

Cluster-Konstruktion: Schrittweiser Aufbau von μ_3 -RP-Trimetall-Clustern über P – Hal-Verbindungen

Manfred Müller und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 3. November 1982

Ausgehend von MePCl_2 sind die Eisenkomplexe $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{PMe}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**), $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{PMe}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ (**2**), $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{PMe}(\text{NMe}_2)\text{H}$ (**3**) und $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{PMe}(\text{H})\text{Cl}$ (**4**) zugänglich. Von diesen liefern die PCl -Verbindungen **2** und **4** mit Carbonylmetallaten die Metall-Metall-verknüpften funktionellen Zweikernkomplexe $(\mu\text{-PMeNMe}_2)\text{FeCo}(\text{CO})_7$ (**5**), $(\mu\text{-PMeH})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ (**6a**), $(\mu\text{-PMeH})\text{FeMn}(\text{CO})_8$ (**7**) und $(\mu\text{-PMeH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{NO}$ (**8**). In den Zweikernkomplexen $(\mu\text{-PRH})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ (**6**, $\text{R} = \text{Me}$, $t\text{Bu}$) tritt mit CCl_4 oder CBr_4 H/Hal-Austausch zu $(\mu\text{-PRHal})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ (**9**, $\text{Hal} = \text{Cl}$; **10**, $\text{Hal} = \text{Br}$) ein. Anschließende Umsetzung mit Carbonylmetallaten liefert die Dreikernkomplexe $\text{FeCo}(\text{CO})_7 - (\mu\text{-PR}) - \text{M}'$ (**11**, $\text{M}' = \text{Mn}(\text{CO})_5$; **12**, $\text{M}' = \text{FeCp}(\text{CO})_2$) und/oder die Hetero-Cluster $(\mu_3\text{-RP})\text{FeCo}(\text{CO})_6\text{M}$ (**13**, $\text{M} = \text{Mn}(\text{CO})_4$; **14**, $\text{M} = \text{FeCp}(\text{CO})$; **15**, $\text{M} = \text{CrCp}(\text{CO})_2$; **16**, $\text{M} = \text{WCp}(\text{CO})_2$). Von den Clustern **13b** und **14b** wurden Kristallstrukturbestimmungen durchgeführt.

Cluster Construction: Stepwise Formation of μ_3 -RP Trimetal Clusters via P – Hal Compounds

Starting from MePCl_2 the iron complexes $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{PMe}(\text{NMe}_2)_2$ (**1**), $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{PMe}(\text{NMe}_2)\text{Cl}$ (**2**), $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{PMe}(\text{NMe}_2)\text{H}$ (**3**), and $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{PMe}(\text{H})\text{Cl}$ (**4**) are accessible. Of these the PCl compounds **2** and **4** with carbonyl metalates yield the metal-metal bonded functional dinuclear complexes $(\mu\text{-PMeNMe}_2)\text{FeCo}(\text{CO})_7$ (**5**), $(\mu\text{-PMeH})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ (**6a**), $(\mu\text{-PMeH})\text{FeMn}(\text{CO})_8$ (**7**), and $(\mu\text{-PMeH})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{NO}$ (**8**). In the dinuclear complexes $(\mu\text{-PRH})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ (**6**, $\text{R} = \text{Me}$, $t\text{Bu}$) CCl_4 or CBr_4 effect H/Hal exchange with formation of $(\mu\text{-PRHal})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ (**9**, $\text{Hal} = \text{Cl}$; **10**, $\text{Hal} = \text{Br}$). Subsequent reaction with carbonyl metalates leads to the trinuclear complexes $\text{FeCo}(\text{CO})_7 - (\mu\text{-PR}) - \text{M}'$ (**11**, $\text{M}' = \text{Mn}(\text{CO})_5$; **12**, $\text{M}' = \text{FeCp}(\text{CO})_2$) and/or to the mixed metal clusters $(\mu_3\text{-RP})\text{FeCo}(\text{CO})_6\text{M}$ (**13**, $\text{M} = \text{Mn}(\text{CO})_4$; **14**, $\text{M} = \text{FeCp}(\text{CO})$; **15**, $\text{M} = \text{CrCp}(\text{CO})_2$; **16**, $\text{M} = \text{WCp}(\text{CO})_2$). Crystal structure determinations were undertaken for the clusters **13b** and **14b**.

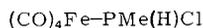
Die neuartigen Struktur- und Reaktivitäts-Möglichkeiten von Hetero-Clustern¹⁾, insbesondere die Hoffnung auf ungewöhnliche Katalyse-Phänomene, haben die Chemie dieser Verbindungsklasse in jüngster Zeit stark stimuliert. Die Zahl gezielter Synthesen von Hetero-Clustern ist aber immer noch recht gering, und der empirische Umgang mit Cluster-Fragmenten dominiert^{2,3)}.

Zur schrittweisen Zusammenfügung der Bausteine von Cluster-Gerüsten hat sich die Zuhilfenahme verbrückender Hauptgruppenelement-Liganden bewährt²⁾. Hier lassen sich funktionelle Substituenten einführen, die nacheinander die Anbindung verschiedener Organometall-Einheiten gestatten. Wir haben gezeigt⁴⁾, daß z. B. unter Ausnutzung

der P-H-Funktionalität Aufbausequenzen bis hin zu chiralen Cluster-Gerüsten möglich sind. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir nun solche Aufbaureaktionen, die von Brückenliganden mit Phosphor-Halogen-Funktionen Gebrauch machen.

Funktionelle Einkernkomplexe

Ausgangspunkt der Aufbausequenzen war das einfachste Organodihalogenphosphan MePCl_2 . Es läßt sich als trifunktionell bezeichnen, denn sein freies Elektronenpaar und die beiden P-Cl-Funktionen bieten drei Möglichkeiten zur Knüpfung von Phosphor-Metall-Bindungen. Es ist dementsprechend der Vorläufer des Methylphosphiniden (μ_3 -MeP)-Liganden. Da mit seiner Hilfe eisenhaltige Cluster aufgebaut werden sollten, wurde zunächst die Darstellung funktioneller Komplexe des Typs $(\text{CO})_4\text{Fe-PMeXY}$ angestrebt. Zu diesem Zweck konnte nicht MePCl_2 direkt mit Eisencarbonylen umgesetzt werden, da Organodihalogenphosphane hierbei z.T. dehalogeniert werden⁵⁾. Es wurde deshalb in $\text{MeP}(\text{NMe}_2)_2$ übergeführt. Dessen Umsetzung mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ergab dann den dank der Dimethylamino-, „Schutzgruppen“ stabilen Komplex **1**.

**1****2****3****4**

Ausgehend von **1** ließen sich beide Dimethylaminogruppen wieder in reaktivere Substituenten überführen. Mit zwei Äquivalenten etherischer HCl trat zunächst einfacher NMe_2/Cl -Austausch unter Bildung von **2** ein. Da die später durchzuführenden Reaktionen (s. u.) Phosphanliganden mit zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen verlangten, wurde ausgehend von **2** zuerst ein Cl/H-Austausch mit Hilfe von LiAlH_4 vorgenommen. Der dabei resultierende Komplex **3** fiel zwar in hoher Ausbeute an, zersetzte sich aber innerhalb weniger Stunden, so daß er nur unbefriedigend analytisch charakterisiert werden konnte. Seine sofortige Umsetzung mit zwei weiteren Äquivalenten HCl überführte ihn aber in den stabileren und eindeutig charakterisierten Komplex **4**. Auch **4** ist nicht über längere Zeit lagerfähig. Die Zersetzlichkeit von **3** und **4** korrespondiert mit der Tatsache, daß die darin enthaltenen Phosphanliganden in freier Form nicht erhältlich sind.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, i. TMS, ppm, Hz)- und IR-Daten (Cyclohexan, cm^{-1}) der Komplexe **1-4**

