

## Direkter Metallaustausch an Phosphiniden-verbrückten FeCo<sub>2</sub>-Clustern

Manfred Müller und Heinrich Vahrenkamp\*

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

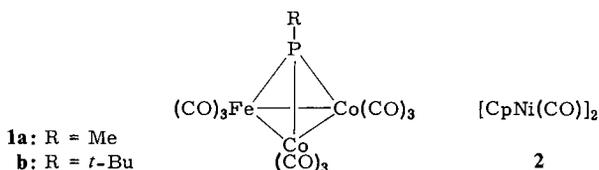
Eingegangen am 8. Dezember 1982

Die Umsetzung der Cluster RPF<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (**1a**, R = Me; **1b**, R = *t*-Bu) mit [CpNiCO]<sub>2</sub> (**2**) führte zu Produktgemischen, die sowohl aus Metallaustauschreaktionen als auch aus Cluster-Umlagerung und Ligandenübertragung resultieren. Von den dabei entstehenden Clustern (μ<sub>4</sub>-MeP)<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>CoNiCp(CO)<sub>8</sub> (**4**) und (μ<sub>3</sub>-*t*-BuP)FeCoNiCp(CO)<sub>6</sub> (**5**) wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt.

### Direct Metal Exchange in Phosphinidene-Bridged FeCo<sub>2</sub> Clusters

The reactions of the clusters RPF<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> (**1a**, R = Me; **1b**, R = *t*-Bu) with [CpNiCO]<sub>2</sub> (**2**) yielded product mixtures which originate from metal exchange reactions as well as from cluster rearrangement and ligand exchange. The crystal structures of the resulting clusters (μ<sub>4</sub>-MeP)<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>CoNiCp(CO)<sub>8</sub> (**4**) and (μ<sub>3</sub>-*t*-BuP)FeCoNiCp(CO)<sub>6</sub> (**5**) were determined.

Als „direkten Metallaustausch“ bezeichnen wir solche Reaktionen von Clustern, bei denen einzelne Organometall-Einheiten durch andere ersetzt werden, die in durchsichtiger Weise aus einfachen, z. B. zweikernigen Organometall-Komplexen hervorgehen. Nach dieser Methode ließen sich z. B. einzelne Co(CO)<sub>3</sub>-Einheiten der Cluster RCCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> durch die Einheiten MCp(CO)<sub>n</sub> (M = Mo, W, Fe, Ni) substituieren, die von den entsprechenden zweikernigen (Cyclopentadienyl)metallcarbonylen herrühren<sup>1)</sup>. Bei Anwendung auf den Cluster SFeCo<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> zeigte sich aber, daß diese Metallaustauschmethode relativ geringe Ausbeuten erbringt<sup>2)</sup>. Und bei Umsetzung mit den Phosphiniden-verbrückten Clustern **1** zeigten die Zweikernkomplexe [CpM(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mit M = Mo und W keinerlei Reaktion<sup>3)</sup>.

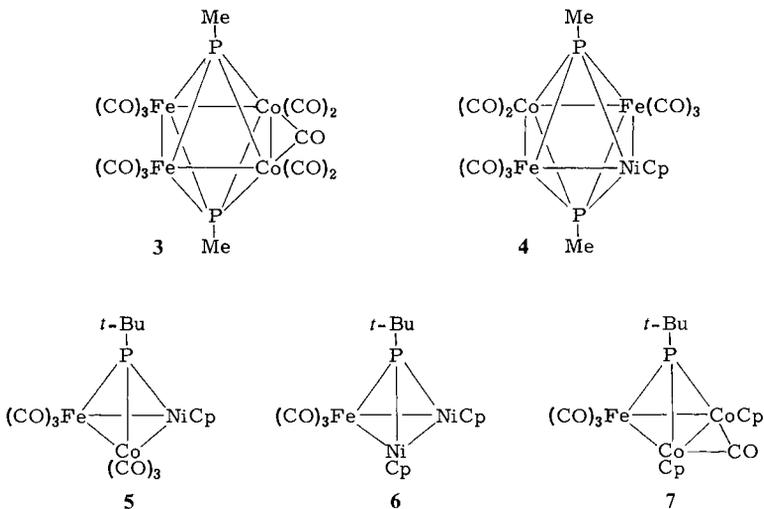


Die anscheinend sehr hohe Labilität ihrer Metall-Metall-Bindungen und die damit verbundene Möglichkeit ihrer Anwendung als Katalysatoren<sup>3,4)</sup> veranlaßte uns nun, nach weiteren Phosphiniden-verbrückten Hetero-Cobalt-Clustern zu suchen. Das gleichzeitig angestrebte Ziel der Synthese chiraler Cluster schien am besten von den

FeCo<sub>2</sub>-Clustern **1**<sup>5)</sup> aus zu erreichen. Wir setzten sie deshalb mit dem zweikernigen (Cyclopentadienyl)metallcarbonyl **2** um. Von diesem ist durch zahlreiche Untersuchungen<sup>1,6-8)</sup> bekannt, daß es bei Umsetzungen mit Clustern Metallaustausch bewirken kann, daß dabei aber auch immer andere Reaktionen auftreten, die oft die Hauptreaktionen sind. Entsprechende Beobachtungen wurden nun auch hier gemacht.

