715 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 680 (1981).
- 15) H. Vahrenkamp und D. Wolters, *J. Organomet. Chem.* **224**, C17 (1982).
- 16) Vgl. B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **14**, 3103 (1975).
- 17) P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **11**, 1609 (1972).
- 18) R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton und O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **222**, 263 (1981).
- 19) J. R. Huntsman und L. F. Dahl, zitiert bei W. Clegg, *Inorg. Chem.* **15**, 1609 (1976).
- 20) H. Vahrenkamp und D. Wolters, unveröffentlicht; vgl. S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor und B. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1**, 373 (1964).
- 21) T. Madach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 2675 (1980).
- 22) B. F. G. Johnson und J. Lewis, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **24**, 225 (1981).
- 23) Vgl. H. Vahrenkamp und D. Wolters, *Organometallics* **1**, 874 (1982).
- 24) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1 (1976).
- 25) R. C. Ryan, C. U. Pittman, J. P. O'Connor und L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **193**, 247 (1980).
- 26) K. Natarajan, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **209**, 85 (1981).
- 27) M. Müller und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 28) J. R. Huntsman und L. F. Dahl, unveröffentlicht; exzerpiert in R. C. Ryan und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6905 (1975), und in M. Jacob und E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **131**, 263 (1977).
- 29) H. Beurich, T. Madach, F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **91**, 751 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 690 (1979).
- 30) D. A. Young, *Inorg. Chem.* **20**, 2049 (1981).
- 31) J. C. Burt und G. Schmid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1385.
- 32) A. J. Carty, S. A. MacLaughlin und N. J. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **204**, C27 (1981).
- 33) H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **105**, 1486 (1972); **106**, 2570 (1973).
- 34) Vgl. C. E. Housecroft und T. P. Fehlner, *Inorg. Chem.* **21**, 1739 (1982).
- 35) Vgl. H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **107**, 3867 (1974).
- 36) R. Colton und M. J. McCormick, *Coord. Chem. Rev.* **31**, 1 (1980).
- 37) P. Chini und B. T. Heaton, *Top. Curr. Chem.* **71**, 1 (1977).
- 38) W. L. Gladfelder und G. L. Goeffroy, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 207 (1980).
- 39) V. G. Albano, P. L. Bellon, P. Chini und V. Scatturin, *J. Organomet. Chem.* **16**, 461 (1969).
- 40) E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 537 (1978).
- 41) G. Gervasio, R. Rossetti und P. L. Stanghellini, *J. Chem. Res.* **1979**, (S) 334, (M) 3943.

- 42) *E. Sappa, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini*, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 419.
- 43) *I. Bernal, J. D. Korp, G. M. Reisner und W. A. Herrmann*, *J. Organomet. Chem.* **139**, 321 (1977).
- 44) *D. L. Stevenson, C. H. Wei und L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6027 (1971).
- 45) *F. A. Cotton*, *Prog. Inorg. Chem.* **21**, 1 (1976).
- 46) *R. F. Bryan, P. T. Greene, M. J. Newlands und D. S. Field*, *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 3068.
- 47) *J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day und S. D. A. Iske*, *J. Organomet. Chem.* **64**, C16 (1974).
- 48) *R. Müller und H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).

[219/82]