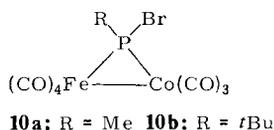
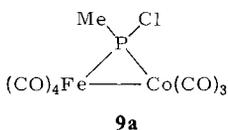
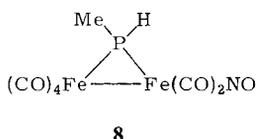
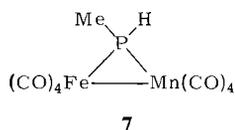
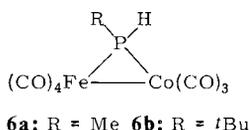
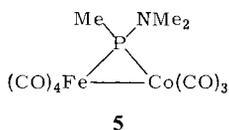
	δ/J (PMe)	δ/J (PH)	δ/J (NMe ₂)	$\nu(\text{CO})$		
1	1.36/7.6	-	2.22/10.8	2048 m	1974 m	1934 sst
2	1.70/7.3	-	2.23/16.7	2057 m	1989 m	1959 sst 1947 sst
3	1.07/9.4, 5.2	6.06/396, 5.2	2.17/12.4	2056 m	1981 m	1947 sst 1940 sst
4 ^{a)}	2.28/8.8, 5.7	7.43/395, 5.7	-	2068 m	2000 m	1969 sst 1958 sst

a) NMR-Spektrum in CS_2 .

Die spektroskopischen Daten der Komplexe **1**–**4** (Tab. 1) entsprechen ihrer Zusammensetzung. In den IR-Spektren treten die typischen CO-Banden der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit auf, deren Lage durch die Elektronegativität der Phosphorsubstituenten charakteristisch beeinflusst wird. Und in den NMR-Spektren werden alle erwarteten Kopplungsmuster (Dubletts oder Doppeldubletts für die Methylgruppen, Doppelquartetts für die PH-Einheiten) beobachtet. Aus diesem Grund kann auch die Konstitution des Komplexes **3** als gesichert gelten.

Funktionelle Zweikernkomplexe

Die Komplexe **2** und **4** enthalten je eine Chloridfunktion, die sich zur Umsetzung mit Carbonylmetallaten anbietet. Aus solchen Umsetzungen sollten phosphidoverbrückte Zweikernkomplexe resultieren, die thermisch oder photochemisch zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen veranlaßt werden können⁶⁾. Dies gelang in einigen Fällen. Die erhaltenen Zweikernkomplexe **5**–**8** haben den Vorteil, neben der Methylgruppe am Phosphor noch immer einen funktionellen Substituenten (NMe_2 oder H) zu besitzen.



Die Bildung der Metall-Metall-Bindung unter Abspaltung von CO trat spontan ein bei den Umsetzungen von **2** bzw. **4** mit $\text{KCo}(\text{CO})_4$. Hierbei entstanden **5** und **6a** in guter Ausbeute. Der Komplex **6a** ist so bequemer und in größeren Mengen zugänglich als über die alternative Reaktionssequenz, die von MePH_2 ausgeht⁴⁾. Bei der Umsetzung von **4** mit $\text{KMn}(\text{CO})_5$ entstand ein mehrkomponentiges Produktgemisch. Zur Gewinnung von **7** aus diesem Gemisch war es vorteilhaft, ohne Isolierung einer Zwischenstufe zu bestrahlen. Danach war **7** in mäßiger Ausbeute zu erhalten. Ebenfalls gering war die Ausbeute des Nitrosylkomplexes **8** aus **4** und $\text{NaFe}(\text{CO})_3\text{NO}$; seine Bildung war jedoch schnell und die Fe–Fe-Verknüpfung wiederum spontan.

Die für die Umwandlungen von **1** in **2** und **3** durchgeführten Reaktionen sollten auch auf den Zweikernkomplex **5** anwendbar sein. Bei der HCl-Reaktion von **5** entsteht jedoch ein vermutlich ionisch aufgebauter Niederschlag, der nicht ohne Zersetzung weiterverarbeitet werden konnte. Hingegen fand sich in dem von Schäfer⁷⁾ bekanntgemachten Hydrid/Halogenid Austausch mit CCl_4 ein Weg, um ausgehend von **6a** zu der gewünschten P–Cl-Verbindung **9a** zu kommen. Noch reaktiver für diese Austauschreaktion war CBr_4 , das mit **6a** bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten quantitativ zu **10a** reagierte. Auf diese Weise konnte auch der wesentlich weniger reaktive *tert*-

Butyl-substituierte Zweikernkomplex **6b**⁴⁾ in die P-Br-Verbindung **10b** übergeführt werden. Die hohen Ausbeuten und der eindeutige Verlauf (die quantitative Bildung der Beiprodukte CHCl_3 und CHBr_3 ist NMR-spektroskopisch zu erfassen) dieser Halogenierungen bestätigen ihren Wert für die Reaktionschemie von Phosphorliganden.

Die Spektren der neuen funktionellen Zweikernkomplexe **5** und **7–10** (Tab. 2) entsprechen der Erwartung. Die ¹H-NMR-Signale sind einfach und eindeutig. Die IR-Bandenmuster entsprechen denjenigen bekannter PR_2 -verbrückter Komplexe mit Fe-Co-⁸⁾, Fe-Mn-⁹⁾ und Fe-Fe-Einheiten¹⁰⁾. Der Elektronegativitätseinfluß der Halogene in **9** und **10** verschiebt die $\nu(\text{CO})$ -Banden um 10–20 cm^{-1} nach oben.

Tab. 2. ¹H-NMR (Benzol, i. TMS, ppm, Hz)- und IR-Daten (Cyclohexan, cm^{-1}) der neuen funktionellen Zweikernkomplexe

	δ/J (Me)	δ/J (H)	$\nu(\text{CO})$ bzw. $\nu(\text{NO})$			
5 ^{a)}	1.65/8.8		2080 m	2028 sst	1995 sst	1968 m
7 ^{b)}	1.93/10.5, 6.0	4.90/348, 6.0	2092 m	2040 sst	2025 m	2011 sst 2005 Sch 1988 m 1964 sst 1957 sst
8 ^{c)}	2.10/12.4, 5.8	5.87/365, 5.8	2084 m	2020 sst	2011 sst	1992 s 1982 s 1960 m 1752 st
9a	1.83/8.8	-	2095 m	2039 sst	2018 sst	1997 m 1982 m
10a	2.10/8.4	-	2097 m	2043 sst	2021 sst	1998 m 1985 m
10b	1.07/20.2	-	2096 m	2041 sst	2019 sst	2000 Sch 1982m

a) δ/J (NMe_3): 2.19/11.8, - b) NMR-Spektrum in CDCl_3 , - c) NMR-Spektrum in CS_2 .