## Umsetzungen

Zwischen **1a** und **2** trat die erwartete Reaktion, nämlich der Austausch einer Co(CO)<sub>3</sub>-Einheit gegen eine NiCp-Einheit, nicht ein. Bei stöchiometrischer Reaktionsführung wurde etwa ein Drittel des eingesetzten **1a** nicht verbraucht, und als lösliche Produkte bildeten sich neben CpCo(CO)<sub>2</sub> nur zwei Vierkerncluster. Einer davon ist das von uns schon beschriebene **3**<sup>9)</sup>, während wir dem anderen die Konstitution **4** zuordnen, die auch nach der Röntgenstrukturanalyse (s. u.) nicht eindeutig festzulegen ist. Beide haben die doppelt  $\mu_4$ -PR-verbrückte Vierecksanordnung von Metallatomen, die bis vor kurzem nur im Cluster Co<sub>4</sub>(CO)<sub>10</sub>(PPh)<sub>2</sub> bekannt war<sup>9,10)</sup>. Zu ihrer Entstehung muß man annehmen, daß im Verlauf der Reaktion Fragmentierung der Cluster eintritt. So ist z. B. **3** als ein Aggregationsprodukt zweier Fragmente zu verstehen, die verbleiben, wenn aus **1a** eine Co(CO)<sub>3</sub>-Einheit herausgebrochen wird. Vor der Bildung des komplizierteren **4** muß eine noch weitergehende Fragmentierung postuliert werden.



Völlig anders verlief die Umsetzung von **1b** mit **2**. Es bildeten sich nur Dreikerncluster, die Ausbeuten waren gering, und auch mit einem Unterschuss an **2** enthielt das entstehende Gemisch das Produkt eines zweifachen Co/Ni-Austauschs. Die gebildeten Cluster waren **5**, **6** und **7**. Von diesen ist **5**, das die drei leichten Metalle der achten Nebengruppe zusammen enthält, der angestrebte chirale Cluster. In **6** sind zwei Co(CO)<sub>3</sub>- durch NiCp-Einheiten ersetzt. Und bei **7** ist kein Metallaustausch, sondern Liganden-

übertragung eingetreten, ein Vorgang, der sich auch in der Bildung des Nebenprodukts CpCo(CO)<sub>2</sub> zeigt und evtl. von Bedeutung für den Mechanismus des Co/Ni-Metallaustauschs ist<sup>1)</sup>. Die Tatsache, daß der *tert*-Butylphosphiniden-Ligand hier nur  $\mu_3$ -verbrückend auftritt, ist wohl in der Raumerfüllung der *tert*-Butylgruppe begründet, die auch in anderen Fällen die Bildung geschlossener PM<sub>3</sub>-Tetrahedrangebilde begünstigt<sup>11)</sup>. Insgesamt bestätigen die hier beschriebenen Versuche, daß der Metallaustausch nach der direkten Methode zwar ungewöhnliche Produkte liefern kann, in seiner Anwendbarkeit und Vorhersagbarkeit aber durch das Verfahren der Organometall-dimethylarsenid-Methode<sup>12)</sup> übertroffen wird.

Die Cluster **4** und **7** wurden durch FD-Massenspektren identifiziert. Die IR- und NMR-Spektren (Tab. 1) aller neuen Cluster sind relativ einfach. Bei **4** belegt das Pseudotriplett im NMR-Spektrum das Vorliegen zweier symmetrieäquivalenter und nahe beieinanderliegender *P*-Methyl-Gruppen. Bei **6** und **7** belegt das Auftreten nur eines Cyclopentadienyl-NMR-Signals die Koordination der beiden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden an jeweils gleiche Metallatome. Die IR-Spektren im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich weisen auf eine Verwandtschaft der 4-Elektronen-Liganden RP und RC $\equiv$ CR hin. So ist das IR-Spektrum von **6** sehr ähnlich dem von (Ph<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)FeNi<sub>2</sub>Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>3</sub><sup>8)</sup>, wie auch das von **1b** dem von (Et<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)FeCo<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub><sup>13)</sup> entspricht. Das IR-Spektrum von **7** ähnelt andererseits dem von MeCCo<sub>3</sub>Cp<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub><sup>14)</sup>. Der FeCoNi-Cluster **5** läßt sich mit Natrium in 1,2-Dimethoxyethan zum Monoanion reduzieren, das im Gegensatz zu denjenigen anderer Cluster mit drei verschiedenen Metallatomen stabil genug für eine ESR-Messung ist<sup>15)</sup>. Deren Ergebnis (8 Linien durch Hyperfeinwechselwirkung mit dem Cobaltatom,  $a = 22.5$  G) ergänzt die Messungen an den isoelektronischen Clustern PhPCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> ( $a = 32.8$  G) und PhPFcCo<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> ( $a = 29.1$  G)<sup>16)</sup>. In allen drei Fällen zeigen die ESR-Spektren an, daß das ungepaarte Elektron nur mit den Metallatomen assoziiert ist, und zwar zu etwa gleich großen Anteilen.

Tab. 1. IR- (Cyclohexan, cm<sup>-1</sup>) und <sup>1</sup>H-NMR-Daten (Benzol, int. TMS, ppm, Hz) der neuen Cluster

Komplex	$\nu(\text{CO})$				$\delta/J(\text{RP})$	$\delta(\text{Cp})$
<u>4</u>	2052 m	2016 sst	2002 sst	1975 m	2,32/9,8 <sup>a)</sup>	4,19
	1962 m	1950 s	1869 m			
<u>5</u>	2063 st	2018 sst	2007 st	2000 m	1,38/18,0	4,78
	1966 m	1954 st				
<u>6</u>	2017 st	1949 st			1,43/17,6	5,07
<u>7</u>	2021 sst	1965 st	1941 st	1761 m(br)	1,67/17,3	4,57

a) Pseudotriplett.

## Strukturbestimmungen

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **4** sind in Abb. 1 und Tab. 2, der von **5** in Abb. 2 und Tab. 3 zusammengefaßt. In beiden Fällen mußten wieder Festlegungen bezüglich der Metallatome getroffen werden, da diese kristallographisch nicht zu unterscheiden waren. Das an den  $C_5H_5$ -Liganden gebundene Atom wurde als Nickel bezeichnet. In **4** wurden für beide Eisenatome gleiche Koordinationsverhältnisse unterstellt. Bei **5** wurde wegen der nahezu spiegelbildlichen Beziehung zwischen den beiden  $M(CO)_3$ -Gruppen willkürlich zugeordnet.

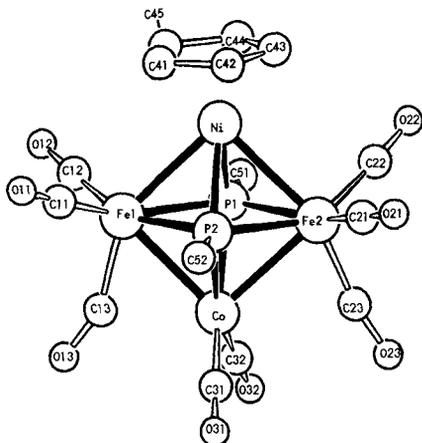


Abb. 1. Molekülstruktur von **4** (eines der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit)

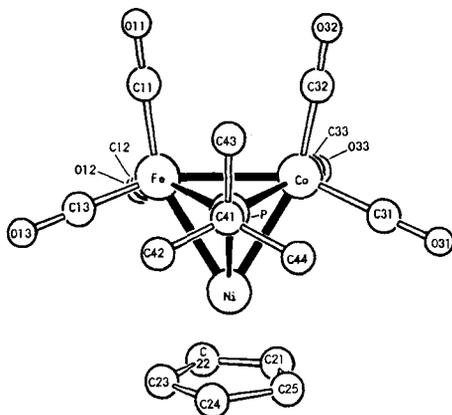
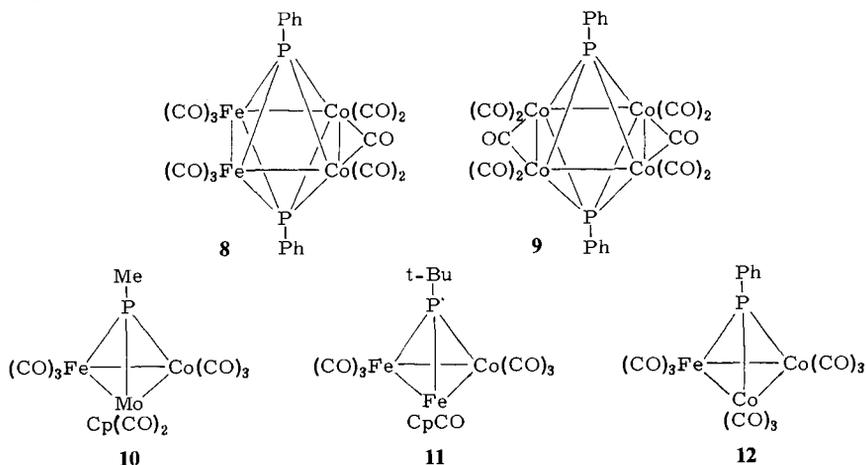


Abb. 2. Molekülstruktur von **5**

In **4** liegt eine annähernd quadratische Anordnung der Metallatome vor, wobei die auf Packungseffekte zurückzuführenden Schwankungen der Metall-Metall-Abstände zwischen beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit einen Hinweis auf die Dehnbarkeit dieser Bindungen geben. Der durchschnittliche Metall-Metall-Abstand von 258 pm läßt sich vergleichen mit denen in **8** (263 pm)<sup>9</sup> und **9** (261 pm)<sup>10</sup>, woraus auf



Tab. 2. Wichtigste Molekülparameter von 4

Bindung	Molekül 1 pm	Molekül 2 pm	Winkel	Molekül 1 Grad	Molekül 2 Grad
Ni-Fe1	258,4(2)	259,2(3)	Fe1-Ni-Fe2	92,2(1)	91,9(1)
Ni-Fe2	258,0(2)	257,7(2)	Fe1-Co-Fe2	91,9(1)	92,2(1)
Co-Fe1	254,2(2)	257,1(3)	Ni-Fe1-Co	88,9(1)	88,0(1)
Co-Fe2	263,7(2)	258,6(3)	Ni-Fe2-Co	87,0(1)	88,0(1)
Ni-P1	217,1(3)	216,4(3)	P1-Ni-P2	72,3(1)	72,6(1)
Ni-P2	216,8(3)	215,4(4)	P1-Co-P2	69,6(1)	69,4(1)
Co-P1	224,6(3)	225,2(4)	P1-Fe1-P2	68,7(1)	69,2(1)
Co-P2	223,7(3)	224,0(4)	P1-Fe2-P2	69,3(1)	69,0(1)
Fe1-P1	226,3(3)	224,3(3)	Ni-P1-Co	108,7(1)	108,6(1)
Fe1-P2	227,1(4)	226,2(3)	Fe1-P1-Fe2	110,9(1)	111,0(1)
Fe2-P1	225,7(4)	226,4(3)	Ni-P2-Co	109,2(1)	109,4(1)
Fe2-P2	224,5(3)	225,3(3)	Fe1-P2-Fe2	111,0(1)	110,7(1)
Ni-C(Cp)	206-209(2)		Fe1-C13-013	156(1)	159(1)
Co-C13	221(1)	233(2)	Fe2-C23-023	170(1)	162(1)
Co-C23	262(1)	243(2)	M-C-O	175-178(1)	
M-C(CO)	176-184(2)		M-P-C	122,7-128,0(5)	
P-C	185-187(1)				