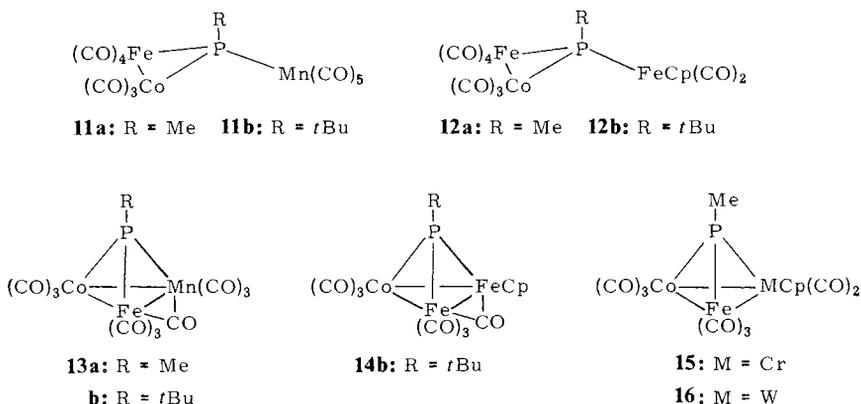
Dreikernkomplexe und Cluster

Von den funktionellen Zweikernkomplexen sind sowohl diejenigen mit P-H-Einheiten (**6**, **7**, **8**) als auch diejenigen mit P-Hal-Einheiten (**9**, **10**) für Umsetzungen mit Metallcarbonylverbindungen geeignet. Nach der Ausnutzung der P-H-Reaktivität⁴⁾ wendeten wir uns nun der P-Hal-Reaktivität zu. Analog zum Aufbau der Zweikernkomplexe waren bei der Umsetzung von **9** und **10** mit Carbonylmetallaten zunächst Dreikernkomplexe des Typs $\text{FeCo}(\text{CO})_7-(\mu\text{-PR})-\text{M}'$ mit externer Organometalleinheit M' zu erwarten, aus denen durch CO-Abspaltung dann neue FeCoM -Cluster entstehen sollten. Wir führten Umsetzungen mit vier Carbonylmetallaten durch.

Eine Isolierung der offenen Dreikernkomplexe war in zwei Fällen möglich: aus **9a** bildete sich mit $\text{KMn}(\text{CO})_5$ **11a** und mit $\text{KFeCp}(\text{CO})_2$ **12a**. Der Versuch, hieraus durch CO-Eliminierung zu Clustern zu kommen, war nur bedingt erfolgreich. Zwar spaltete **11a** beim Erhitzen unter vermindertem Druck CO ab, doch war das gebildete **13a** so empfindlich, daß es nur unter Schwierigkeiten rein isoliert werden konnte und sich beim Stehenlassen in Lösung rasch unter teilweiser Rückbildung von **11a** wieder zersetzte. Und die thermische oder photochemische CO-Abspaltung aus **12a** gelang überhaupt nicht.

Völlig anders war die Situation beim Einsatz der P-*t*Bu-Verbindung **10b**. Mit $\text{KMn}(\text{CO})_5$ entstand hieraus sofort der Cluster **13b** ohne Indizien für eine Zwischenstufe **11b**. Im Gegensatz zu **13a** ist **13b** in Lösung stabil und auch unempfindlich gegen CO. Aus **10b** und $\text{KFeCp}(\text{CO})_2$ bildete sich ein nicht trennbares Gemisch der beiden Komplexe **12b** und **14b**. Unter vermindertem Druck ging dieses Gemisch vollständig in **14b** über, das rein isoliert wurde. Die Isolierung von **12b** gelang nicht, es ließ sich je-

doch durch seine Spektren-Verwandtschaft mit **12a** identifizieren. Und seine Eigenschaft als Vorläufer von **14b** wird nicht nur durch seine Decarbonylierung deutlich, sondern auch dadurch, daß es sich durch Einleiten von CO in eine Lösung von **14b** wieder anreichern läßt. Die jeweilige Bevorzugung der offenen *P*-Methyl-Komplexe **11a** bzw. **12a** und der geschlossenen *P*-*tert*-Butyl-Komplexe **13b** bzw. **14b** ist u.E. eine Folge der unterschiedlichen sterischen Verhältnisse in diesen Verbindungen.



Keine Indizien für offene Dreikernkomplexe ergaben sich bei der Umsetzung von **9a** mit NaCrCp(CO)₃ und NaWCp(CO)₃. In langsamer Reaktion, die für die Chromverbindung unter Lichtausschluß geführt werden mußte, bildeten sich in mäßigen Ausbeuten die Cluster **15** und **16**. Für Cluster dieses Typs mit MCp(CO)₂-Einheiten gibt es einen bequemeren Syntheseweg durch Metallaustausch an RPF₂FeCo₂(CO)₉¹¹, so daß wir die Darstellung von **15** und **16** hier nicht optimierten. Für **13** und **14** jedoch, die die ersten von uns gewonnenen Tetraeder-Moleküle mit Mn(CO)₄- und FeCp(CO)-Einheiten darstellen, ist die beschriebene Aufbauabfolge der bisher einzige Syntheseweg.

Tab. 3. ¹H-NMR (Benzol, i. TMS, ppm, Hz)- und IR-Daten (Cyclohexan, cm⁻¹) der Dreikernkomplexe und Cluster

	δ/J (R)	δ/J (Cp)	ν(CO)						
11a	1.90/8.6	-	2122 s	2074 m	2038 sst	2023 m	1990 m (b)	1957 s (b)	
12a	1.93/8.0	3.95/1.2	2076 m	2042 m	2035 st	2020 st	2000 st(b)	1987 m (b)	
12b	1.17/15.2	4.12/0.8	2073 m	2040 m	2032 st	2017 st	1997 st	1985 m (b)	
13a	2.13/13.8	-	2095 s	2046 sst	2040 sst	2028 st	2001 s	1988 m	
13b	1.37/19.0	-	2083 s	2039 sst	2031 sst	2020 st	1998 ss	1991 s	
14b	1.58/17.8	4.12/0.8	2063 m	2021 sst	2006 st	1989 st	1968 m	1849 m	
15	2.21/14.0	4.03/1.8	2070 m	2027 sst	2011 m	1994 m	1984 s	1968 s	
16	2.32/13.6	4.42/0.8	2060 m	2018 sst	2002 Sch	1990 st	1978 m	1956 m	
			1948 s	1920 s (b)	1910 ss				

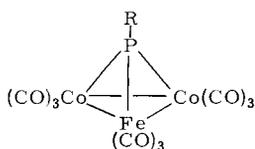
Die Identifizierung der neuartigen Mehrkernkomplexe war über ihre Spektren allein nicht möglich. Deshalb wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt (s. u.). Für **11a**, **12a**, **13b**, **14b** und **15** wurden zudem EI-Massenspektren erhalten, die das Molekül-Ion und das komplette CO-Abspaltungsmuster zeigen und damit die Konstitution der Verbindungen sichern. Auf dieser Basis sind die spektroskopischen Daten (Tab. 3) als normal zu bezeichnen. Es treten jeweils die erwarteten NMR-Signale auf, von denen sich die des P-R-Substituenten bei der Aggregation zum Cluster in charakteristischer Weise zu tiefem Feld verschieben. Die IR-Daten der neuen Komplexotypen **11** – **14** haben zunächst nur diagnostischen Wert, sie zeigen aber für **13** und **14** die auch im festen Zustand (s. u.) gefundenen CO-Brücken an.

Für **15** und **16** existiert in $\text{PhPFcCoMoCp}(\text{CO})_8$ ¹²⁾ bereits eine Vergleichsverbindung mit sehr ähnlichem IR-Spektrum.

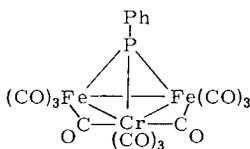
Strukturbestimmungen

Zur Absicherung der neuen Clustertypen führten wir Kristallstrukturanalysen durch. Die Struktur der zu **15** und **16** analogen Molybdänverbindung wird an anderer Stelle beschrieben¹¹⁾. Die wesentlichen Ergebnisse der Strukturbestimmungen von **13b** und **14b** sind in Tab. 4 und 5 zusammengefaßt. Abb. 1 und 2 zeigen die Moleküle, deren H-Atome aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen wurden.