Tab. 3. Wichtigste Molekülparameter von 5

Bindung	pm	Winkel	Grad
Ni-Co	250,9(9)	Co-Ni-Fe	63,7(2)
Ni-Fe	249,7(8)	Ni-Co-Fe	57,9(2)
Co-Fe	264,3(8)	Ni-Fe-Co	58,3(2)
Ni-P	210,3(9)	Ni-P-Co	73,0(3)
Co-P	211,7(8)	Ni-P-Fe	72,4(2)
Fe-P	212,4(5)	Co-P-Fe	77,1(2)
Ni-C(Cp)	209-211(2)	Ni-P-C41	133,4(7)
Co-C(CO)	177-182(2)	Co-P-C41	138,0(7)
Fe-C(CO)	176-184(2)	Fe-P-C41	135,7(6)
C-O	112-120(3)	M-C-O	176-180(2)
P-C41	189(2)	P-C-C	104-108(1)

vergleichbar dichte Ligandenanordnungen mit geringfügiger intramolekularer sterischer Hinderung in diesen drei Clustern geschlossen werden kann. Die beiden Phosphiniden-Liganden vervollständigen das Cluster-Gerüst zum Oktaeder-Gebilde. Hier wird die vierzählige Symmetrie durch die vergleichsweise kurzen Ni – P-Bindungen gestört (215 – 217 pm gegenüber 224 – 227 pm für Fe – P und Co – P). Den Grund dafür sehen wir darin, daß am Nickel der Donatorligand  $C_5H_5$  anstelle der Akzeptorliganden CO steht, wodurch sich die Rückbindungskapazität des Nickels auf die Ni – P-Bindungen konzentriert.

In der im übrigen normalen Ligandensphäre des Clusters **4** liegen zwei semiverbrückende Carbonylgruppen vor, die von den beiden Eisenatomen ausgehen und sich zum Cobaltatom hinneigen. Die Ursache der Semiverbrückung könnte sterisch sein wegen der geringeren Zahl von CO-Liganden am Cobalt. Möglicherweise ist sie aber ein Ausdruck des Bindungsausgleichs, der nötig ist, weil (ohne Formulierung von Donor-Akzeptor-Metall-Metall-Bindungen) das Nickelatom formal ein Elektron zu viel und das Cobaltatom ein Elektron zu wenig hat. Das Ausmaß der Semiverbrückung ist für die zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit recht verschieden (Tab. 2), wie es sich auch schon in anderen Fällen gezeigt hat<sup>17)</sup>, was dem sehr flachen Potentialminimum für diese Art der chemischen Bindung entspricht<sup>18)</sup>.

Die Struktur von **5** vervollständigt die Serie **10**<sup>3)</sup>, **11**<sup>11)</sup>, **5** von ähnlichen Strukturen, bei denen im sonst vergleichbaren Tetrahedrangerüst die Baugruppen  $MCp(CO)_2$ ,  $MCpCO$  und  $MCp$  vorliegen. Die wesentlichen Variablen in dieser Serie sind die Metall-Metall-Abstände, die von der Zahl der CO-Gruppen im Molekül abhängen. Während für den  $FeCo(CO)_6$ -Molekülteil in allen drei Fällen vergleichbare Verhältnisse herrschen (Fe – Co = 264 – 266 pm), ändert sich die geometrische Situation des jeweils dritten Metallatoms deutlich. Es leidet in **10** an einer deutlichen, in **11** an einer mittleren und in **5** an praktisch keiner Ligandenhäufung. Die durchschnittlichen M – Fe- bzw. M – Co-Bindungslängen in **10** (284 pm), **11** (266 pm) und **5** (250 pm) drücken dies klar aus. Auch gegenüber dem Cluster **12**<sup>16)</sup> (M – M = 262 pm) erfährt **5** eine deutliche Verkürzung der Metall-Metall-Bindungen, was dafür spricht, daß der Raumbedarf der Cyclopentadienylgruppe in **5** geringer als der von drei Carbonylliganden in **12** ist. An den Dreikernclustern wiederholen sich damit systematische Einflüsse auf Metall-Metall-Abstände, die wir schon an Serien von Zweikernkomplexen beobachtet haben<sup>19)</sup>.

Die Metall-Phosphor-Abstände in **5** unterscheiden sich nicht so deutlich wie in **4**. Zwar ist die Ni – P-Bindung die kürzeste, sie liegt aber dennoch im üblichen Bereich der M – P-Abstände bei Phosphiniden-verbrückten Dreikernclustern<sup>3,11,16)</sup>. Bei den Vierkernclustern der Art wie **4** sind dagegen die M – P-Abstände stets deutlich länger. Der *tert*-Butylsubstituent steht in gestaffelter Anordnung über dem Metallatom-Dreieck, wie es auch bei **11** beobachtet wird. Der sehr symmetrische Gesamteindruck des Moleküls wird damit vervollständigt.

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

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben<sup>20</sup>. Die neuen Komplexe sind in Tab. 4 charakterisiert.

**Umsetzung von 1a mit 2:** 0.82 g (1.74 mmol) **1a** wurden mit 0.53 g (1.75 mmol) **2** in 125 ml Benzol 2 h unter Rückfluß gekocht. Dabei bildete sich nach kurzer Zeit ein Metallspiegel an der Kolbenwand, und ein unlöslicher brauner Niederschlag fiel aus. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des gebildeten CpCo(CO)<sub>2</sub> i. Vak. wurde der Rückstand zweimal mit je 40 ml Benzol/*n*-Hexan (1:10) extrahiert und mit Benzol/*n*-Hexan (1:10) (1. Fraktion) und Benzol/*n*-Hexan (1:4) (2. und 3. Fraktion) über eine 2.5 × 60 cm-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (violett): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren wurden 0.30 g (37%) **1a** zurückerhalten.

2. Fraktion (braunrot): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 20 mg (4%) **3**.

3. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 10 ml *n*-Hexan bei -30 °C wurden 60 mg (11%) **4** in Form schwarzer Kristalle erhalten, die sich oberhalb 200 °C zersetzen, ohne zu schmelzen.

Tab. 4. Charakterisierung der neuen Komplexe

	Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	M	
4	<i>cyclo</i> -[(η <sup>5</sup> -Cyclopentadienyl)-nickel](dicarbonylcobalt)-bis-(μ <sub>4</sub> -methylphosphiniden)-bis-(tricarboneisen)-(2Co-Fe, 2Fe-Ni)	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> CoFe <sub>2</sub> NiO <sub>8</sub> P <sub>2</sub> (610.5)	Ber. 29.51 Gef. 29.24	1.82 1.59	Co Co	9.65 9.34
5	μ <sub>3</sub> -( <i>tert</i> -Butylphosphiniden)-tricarboneisen- <i>cyclo</i> -[η <sup>5</sup> -(cyclopentadienyl)nickel](tricarboneisen)(Co-Fe, Co-Ni, Fe-Ni)	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> CoFeNiO <sub>6</sub> P (494.7)	Ber. 36.42 Gef. 36.62	2.85 2.65	Co Co	11.91 12.17
6	μ <sub>3</sub> -( <i>tert</i> -Butylphosphiniden)-tricarboneisen- <i>cyclo</i> -bis[η <sup>5</sup> -(cyclopentadienyl)nickel]eisen-(2Fe-Ni, Ni-Ni)	C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> FeNi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (475.6)	Ber. 42.93 Gef. 42.99	4.03 3.99	Fe Fe	11.74 11.93
7	μ <sub>3</sub> -( <i>tert</i> -Butylphosphiniden)-tricarboneisen- <i>cyclo</i> -{μ-carbonyl-bis[(η <sup>5</sup> -cyclopentadienyl)-cobalt]}eisen-(Co-Co, 2Co-Fe)	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> Co <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> P (504.0)	Ber. 42.89 Gef. 43.58	3.80 3.67	Co Co	23.38 23.12

**Umsetzung von 1b mit 2:** 2.66 g (5.18 mmol) **1b** wurden in 150 ml Benzol mit 0.80 g (2.63 mmol) **2** 8 h unter Rückfluß gekocht. Dabei bildete sich ein Metallspiegel an der Kolbenwand, und ein brauner unlöslicher Niederschlag setzte sich ab. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels und des gebildeten CpCo(CO)<sub>2</sub> i. Vak. wurde der Rückstand in 50 ml Benzol/*n*-Hexan (1:10) gelöst und mit Benzol/*n*-Hexan (1:10) (1.-3. Fraktion) und Benzol/*n*-Hexan (1:4) (4. und 5. Fraktion) über eine 2.5 × 60 cm-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (violett): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus *n*-Hexan wurden 1.08 g (41%) **1b** zurückerhalten.

2. Fraktion (braun): CpCo(CO)<sub>2</sub> (wenig).

3. Fraktion (grün): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 10 ml *n*-Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wurden 90 mg (4%) **5** in Form grüner Kristalle erhalten, die sich oberhalb  $180^{\circ}\text{C}$  zersetzen, ohne zu schmelzen.

4. Fraktion (rotbraun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 5 ml *n*-Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wurden 30 mg (1%) **6** in Form dunkelbrauner Kristalle gewonnen, die sich ab  $130^{\circ}\text{C}$  zersetzen, ohne zu schmelzen.

5. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 10 ml *n*-Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  wurden 20 mg (1%) **7** in Form brauner watteähnlicher Nadelchen erhalten, die sich oberhalb  $180^{\circ}\text{C}$  zersetzen, ohne zu schmelzen.

#### Kristallstrukturanalysen\*)

4: Ein Kristall der Größe  $0.22 \times 0.18 \times 0.33$  mm wurde aus *n*-Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten. Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 8$ ,  $a = 1740.2$  (4),  $b = 1445.3$  (2),  $c = 1751.5$  (3) pm,  $\beta = 108.61$  ( $2^{\circ}$ ).