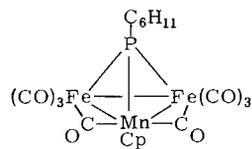
Beide Cluster lassen sich als Abkömmlinge der Stammverbindungen **17**⁴⁾ auffassen, von denen wir für R = Ph eine Molekülstruktur beschrieben haben¹³⁾. Ersatz einer $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit darin durch die isoelektronischen Einheiten $\text{Mn}(\text{CO})_4$ und $\text{FeCp}(\text{CO})$ führt zu **13** und **14**. Diese enthalten beide wie die Stammverbindung ein nahezu gleichseitiges Dreieck aus Metallatomen, das symmetrisch von dem Phosphiniden-Liganden überbrückt wird. Und beide zeichnen sich auch dadurch aus, daß die im Periodensystem benachbarten Elemente Mangan, Eisen und Cobalt kristallographisch nicht eindeutig zu unterscheiden sind, so daß ihre Positionen in den Clustern für die Abbildungen willkürlich festgelegt werden mußten. Dies geschah in **13b** für das Manganatom aufgrund der Ligandenanzahl (C24 ist näher an Mn als an Fe) und für das Eisenatom aufgrund der Fe-Mn-Bindung, die etwas länger als die Co-Mn-Bindung ist. Zur Unterscheidung von Fe1 und Co in **14b** wurde angenommen, daß das Eisenatom bevorzugt zu der höheren Koordinationszahl (Semiverbrückung mit C31) neigt. Die allgemeinen Aussagen zu den Strukturen werden durch diese Festlegungen nicht beeinträchtigt.



17

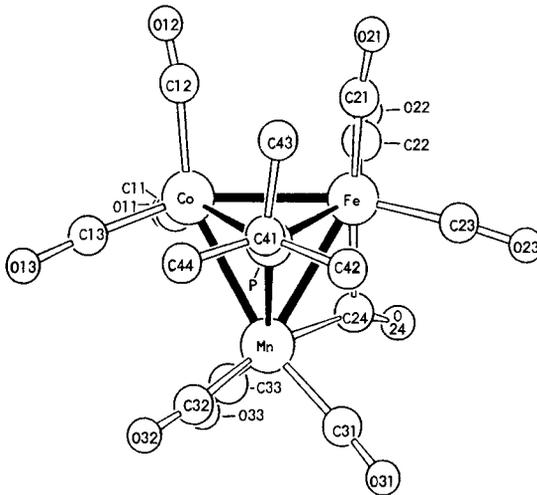


18



19

Beim Übergang von **17** nach **13** nimmt die Zahl der Liganden um eine CO-Gruppe zu. Die Folge davon ist sterische Hinderung in der Ligandensphäre und eine Aufweitung des Metallatom-Dreiecks. Fünf der neun terminalen CO-Gruppen haben M-C-O-Winkel unter 175° , und die Metall-Metall-Abstände sind im Durchschnitt

Abb. 1. Molekülstruktur von **13b**Tab. 4. Wichtigste Abstände und Winkel in **13b**

Abstand	pm	Winkel	Grad	Winkel	Grad
Fe-Co	265.7 (4)	Fe-Co-Mn	61.0 (1)	Co-C13-013	170 (1)
Fe-Mn	269.5 (7)	Co-Mn-Fe	59.5 (1)	Mn-C24-024	159 (1)
Co-Mn	265.6 (4)	Mn-Fe-Co	59.5 (1)	Mn-C31-031	168 (1)
Fe-P	217.2 (5)	Fe-P-Co	75.8 (1)	Mn-C32-032	177 (1)
Co-P	215.1 (6)	Fe-P-Mn	76.9 (1)	Mn-C33-033	178 (1)
Mn-P	216.4 (5)	Co-P-Mn	76.0 (1)	Fe-P-C41	136.2 (5)
M-C _t	177-187 (1)	Fe-C21-021	174 (1)	Co-P-C41	132.8 (2)
Mn-C ₂₄	199 (1)	Fe-C22-022	178 (1)	Mn-P-C41	134.6 (5)
Fe-C ₂₄	219 (1)	Fe-C23-023	170 (1)	P-C41-C42	107 (1)
C _t -O _t	111-116 (1)	Fe-C24-024	120 (1)	P-C41-C43	106 (1)
C ₂₄ -O ₂₄	117 (1)	Co-C11-011	176 (1)	P-C41-C44	111 (1)
P-C41	185.3 (4)	Co-C12-012	172 (1)		

um 4.7 pm länger als in **17**. Möglicherweise ist auch die Anordnung der Carbonylgruppe C24–O24 in semiverbrückender Lage zwischen Eisen und Mangan eine Folge der Ligandenhäufung, da das Vorliegen von vier terminalen CO-Gruppen am Mangan unmöglich zu sein scheint. Die genannten sterischen Effekte werden bestätigt durch den Vergleich mit dem Cluster **18**¹⁴⁾, der noch eine CO-Gruppe mehr als **13** hat. Dadurch wächst der durchschnittliche Metall-Metall-Abstand noch einmal um 9.5 pm, und die Zahl der semiverbrückenden CO-Gruppen erhöht sich auf zwei.

Weniger gravierend scheint die sterische Hinderung in **14b** zu sein. Im Vergleich zu **17** ist der durchschnittliche Metall-Metall-Abstand nur um 3.0 pm gewachsen, und alle Carbonylgruppen sind weniger stark abgelenkt als in **13b**. Konsequenterweise nimmt

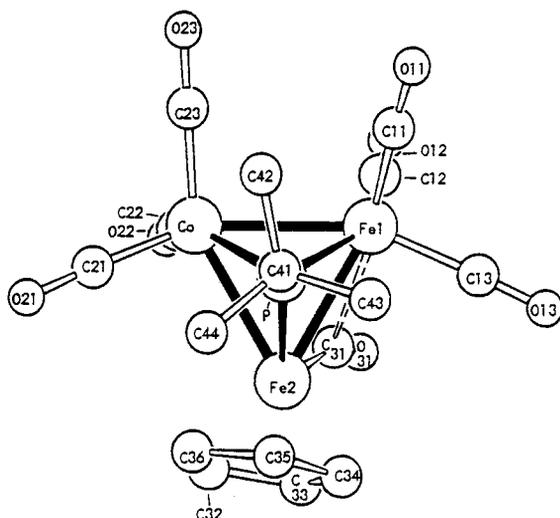


Abb. 2. Molekülstruktur von **14b** (eines der beiden angenähert spiegelbildsymmetrischen Moleküle in der asymmetrischen Einheit)

Tab. 5. Wichtigste Abstände und Winkel in **14b**

Abstand (pm)	Molekül 1	Molekül 2	Winkel (Grad)	Molekül 1	Molekül 2
Co-Fe1	265.9 (1)	266.1 (1)	Fe1-Co-Fe2	56.3 (1)	59.6 (1)
Co-Fe2	266.6 (1)	268.0 (1)	Co-Fe1-Fe2	60.5 (1)	60.6 (1)
Fe1-Fe2	263.4 (1)	265.5 (1)	Co-Fe2-Fe1	60.5 (1)	60.6 (1)
Co-P	213.8 (2)	214.0 (2)	Co-P-Fe1	77.0 (1)	77.1 (1)
Fe1-P	213.1 (2)	212.9 (2)	Co-P-Fe2	77.1 (1)	77.5 (1)
Fe2-P	214.0 (2)	214.1 (2)	Fe1-P-Fe2	76.1 (1)	76.9 (1)
M-C _t	178 - 181 (1)	176 - 180 (1)	Co-P-C41	131.7 (2)	131.4 (2)
Fe1-C31	239 (1)	240 (1)	Fe1-P-C41	131.7 (2)	131.4 (2)
Fe2-C31	178 (1)	176 (1)	Fe2-P-C41	136.9 (2)	136.5 (2)
Fe2-C(Cp)	209 - 211 (1)	209 - 210 (1)	M-C _t -O _t	177 - 179 (1)	178 - 179 (1)
C _t -O _t	113 - 117 (1)	112 - 115 (1)	Fe1-C31-O31	126 (1)	125 (1)
C31-O31	115 (1)	117 (1)	Fe2-C31-O31	157 (1)	157 (1)
P-C41	186 (1)	187 (1)	C-C-C (Cp)	108 (fix)	108 (fix)
C-C(Cp)	142 (fix)	142 (fix)			

der Metall-Metall-Abstand von **14b** zum um eine CO-Gruppe reicheren **19**¹⁵⁾ nur um durchschnittlich 5.7 pm zu. Es zeigt sich hier also an einem weiteren Beispiel, daß die Raumbeanspruchung des Cyclopentadienylliganden geringer als die von drei Carbonylliganden ist. Dementsprechend war die Synthese der CO-reicheren Cluster **15** und **16** auch nicht schwieriger als die von **13** oder **14**.