Tab. 5. Atomparameter von **4**

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Fe1	0,05586(9)	0,6632(1)	0,14327(9)	Fe1'	0,5863(1)	0,8426(1)	0,1575(1)
Fe2	0,18247(9)	0,8383(1)	0,08300(9)	Fe2'	0,6616(1)	0,6340(1)	0,0798(1)
Ni	0,19352(8)	0,7435(1)	0,21091(8)	Co'	0,5585(1)	0,6677(1)	0,1548(1)
Co	0,04245(9)	0,7546(1)	0,01568(9)	Ni'	0,69090(9)	0,8090(1)	0,08366(9)
P1	0,0847(2)	0,8156(2)	0,1401(2)	P1'	0,5701(2)	0,7508(2)	0,0502(2)
P2	0,1574(2)	0,6867(2)	0,0901(2)	P2'	0,6823(2)	0,7308(2)	0,1853(2)
C11	0,0840(8)	0,543(1)	0,1636(8)	C11'	0,6468(9)	0,919(1)	0,2333(8)
O11	0,1044(7)	0,4693(7)	0,1787(8)	O11'	0,6886(9)	0,9669(9)	0,2780(7)
C12	0,0017(8)	0,6776(9)	0,2122(8)	C12'	0,5141(9)	0,925(1)	0,0982(9)
O12	-0,0313(6)	0,6841(9)	0,2588(7)	O12'	0,4686(9)	0,9766(9)	0,0629(8)
C13	-0,0315(8)	0,6481(9)	0,0513(7)	C13'	0,5205(8)	0,799(1)	0,2104(8)
O13	-0,0914(6)	0,6176(8)	0,0129(6)	O13'	0,4803(7)	0,8001(8)	0,2505(7)
C21	0,2727(7)	0,8163(9)	0,0621(8)	C21'	0,7611(9)	0,5835(9)	0,1227(9)
O21	0,3324(6)	0,8054(8)	0,0490(7)	O21'	0,8222(6)	0,5500(7)	0,1467(7)
C22	0,2138(7)	0,9438(8)	0,1386(8)	C22'	0,646(1)	0,619(1)	-0,025(1)
O22	0,2354(7)	1,0058(6)	0,1778(6)	O22'	0,638(1)	0,613(1)	-0,0920(7)
C23	0,1310(7)	0,8883(9)	-0,0125(8)	C23'	0,6041(8)	0,535(1)	0,0956(9)
O23	0,1074(5)	0,9287(7)	-0,0722(6)	O23'	0,5793(7)	0,4626(7)	0,0950(8)
C31	0,0442(7)	0,693(1)	-0,0721(8)	C31'	0,5750(9)	0,606(1)	0,2455(9)
O31	0,0467(7)	0,6527(8)	-0,1266(6)	O31'	0,5810(9)	0,564(1)	0,3020(8)
C32	-0,0384(8)	0,837(1)	-0,0245(7)	C32'	0,4579(8)	0,6322(9)	0,1032(9)
O32	-0,0873(6)	0,8883(8)	-0,0531(6)	O32'	0,3947(6)	0,6051(9)	0,0694(9)
C41	0,251(1)	0,655(1)	0,3037(9)	C41'	0,785(1)	0,903(1)	0,119(1)
C42	0,3101(8)	0,698(1)	0,2765(8)	C42'	0,8100(8)	0,825(1)	0,088(1)
C43	0,3022(8)	0,794(1)	0,2880(8)	C43'	0,758(1)	0,816(1)	0,004(1)
C44	0,242(1)	0,810(1)	0,3215(8)	C44'	0,704(1)	0,888(2)	-0,011(1)
C45	0,2075(9)	0,725(1)	0,3312(8)	C45'	0,721(1)	0,942(1)	0,059(1)
C51	0,0335(7)	0,9093(8)	0,1775(8)	C51'	0,4870(7)	0,7644(9)	-0,0475(7)
C52	0,2063(7)	0,5913(7)	0,0510(8)	C52'	0,7656(8)	0,722(1)	0,2836(7)

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50318, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$V = 4.175 \text{ nm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.95$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.92 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 32.45 \text{ cm}^{-1}$ . Zur Strukturklärung (mit Direktmethoden) dienen 4444 Reflexe.  $R$  (ohne H-Atome, sonstige Atome anisotrop, Einheitswichtung) = 0.047. Restelektronendichten zwischen  $+1.0$  und  $-0.9 \times 10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^3$ . Atomparameter siehe Tab. 5 und 6.

Tab. 6. Temperaturfaktoren von 4

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23	Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Fe1	3.60(9)	3.94(9)	4.59(9)	-1.28(7)	1.02(7)	0.19(8)	Fe1'	5.3(1)	4.03(9)	4.54(9)	-0.33(8)	2.35(8)	-0.80(8)
Fe2	3.54(9)	2.80(8)	5.1(1)	-0.44(7)	1.39(7)	0.28(7)	Fe2'	5.4(1)	3.50(9)	4.7(1)	0.62(8)	1.13(8)	-0.28(8)
Ni	3.58(8)	3.69(8)	4.12(8)	-0.27(6)	0.43(6)	0.16(6)	Ni'	4.32(8)	4.41(8)	4.28(8)	-0.24(7)	1.69(7)	0.49(7)
Co	3.99(9)	6.6(1)	4.08(9)	0.25(8)	0.28(7)	-0.37(8)	Co'	5.0(1)	6.8(1)	6.4(1)	-2.06(9)	1.18(9)	1.97(9)
P1	3.4(1)	3.7(2)	4.2(2)	0.0(1)	0.9(1)	0.0(1)	P1'	4.0(2)	4.1(2)	3.8(2)	0.1(1)	0.6(1)	-0.2(1)
P2	3.9(2)	2.9(1)	4.6(2)	-0.6(1)	1.2(1)	-0.2(1)	P2'	4.6(2)	4.6(2)	3.3(2)	-0.5(1)	0.8(1)	0.3(1)
C11	6.5(9)	7(1)	8(1)	-1.9(8)	2.1(7)	0.2(8)	C11'	10(1)	8(1)	6.9(9)	-3.2(8)	4.9(8)	-2.6(8)
O11	11.6(9)	5.3(7)	14(1)	-0.2(6)	1.6(8)	3.1(7)	O11'	19(1)	11(1)	10.7(9)	-8.2(9)	4.8(9)	-5.4(8)
C12	5.5(8)	7.3(9)	5.9(8)	-1.7(7)	2.2(7)	-0.1(7)	C12'	9(1)	6.5(9)	8(1)	2.2(8)	4.4(9)	0.7(8)
O12	8.7(7)	14(1)	8.5(7)	-2.7(7)	4.2(6)	-0.7(7)	O12'	16(1)	10.7(9)	13(1)	7.6(9)	7.4(9)	4.6(8)
C13	5.6(8)	6.8(9)	4.9(7)	-0.3(7)	0.7(6)	-0.6(6)	C13'	7.2(9)	9(1)	6.9(9)	-0.7(8)	4.1(8)	1.3(8)
O13	6.9(6)	12.3(9)	7.2(6)	-6.2(6)	0.3(5)	-0.2(6)	O13'	10.8(9)	11.7(9)	11.7(9)	-1.7(7)	8.1(8)	-1.7(7)
C21	4.1(7)	6.2(8)	7.5(9)	-0.4(6)	3.2(6)	0.9(7)	C21'	6.8(9)	4.3(7)	9(1)	0.7(7)	1.8(8)	1.0(7)
O21	6.8(7)	9.8(8)	13.4(9)	1.0(6)	4.9(7)	1.4(7)	O21'	7.2(7)	8.3(8)	14(1)	2.9(6)	3.1(7)	1.9(7)
C22	5.7(8)	4.8(7)	7.2(9)	-0.7(6)	0.9(7)	-0.3(6)	C22'	12(1)	5.5(9)	8(1)	3.2(9)	4(1)	-0.6(8)
O22	11.9(9)	5.1(6)	10.6(8)	-2.3(6)	1.7(7)	-2.9(5)	O22'	24(2)	15(1)	5.7(7)	5(1)	5.1(9)	-1.5(8)
C23	5.7(8)	5.6(8)	6.7(9)	0.6(6)	2.2(7)	0.5(7)	C23'	4.7(8)	7(1)	9(1)	1.4(7)	0.5(7)	1.4(8)
O23	6.9(6)	8.0(7)	7.6(6)	-0.8(5)	0.9(5)	3.4(6)	O23'	11.1(9)	3.7(6)	16(1)	-1.4(6)	3.7(8)	-0.8(6)
C31	4.6(7)	9(1)	4.6(8)	-1.3(7)	0.3(6)	1.0(7)	C31'	8(1)	9(1)	8(1)	-3.2(9)	2.8(9)	0.9(9)
O31	12.2(9)	11.5(9)	5.7(6)	-1.5(7)	2.6(6)	-3.4(6)	O31'	15(1)	18(1)	10(1)	-5(1)	2.9(9)	7(1)
C32	4.9(7)	7.8(9)	5.2(8)	-0.7(7)	1.1(6)	1.0(7)	C32'	4.9(8)	5.0(8)	11(1)	0.2(7)	2.2(8)	0.0(8)
O32	5.9(6)	10.4(8)	10.5(8)	3.0(6)	0.0(6)	3.5(7)	O32'	4.4(6)	11.1(9)	21(1)	-1.6(6)	2.0(8)	-3.2(9)
C41	7(1)	6.6(9)	6.7(9)	0.8(8)	-1.4(8)	2.2(8)	C41'	8(1)	8(1)	11(1)	-4.9(9)	4(1)	0(1)
O42	4.7(8)	10(1)	6.0(9)	2.5(8)	-2.0(7)	-1.1(8)	O42'	4.9(8)	9(1)	12(1)	-0.7(8)	5.0(9)	3(1)
C43	5.5(9)	8(1)	6.7(9)	-2.8(8)	-1.7(7)	0.3(8)	C43'	9(1)	13(2)	10(1)	-3(1)	8(1)	0(1)
C44	8(1)	9(1)	4.5(8)	1.3(9)	-0.9(7)	-2.8(8)	C44'	7(1)	15(2)	8(1)	-1(1)	1.9(9)	5(1)
C45	7(1)	13(2)	3.9(7)	-1(1)	0.9(7)	2.4(9)	C45'	9(1)	6(1)	13(2)	-0.8(9)	5(1)	5(1)
C51	5.2(7)	5.5(8)	8.1(9)	1.8(6)	3.2(7)	-1.1(7)	C51'	5.1(7)	7.5(9)	4.4(7)	-0.2(7)	-2.3(6)	-0.4(6)
C52	6.3(8)	2.5(6)	8.9(9)	0.4(6)	3.4(7)	-1.7(6)	C52'	6.1(8)	8(1)	4.0(7)	-0.7(7)	-1.9(6)	1.4(7)

Tab. 7. Atomparameter von 5

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Ni	0.509(1)	0.1791(2)	0.8164(6)	C24	0.318(4)	0.231(2)	0.869(3)
Co	0.781(1)	0.1854(2)	0.7823(6)	C25	0.464(3)	0.237(2)	0.938(1)
Fe	0.563(1)	0.1034(2)	0.6750(6)	C31	0.843(4)	0.270(3)	0.860(2)
P	0.588(1)	0.2444(4)	0.7063(7)	O31	0.887(4)	0.330(2)	0.912(2)
C11	0.663(3)	0.091(1)	0.583(2)	C32	0.924(3)	0.197(2)	0.710(2)
O11	0.732(2)	0.085(1)	0.520(1)	O32	1.013(3)	0.208(2)	0.660(2)
C12	0.579(3)	-0.007(2)	0.732(2)	C33	0.840(4)	0.083(2)	0.845(2)
O12	0.587(2)	-0.075(1)	0.769(1)	O33	0.885(4)	0.022(2)	0.887(2)
C13	0.381(3)	0.100(1)	0.621(2)	C41	0.534(3)	0.355(1)	0.646(1)
O13	0.255(2)	0.098(1)	0.582(1)	C42	0.364(5)	0.349(2)	0.605(3)
C21	0.513(5)	0.146(3)	0.953(2)	C43	0.641(5)	0.361(2)	0.574(2)
C22	0.409(3)	0.090(1)	0.902(2)	C44	0.586(7)	0.430(2)	0.717(3)
C23	0.291(5)	0.144(3)	0.847(3)				