Der *tert*-Butyl-Substituent am Phosphor nimmt in beiden Clustern eine gestaffelte Anordnung zwischen den drei Organometall-Baueinheiten ein. Seine Lage ist ebenfalls nicht frei von sterischer Hinderung. Speziell in **13b** tragen die Abstoßungen zwischen den CH₃-Gruppen und den äquatorialen CO-Gruppen zur Abknickung der letzteren bei. Zwar ist aus den scharfen *t*Bu-Signalen in den ¹H-NMR-Spektren auf die freie Drehbarkeit dieser Substituenten zu schließen, doch wirkt ihre Raumerfüllung auf je-

den Fall einer Aufspreizung der Carbonylmetall-Einheiten und damit, wie beobachtet, einer Öffnung der Metall-Metall-Bindungen entgegen.

Unsere früheren Versuche, die Baugruppen $Mn(CO)_4$ und $FeCp(CO)$ durch Metall-austausch in Tetraedran-Cluster einzubauen¹⁶⁾, waren erfolglos. Die Tatsache, daß dies nun über gezielten Aufbau gelang, bestätigt, daß auch diese Methode, obwohl sie wesentlich aufwendiger ist, wertvoll für die Synthese von Hetero-Clustern ist.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die experimentellen Techniken waren wie beschrieben¹⁷⁾. Zu Bestrahlungen diente ein Hanau TQ 150-Z3-Hg-Hochdruckbrenner. Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. CH_3PCl_2 wurde freundlicherweise von den *Farbwerken Hoechst* zur Verfügung gestellt. Die Charakterisierung aller neuen Komplexe ist in Tab. 6 zusammengefaßt.

Tab. 6. Charakterisierung der neuen Komplexe

Komplex	Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	X	
1	[Bis(dimethylamino)methylphosphan]tetracarbonyleisen	$C_9H_{15}FeN_2O_4P$ (302.0)	Ber.	35.79	5.01	Fe 18.49
			Gef.	35.86	5.07	Fe 18.37
2	Tetracarbonyl[chlor(dimethylamino)methylphosphan]eisen	$C_7H_9ClFeNO_4P$ (293.4)	Ber.	28.65	3.09	N 4.77
			Gef.	28.54	3.05	N 5.34
					Molmasse 293, bez. auf ^{35}Cl (EI-MS)	
3	Tetracarbonyl[(dimethylamino)methylphosphan]eisen	$C_7H_{10}FeNO_4P$ (259.0)	Ber.	32.46	3.89	N 5.41
			Gef.	30.26	3.71	N 5.17
4	Tetracarbonyl(chlormethylphosphan)eisen	$C_5H_4ClFeO_4P$ (250.4)	Ber.	23.99	1.61	Fe 22.31
			Gef.	23.75	1.77	Fe 21.96
5	Tetracarbonyl- μ -[(dimethylamino)methylphosphido](triacarbonylcobalt)eisen-(Co-Fe)	$C_{10}H_9CoFeNO_7P$ (400.9)	Ber.	29.96	2.26	N 3.49
			Gef.	29.86	1.99	N 3.50
7	Tetracarbonyl- μ -(methylphosphido)-(tetracarbonyleisen)mangan(Fe-Mn)	$C_9H_4FeMnO_8P$ (381.9)	Ber.	28.31	1.06	Fe 14.62
			Gef.	28.67	0.98	Fe 14.43
						Molmasse 382 (EI-MS)
8	Dicarbonyl- μ -(methylphosphido)-nitrosyl(tetracarbonyleisen)eisen(Fe-Fe)	$C_7H_4Fe_2NO_7P$ (356.8)	Ber.	23.57	1.13	N 3.93
			Gef.	22.91	0.83	N 3.74
9a	Tetracarbonyl- μ -(chlormethylphosphido)-(triacarbonylcobalt)eisen(Co-Fe)	$C_8H_3ClCoFeO_7P$ (392.3)	Ber.	24.49	0.77	Cl 9.04
			Gef.	24.09	0.73	Cl 9.15
10a	μ -(Brommethylphosphido)-tetracarbonyl(triacarbonylcobalt)eisen(Co-Fe)	$C_8H_3BrCoFeO_7P$ (436.8)	Ber.	22.00	0.69	Br 18.29
			Gef.	22.17	0.40	Br 18.45
10b	μ -(Brom-tert-butylphosphido)-tetracarbonyl(triacarbonylcobalt)eisen(Co-Fe)	$C_{11}H_9BrCoFeO_7P$ (478.85)	Ber.	27.59	1.89	Br 16.69
			Gef.	26.90	1.37	Br 16.90
11a	Pentacarbonyl- μ_3 -(methylphosphiniden)-(tetracarbonyleisen)(triacarbonylcobalt)mangan(Co-Fe)	$C_{13}H_3CoFeMnO_{12}P$ (551.9)	Ber.	28.29	0.55	Fe 10.12
			Gef.	28.25	0.26	Fe 10.27
						Molmasse 552 (EI-MS)

Tab. 6 (Fortsetzung)

Komplex	Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	X
12a	Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -(methylphosphiniden)-(tetracarbonyleisen-1)-(tricarbornylcobalt)eisen-(Co-Fe ¹)	C ₁₅ H ₈ CoFe ₂ O ₉ P (533.8)	Ber. 33.75 Gef. 33.93	1.51 1.15	Fe 20.92 Fe 21.14
13a	$\mu_{Fe,Mn}$ -Carbonyl-tricarbornyl- μ_3 -(methylphosphiniden)-cyclo-(tricarbornylcobalt)(tricarboneisen)mangan-(Co-Fe, Co-Mn, Fe-Mn)	C ₁₁ H ₃ CoFeMnO ₁₀ P (495.8)	Ber. 26.65 Gef. 26.65	0.61 0.40	Fe 11.26 Fe 10.96
13b	μ_3 -(tert-Butylphosphiniden)- $\mu_{Fe,Mn}$ -carbonyl-tricarbornyl-cyclo-(tricarbornylcobalt)-(tricarboneisen)mangan-(Co-Fe, Co-Mn, Fe-Mn)	C ₁₄ H ₉ CoFeMnO ₁₀ P (537.9)	Ber. 31.26 Gef. 31.24	1.69 1.56	Fe 10.38 Fe 10.47
14b	μ_3 -(tert-Butylphosphiniden)- $\mu_{Fe,Fe}$ -carbonyl-(η^5 -cyclopentadienyl)-cyclo-(tricarbornylcobalt)(tricarboneisen)eisen (2 Co-Fe, Fe-Fe)	C ₁₆ H ₁₄ CoFe ₂ O ₇ P (519.9)	Ber. 36.97 Gef. 36.96	2.71 2.55	Fe 21.48 Fe 21.53
15	Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -(methylphosphiniden)-cyclo-(tricarbornylcobalt)-(tricarboneisen)chrom-(Co-Cr, Co-Fe, Cr-Fe)	C ₁₄ H ₈ CoCrFeO ₈ P (502.0)	Ber. 33.50 Gef. 33.46	1.61 1.32	Co 11.74 Co 11.91
16	Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -(methylphosphiniden)-cyclo-(tricarbornylcobalt)-(tricarboneisen)wolfram-(Co-Fe, Co-W, Fe-W)	C ₁₄ H ₈ CoFeO ₈ PW (633.8)	Ber. 26.53 Gef. 26.58	1.27 1.09	Co 9.30 Co 9.46

Einkernige Komplexe

1: 79.0 g (0.22 mol) Fe₂(CO)₉ wurden mit 22.8 g (0.17 mol, 22.9 ml) MeP(NMe₂)₂ in 100 ml Benzol 60 h unter Lichtausschluß gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und von Fe(CO)₅ i. Vak. wurde der ölige Rückstand dreimal mit je 50 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde i. Hochvak. destilliert. Ausb. 25.3 g (49%), gelbe Flüssigkeit vom Sdp. 108 °C/0.0001 Torr.

2: 21 g (70 mmol) **1** wurden mit 140 mmol 5.8 M HCl in Ether in 100 ml Cyclohexan 36 h gerührt. Nach Filtrieren und Auswaschen des Rückstands mit 60 ml Cyclohexan wurde das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Nach Umkristallisieren des festen Rückstands aus 100 ml *n*-Hexan bei -30 °C Ausb. 18.4 g (89%), gelbe würfelförmige Kristalle vom Schmp. 43 °C.

3: 18.4 g (62.7 mmol) **2** wurden 12 h in 180 ml Diethylether mit 0.80 g (21.1 mmol) LiAlH₄ bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak., Extrahieren des Rückstandes mit 60 ml *n*-Hexan und Filtrieren wurde i. Vak. zur Trockne eingengt. Es verblieben 12.2 g (75%) rohes **3** in Form eines braungelben, in reiner Form äußerst luft- und temperaturempfindlichen Öls.

4: 3.18 g (12.5 mmol) **3** wurden in 30 ml Cyclohexan mit 25 mmol 5.8 M HCl in Ether 30 min gerührt. Nach Filtrieren und Auswaschen des Rückstands mit 20 ml *n*-Hexan wurde das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Ausb. 2.93 g (93%) luft- und temperaturempfindliches braungelbes Öl.

Zweikernige Komplexe

5: 1.41 g (4.81 mmol) **2** wurden in 20 ml Cyclohexan mit 1.23 g (5.86 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ 36 h bei Raumtemp. gerührt, bis IR-spektroskopisch keine Veränderung mehr zu erkennen war. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der feste Rückstand in 30 ml *n*-Pentan gelöst. Kristallisation bei -80°C ergab 1.45 g (74%) **5** in Form eines braunen Pulvers vom Schmp. 38°C .

6a⁴⁾: 11.2 g (45.7 mmol) **4** wurden in 100 ml Cyclohexan mit 12.3 g (58.6 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ bei Raumtemp. 18 h gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der zähflüssige Rückstand in 50 ml *n*-Hexan gelöst und zweimal bei -80°C umkristallisiert. Ausb. 8.27 g (54%), braunes Pulver.

7: 2.20 g (8.79 mmol) **4** wurden in 50 ml Cyclohexan mit 2.11 g (9.02 mmol) $\text{KMn}(\text{CO})_5$ 48 h gerührt. Nach Abfiltrieren vom Ungelösten und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der gelbe, zähflüssige Rückstand in 80 ml Benzol gelöst. Es wurde 24 h im evakuierten Gefäß bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Lösen des Rückstands in 40 ml Benzol/*n*-Hexan (1:10) wurde mit Benzol/*n*-Hexan (1:10) über eine $2.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule chromatographiert.

1. Fraktion (gelb): $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (wenig).

2. Fraktion (gelb): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Auskristallisieren aus 10 ml *n*-Hexan bei -30°C verblieben 0.31 g (9%) **7** in Form orangegelber Kristalle vom Schmp. 102°C .

8: 1.52 g (6.07 mmol) **4** wurden in 40 ml Cyclohexan portionsweise mit 1.22 g (6.33 mmol) $\text{NaFe}(\text{CO})_3\text{NO}$ unter Rühren versetzt. Unter Aufschäumen (CO -Entwicklung) und Dunkelfärbung bildete sich sehr schnell ein zähflüssiger, schwarzer Niederschlag. Nach 3 h wurde filtriert, und die flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. entfernt. Lösen des dabei verbleibenden Rückstands in 40 ml *n*-Hexan und Kristallisation bei -80°C erbrachten 0.17 g (8%) **8** als braunes Pulver vom Schmp. 58°C .

9a: 3.50 g (9.78 mmol) **6a** wurden in 10 ml CCl_4 15 min bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Lösen des Rückstands in 20 ml *n*-Pentan wurde bei -80°C umkristallisiert. Ausb. 3.62 g (92%), braunes Pulver vom Schmp. 87°C (Zers.).

10a: 0.19 g (0.53 mmol) **6a** wurden in 10 ml Benzol mit 0.18 g (0.54 mmol) CBr_4 5 min gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan gelöst und mit *n*-Hexan über eine $2.5 \times 20\text{-cm}$ -Kieselgelsäule filtriert. Nach Einengen des Eluats auf 10 ml wurde bei -30°C kristallisiert. Ausb. 0.20 g (87%), rotbraune Kristalle, Schmp. 102°C (Zers.).

10b: 0.88 g (2.20 mmol) **6b** wurden in 20 ml Benzol mit 0.75 g (2.26 mmol) CBr_4 3 h gerührt. Nach Aufarbeitung wie für **10a** Ausb. 0.88 g (84%), schwarze Kristalle, Schmp. 56°C .

Dreikernkomplexe und Cluster

11a: 1.0 g (4.3 mmol) $\text{KMn}(\text{CO})_5$ wurden in 10 ml THF bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von 1.5 g (3.8 mmol) **9a** in 10 ml THF versetzt. Nach 2 h ließ man auf Raumtemp. erwärmen und dann weitere 12 h rühren. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der feste Rückstand in 60 ml *n*-Hexan/Benzol (4:1) gelöst und mit diesem Lösungsmittelgemisch über eine $2.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule chromatographiert.

1. Fraktion (gelbbraun): Gemisch aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und **9a** (wenig).

2. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 20 ml *n*-Hexan bei -30°C wurden 0.70 g (33%) **11a** in Form schwarzer Kristalle erhalten, die sich ab 145°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

12a: Eine Lösung von 0.17 g (0.79 mmol) $\text{KFeCp}(\text{CO})_2$ in 8 ml Wasser wurde mit 0.32 g (0.82 mmol) **9a** in 5 ml Benzol 2 d bei 30°C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der feste Rückstand in 40 ml *n*-Hexan/Benzol (4:1) gelöst und mit diesem Elutionsmittel über eine $2.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule chromatographiert.

1. Fraktion (braun): **9a** (wenig).

2. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 20 ml *n*-Hexan bei -30°C wurden 0.10 g (24%) **12a** in Form schwarzer Kristalle erhalten, die sich ab 180°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

13a: 0.21 g (0.38 mmol) **11a** wurden in 10 ml Toluol 12 h bei 80°C im evakuierten Gefäß gerührt. Die Lösung wurde anschließend sofort auf -20°C abgekühlt und dann langsam weiter auf -50°C . Nach Dekantieren der Mutterlauge und dreimaligem Waschen der Kristalle mit 2 ml *n*-Pentan bei -80°C verblieben 0.18 g (91%) schwarze Kristalle, die sich ab 160°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

Zersetzung von 13a: 0.10 g (0.20 mmol) **13a** wurden in 10 ml Toluol 24 h bei Raumtemp. stengelassen. Nach Abfiltrieren vom braunen Niederschlag wurde die Lösung i. Vak. zur Trockne eingengt. Es verblieben 70 mg (63%) geringfügig (IR) verunreinigtes **11a**.