5: Ein Kristall der Größe  $0.42 \times 0.20 \times 0.21$  mm wurde aus *n*-Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  erhalten. Raumgruppe Cc,  $Z = 4$ ,  $a = 878.9$  (4),  $b = 1464.2$  (6),  $c = 1508.8$  (5) pm,  $\beta = 96.99$  (1)°,  $V = 1.927$  nm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 1.70$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.71$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 26.42$  cm<sup>-1</sup>. Zur Strukturlösung (mit Direktmethoden) dienen 1708 Reflexe.  $R$  (ohne H-Atome, sonstige Atome anisotrop, Einheitswichtung) = 0.051. Restelektronendichten zwischen  $+0.8$  und  $-0.9 \times 10^6$  e · pm<sup>-3</sup>. Atomparameter siehe Tab. 7 und 8.

Tab. 8. Temperaturfaktoren von 5

Atom	U11	U22	U33	U13	U12	U23	Atom	U11	U22	U33	U13	U12	U23
Ni	5.8(2)	3.9(2)	4.7(2)	2.0(2)	0.5(2)	0.2(1)	C24	9(3)	7(2)	12(3)	8(3)	5(2)	3(2)
Co	5.2(2)	5.2(2)	4.8(2)	1.6(2)	0.7(2)	0.6(2)	C25	8(1)	7(1)	6(1)	3(1)	-2(1)	-1.5(9)
Fe	7.0(3)	2.5(2)	5.0(2)	2.6(2)	0.1(2)	-0.3(2)	C31	7(2)	12(3)	4(1)	0(2)	0(2)	0(2)
P	4.7(4)	3.5(3)	4.1(3)	1.1(3)	0.5(3)	-0.4(3)	O31	18(3)	9(2)	9(2)	2(2)	-2(2)	0(2)
C11	7(1)	4(1)	6(1)	2(1)	1(1)	-0.1(9)	C32	5(2)	8(2)	7(2)	2(2)	-1(2)	1(2)
O11	8.2(8)	6.6(8)	6.5(8)	2.4(7)	0.3(7)	-0.6(6)	O32	10(2)	14(2)	13(2)	7(2)	1(2)	3(2)
C12	7(1)	4(1)	8(1)	2(1)	1(1)	0.5(9)	C33	8(2)	7(2)	7(2)	2(2)	2(2)	3(2)
O12	8.4(8)	4.4(8)	8.0(8)	1.4(6)	0.7(7)	1.1(6)	O33	16(3)	8(2)	11(2)	6(2)	4(2)	4(1)
C13	7(1)	4(1)	5(1)	2(1)	0(1)	0(1)	C41	7(1)	4(1)	6(1)	1(1)	1(1)	-0.1(9)
O13	6.4(9)	5.9(8)	7.3(8)	0.5(7)	-0.3(7)	0.1(6)	C42	8(3)	8(2)	14(3)	0(2)	3(2)	4(2)
C21	6(3)	20(4)	4(2)	0(2)	2(3)	2(2)	C43	19(4)	3(2)	10(2)	9(2)	2(2)	2(2)
C22	8(1)	6(1)	6(1)	4(1)	0(1)	1(1)	C44	24(5)	2(1)	9(3)	2(3)	1(2)	-1(2)
C23	10(3)	12(3)	15(4)	8(3)	0(3)	-3(3)							

- 1) H. Beurich, R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2409 (1982).
- 2) F. Richter und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3224 (1982).
- 3) M. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **116**, 2748 (1983), vorstehend.
- 4) Vgl. G. Huttner, J. Schneider, H. D. Müller, G. Mohr, J. v. Seyerl und L. Wohlfahrt, Angew. Chem. **91**, 82 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 76 (1979).
- 5) M. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **116**, 2311 (1983).
- 6) E. Sappa, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, J. Organomet. Chem. **199**, 243 (1980).
- 7) P. Braunstein, E. Sappa, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, Inorg. Chim. Acta Lett. **45**, L 191 (1980).
- 8) E. Sappa, A. M. Manotti Lanfredi und A. Tiripicchio, J. Organomet. Chem. **221**, 93 (1981).
- 9) H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer und D. Wolters, Chem. Ber. **116**, 1219 (1983).
- 10) R. C. Ryan, C. U. Pittman, J. P. O'Connor und L. F. Dahl, J. Organomet. Chem. **193**, 247 (1980).
- 11) M. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **116**, 2322 (1983).
- 12) H. Beurich und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2385 (1982).
- 13) S. Aime, L. Milone, D. Osella, A. Tiripicchio und A. M. Manotti Lanfredi, Inorg. Chem. **21**, 501 (1982).
- 14) P. A. Elder, B. H. Robinson und J. Simpson, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 1771.
- 15) P. Lindsay und B. H. Robinson, Privatmitteilung.
- 16) H. Beurich, T. Madach, F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **91**, 751 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 690 (1979).
- 17) J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner, Chem. Ber. **115**, 989 (1982).
- 18) R. Colton und M. J. McCormick, Coord. Chem. Rev. **31**, 1 (1980).
- 19) Vgl. H. Vahrenkamp und E. Keller, Chem. Ber. **112**, 1991 (1979), und darin zitierte Arbeiten.
- 20) R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).

[364/82]