13b: 0.88 g (1.84 mmol) **10b** wurden mit 0.43 g (1.84 mmol) $\text{KMn}(\text{CO})_5$ in 50 ml Diethylether 14 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der feste Rückstand in 60 ml *n*-Hexan gelöst und mit diesem Lösungsmittel über eine $2.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule chromatographiert:

1. Fraktion (gelb): $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (wenig).

2. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 80 mg eines Gemisches von $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ und **6b**, das nicht weiter aufgearbeitet wurde.

3. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 20 ml *n*-Hexan bei -30°C verblieben 0.11 g (12%) **13b** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 98°C (Zers.).

Umsetzung von 13b mit CO: Eine Lösung von 90 mg (0.17 mmol) **13b** in 5 ml Benzol wurde 24 h bei einem CO-Druck von 60 bar gehalten. Da keine Veränderung der Lösung beobachtet wurde (IR-Kontrolle) wurde 48 h auf 60°C erhitzt. Nach Verblasen des Lösungsmittels mit CO wurde **13b** unverändert zurückgewonnen.

14b: 0.71 g (1.48 mmol) **10b** wurden mit 0.32 g (1.49 mmol) $\text{KFeCp}(\text{CO})_2$ in 50 ml THF 12 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der feste Rückstand in 40 ml *n*-Hexan gelöst und mit *n*-Hexan (1. und 2. Fraktion) bzw. Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) (3. Fraktion) chromatographiert.

1. Fraktion (braun): **6b** (wenig).

2. Fraktion (gelb): geringere Mengen einer nicht identifizierten Substanz.

3. Fraktion (schwarz): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 0.35 g eines Gemisches von **12b** und **14b**. Dieses wurde in 30 ml *n*-Hexan gelöst und die Lösung 3 h im evakuierten Gefäß gerührt, bis sich nur noch **14b** in Lösung befand. Kristallisation bei -30°C ergab 0.30 g (39%) **14b** in Form schwarzer, quaderförmiger Kristalle vom Schmp. 198°C .

Umsetzung von 14b mit CO: Durch eine Lösung von 20 mg (0.40 mmol) **14b** in 2 ml Cyclohexan wurde 2 h bei Raumtemp. CO in langsamem Strom geleitet. Dabei bildete sich IR-spektroskopisch nachweisbar vorwiegend **12b**, aus dem sich innerhalb 30 min in der IR-Zelle wieder **14b** zurückgebildet hatte. Der Versuch, **12b** durch Verblasen des Lösungsmittels kristallin zu erhalten, führte wieder zu einem Gemisch von **12b** und **14b**.

15: Unter Lichtausschluß wurden 0.40 g (1.79 mmol) $\text{NaCrCp}(\text{CO})_3$ in 10 ml THF bei 0°C mit einer Lösung von 0.47 g (1.20 mmol) **9a** versetzt. Nach 2 h bei 0°C wurde 16 h bei Raumtemp. weitergerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Lösen des Rückstands in 30 ml *n*-Hexan wurde vom Ungelösten abfiltriert und die Lösung auf -30°C gekühlt. Dabei fielen 0.12 g (20%) **15** in Form schwarzer Kristalle aus, die sich oberhalb 200°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

16: 0.38 g (0.97 mmol) **9a** wurden in 50 ml THF mit 0.32 g (0.90 mmol) $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$ 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 20 ml

n-Hexan gelöst und mit *n*-Hexan (1. und 2. Fraktion) und Benzol/*n*-Hexan (1:1, 3. Fraktion) über eine 2 × 20-cm-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 0.19 g (53%) **9a**.

2. Fraktion (violett): wenig MePF₆Co₂(CO)₉⁴.

3. Fraktion (schwarz): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 10 ml *n*-Hexan bei -30°C verblieben 90 mg (16%) **16** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 129°C.

Strukturbestimmungen*) : Kristalle von **13b** der Größe 0.70 × 0.53 × 0.70 mm und von **14b** der Größe 0.98 × 0.52 × 0.38 mm wurden bei -30°C aus *n*-Hexan gewonnen. Zu den Berechnungen dienten Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. Geringe Intensitätsschwankungen bei Azimut-Scans veranlaßten zum Verzicht auf Absorptionskorrekturen. Die Strukturen wurden mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Zu den Verfeinerungen wurden die Methylgruppen und der Cyclopentadienyl-Ligand als starre Körper (H isotrop), alle anderen Atome anisotrop behandelt. Tab. 7 und 8 geben die Atomparameter. Die H-Atome sind in Abb. 1 und 2 der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

13b: Raumgruppe $P2_1$, $Z = 2$, $a = 859.6(2)$, $b = 1451.8(2)$, $c = 875.5(1)$ pm, $\beta = 111.01(1)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 1.75$, $d_{\text{gef.}} = 1.76$ g cm⁻³, $\mu = 21.37$ cm⁻¹, 4733 Reflexe, $R = 0.046$, Restelektronendichte zwischen +1.4 und $-1.6 \cdot 10^6$ e pm⁻³.

14b: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 8$, $a = 1050.6(1)$, $b = 2855.7(5)$, $c = 1329.0(2)$ pm, $d_{\text{ber.}} = 1.73$, $d_{\text{gef.}} = 1.74$ g cm⁻³, $\mu = 22.68$ cm⁻¹, 5553 Reflexe, $R = 0.041$, Restelektronendichte zwischen +1.0 und $-0.7 \cdot 10^6$ e pm⁻³.

Tab. 7. Atomparameter von **13b**

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Co	-0.0400(1)	-0.1528(3)	-0.4424(1)	O31	-0.3632(9)	0.0006(7)	-0.064(1)
Fe	-0.2244(2)	-0.2454(3)	-0.3075(3)	C32	-0.0927(9)	0.0379(7)	-0.245(1)
Mn	-0.2245(2)	-0.0597(3)	-0.3083(2)	O32	-0.006(1)	0.0977(5)	-0.199(1)
P	-0.0186(1)	-0.1520(4)	-0.1900(1)	C33	-0.354(1)	-0.0055(7)	-0.496(1)
C11	-0.2014(7)	-0.1420(8)	-0.6426(7)	O33	-0.434(1)	0.0310(7)	-0.609(1)
O11	-0.2976(6)	-0.1405(8)	-0.7964(5)	C41	0.1627(5)	-0.1495(9)	0.0048(5)
C12	0.083(1)	-0.2493(7)	-0.449(1)	C42	0.0963(8)	-0.1640(9)	0.1426(7)
O12	0.1567(8)	-0.3072(6)	-0.4704(9)	C43	0.2501(9)	-0.2460(7)	0.0207(9)
C13	0.0967(9)	-0.0579(6)	-0.456(1)	C44	0.283(1)	-0.0770(7)	0.002(1)
O13	0.1910(9)	0.0007(6)	-0.441(1)	H1	0.0355(8)	-0.1105(9)	0.1537(7)
C21	-0.0764(9)	-0.3419(6)	-0.239(1)	H2	0.1881(8)	-0.1744(9)	0.2431(7)
O21	0.0040(9)	-0.4064(6)	-0.203(1)	H3	0.0238(8)	-0.2166(9)	0.1183(7)
C22	-0.3457(9)	-0.3078(7)	-0.501(1)	H4	0.3017(9)	-0.2506(7)	-0.0598(9)
O22	-0.421(1)	-0.3424(6)	-0.6192(9)	H5	0.1691(9)	-0.2942(7)	0.0034(9)
C23	-0.313(1)	-0.2791(7)	-0.157(1)	H6	0.3335(9)	-0.2520(7)	0.1280(9)
O23	-0.3910(9)	-0.2992(7)	-0.079(1)	H7	0.231(1)	-0.0177(7)	-0.007(1)
C24	-0.4217(6)	-0.1418(7)	-0.3970(8)	H8	0.317(1)	-0.0869(7)	-0.090(1)
O24	-0.5614(5)	-0.1644(6)	-0.4551(7)	H9	0.379(1)	-0.0794(7)	0.102(1)
C31	-0.327(1)	-0.0225(8)	-0.170(1)				

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50283, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 8. Atomparameter von **14b**

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Co	0.1364(1)	0.0277(0)	-0.1071(1)	Co'	-0.0387(1)	-0.2509(0)	0.3639(1)
Fe1	0.0020(1)	-0.0329(0)	0.0016(1)	Fe1'	-0.0614(1)	-0.2049(0)	0.1908(1)
Fe2	-0.1170(1)	0.0261(0)	-0.1183(1)	Fe2'	0.0015(1)	-0.2949(0)	0.1886(1)
P	0.0156(2)	-0.0277(1)	-0.1581(1)	P'	0.1036(2)	-0.2372(1)	0.2526(1)
C11	0.1107(8)	-0.0796(3)	0.0072(6)	C11'	-0.0126(8)	-0.1480(3)	0.2256(5)
O11	0.1831(6)	-0.1104(2)	0.0134(5)	O11'	0.0208(6)	-0.1113(2)	0.2475(4)
C12	0.0439(7)	-0.0089(3)	0.1232(5)	C12'	-0.2295(7)	-0.1942(3)	0.2051(7)
O12	0.0754(6)	0.0053(2)	0.1988(4)	O12'	-0.3362(6)	-0.1863(3)	0.2141(6)
C13	-0.1338(8)	-0.0683(3)	0.0264(5)	C13'	-0.0413(7)	-0.1960(3)	0.0581(6)
O13	-0.2196(7)	-0.0912(2)	0.0398(5)	O13'	-0.0304(6)	-0.1915(2)	-0.0255(4)
C21	0.157(1)	0.0567(3)	-0.2247(7)	C21'	0.0468(8)	-0.2921(3)	0.4406(6)
O21	0.1676(8)	0.0735(3)	-0.3020(5)	O21'	0.1009(8)	-0.3171(3)	0.4906(5)
C22	0.1351(8)	0.0755(3)	-0.0175(6)	C22'	-0.1997(9)	-0.2732(3)	0.3704(7)
O22	0.1352(7)	0.1054(2)	0.0379(5)	O22'	-0.2994(6)	-0.2877(3)	0.3741(6)
C23	0.2863(7)	-0.0001(3)	-0.0853(6)	C23'	-0.0424(8)	-0.1984(3)	0.4387(6)
O23	0.3799(6)	-0.0185(3)	-0.0712(5)	O23'	-0.0426(8)	-0.1648(2)	0.4846(5)
C31	-0.1192(7)	0.0376(3)	0.0133(6)	C31'	-0.1545(8)	-0.2797(3)	0.1529(7)
O31	-0.1482(7)	0.0565(3)	0.0864(5)	O31'	-0.2580(6)	-0.2854(3)	0.1221(7)
C32	-0.2293(6)	0.0863(2)	-0.1410(5)	C32'	-0.0001(5)	-0.3677(2)	0.2112(5)
C33	-0.3081(6)	0.0476(2)	-0.1163(5)	C33'	-0.0403(5)	-0.3572(2)	0.1117(5)
C34	-0.2894(6)	0.0124(2)	-0.1904(5)	C34'	0.0602(5)	-0.3330(2)	0.0627(5)
C35	-0.1990(6)	0.0294(2)	-0.2609(5)	C35'	0.1625(5)	-0.3285(2)	0.1319(5)
C36	-0.1619(6)	0.0751(2)	-0.2305(5)	C36'	0.1252(5)	-0.3500(2)	0.2237(5)
C41	0.0341(7)	-0.0712(2)	-0.2612(5)	C41'	0.2738(6)	-0.2191(3)	0.2643(6)
C42	0.1565(9)	-0.0984(4)	-0.2432(8)	C42'	0.2805(8)	-0.1785(3)	0.3395(7)
C43	-0.0779(9)	-0.1034(3)	-0.2600(7)	C43'	0.3190(7)	-0.2024(4)	0.1622(6)
C44	0.045(1)	-0.0465(3)	-0.3612(6)	C44'	0.3530(8)	-0.2609(3)	0.3022(7)
H32	-0.2227(6)	0.1150(2)	-0.1039(5)	H32'	-0.0491(5)	-0.3840(2)	0.2612(5)
H33	-0.3642(6)	0.0456(2)	-0.0594(5)	H33'	-0.1212(5)	-0.3651(2)	0.0826(5)
H34	-0.3307(6)	-0.0175(2)	-0.1924(5)	H34'	0.0592(5)	-0.3216(2)	-0.0053(5)
H35	-0.1684(6)	0.0129(2)	-0.3191(5)	H35'	0.2427(5)	-0.3136(2)	0.1190(5)
H36	-0.1017(6)	0.0949(2)	-0.2643(5)	H36'	0.1758(5)	-0.3522(2)	0.2837(5)
H41	0.1514(9)	-0.1143(4)	-0.1796(8)	H41'	0.2517(8)	-0.1890(3)	0.4042(7)
H42	0.2276(9)	-0.0773(4)	-0.2427(8)	H42'	0.2273(8)	-0.1534(3)	0.3167(7)
H43	0.1675(9)	-0.1210(4)	-0.2960(8)	H43'	0.3669(8)	-0.1678(3)	0.3446(7)
H44	-0.0831(9)	-0.1187(3)	-0.1958(7)	H44'	0.3148(7)	-0.2277(4)	0.1150(6)
H45	-0.0684(9)	-0.1264(3)	-0.3120(7)	H45'	0.4054(7)	-0.1916(4)	0.1675(6)
H46	-0.1543(9)	-0.0857(3)	-0.2714(7)	H46'	0.2658(7)	-0.1772(4)	0.1396(6)
H47	-0.032(1)	-0.0290(3)	-0.3736(6)	H47'	0.3481(8)	-0.2861(3)	0.2546(7)
H48	0.056(1)	-0.0693(3)	-0.4135(6)	H48'	0.3206(8)	-0.2712(3)	0.3660(7)
H49	0.116(1)	-0.0256(3)	-0.3602(6)	H49'	0.4402(8)	-0.2513(3)	0.3097(7)

- 1) *W. L. Gladfelter* und *G. L. Geoffroy*, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 207 (1980).
- 2) *H. Vahrenkamp* in *Transition Metal Chemistry*, S. 35, Hrsg. *A. Müller* und *E. Diemann*, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- 3) *F. G. A. Stone*, *Acc. Chem. Res.* **14**, 318 (1981).
- 4) *M. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **116**, 2311 (1983), vorstehend.
- 5) Vgl. *G. Huttner*, *A. Frank* und *G. Mohr*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **31**, 1161 (1976).
- 6) *W. Ehrl* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **106**, 2556, 2563 (1973).
- 7) *H. Schäfer*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **33**, 351 (1978).
- 8) *E. Keller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **110**, 430 (1977).
- 9) *B. C. Benson*, *R. Jackson*, *K. K. Joshi* und *D. T. Thompson*, *Chem. Commun.* **1968**, 1506.
- 10) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **110**, 1195 (1977).
- 11) *M. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 12) *F. Richter*, *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **166**, C 5 (1979).
- 13) *H. Beurich*, *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, *Acta Crystallogr.*, Teil B **38**, 3012 (1982).
- 14) *G. Huttner*, *G. Mohr* und *P. Friedrich*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **33**, 1254 (1978).
- 15) *G. Huttner*, *J. Schneider*, *G. Mohr* und *J. v. Seyerl*, *Chem. Ber.* **115**, 989 (1982).
- 16) *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **115**, 2385 (1982).
- 17) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).

[332/82]