

Doppelcluster aus zwei ligandenverbrückten Dreikernclustern

Ute Honrath, Liu Shu-Tang und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 27. Dezember 1983

In Anlehnung an die Synthesen einfacher RPM_3 -Cluster wurden $\text{M}_3\text{P}-\text{R}'-\text{PM}_3$ -Doppelcluster gewonnen. Vorläufer der Verknüpfungseinheiten $\text{P}-\text{R}'-\text{P}$ ($\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$ oder $4,4'\text{-C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$) waren die z. T. neuen bifunktionellen Phosphane $\text{X}_2\text{P}-\text{R}'-\text{PX}_2$ ($\text{X} = \text{NEt}_2, \text{Cl}, \text{H}$). Ihre Umsetzung mit geeigneten Eisen- und/oder Cobaltcarbonylkomplexen ergab in geringen Ausbeuten die Doppelcluster mit $\text{M}_3 = \text{Co}_3(\text{CO})_9, \text{FeCo}_2(\text{CO})_9, \text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9$ und $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$. Austausch aller Hydridliganden im Bis- H_2Fe_3 -Cluster gegen R_3PAu -Einheiten lieferte den Doppel-Fünfkerncluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2(\text{CO})_9\text{Fe}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PFe}_3(\text{CO})_9(\text{AuPPh}_3)_2$. Aus den ESR-Spektren folgt, daß die beiden ungepaarten Elektronen in den Bis- $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ -Doppelclustern nicht miteinander in Wechselwirkung treten. Dementsprechend zeigen die Bis- Co_3 - und Bis- FeCo_2 -Doppelcluster elektrochemisch die Charakteristika gleichzeitiger zweifacher Einelektronen-Übergänge.

Double Clusters Containing Two Ligand-bridged Trinuclear Clusters

Using the patterns for the synthesis of simple RPM_3 clusters we obtained $\text{M}_3\text{P}-\text{R}'-\text{PM}_3$ double clusters. Precursors of the connecting units $\text{P}-\text{R}'-\text{P}$ ($\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$ or $4,4'\text{-C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4$) were the partially new bifunctional phosphanes $\text{X}_2\text{P}-\text{R}'-\text{PX}_2$ ($\text{X} = \text{NEt}_2, \text{Cl}, \text{H}$). Their reaction with appropriate iron and/or cobalt carbonyl complexes gave low yields of the double clusters with $\text{M}_3 = \text{Co}_3(\text{CO})_9, \text{FeCo}_2(\text{CO})_9, \text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9$, and $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9$. Exchange of all hydride ligands of the bis- H_2Fe_3 cluster for R_3PAu units yielded the double pentanuclear cluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2(\text{CO})_9\text{Fe}_3\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PFe}_3(\text{CO})_9(\text{AuPPh}_3)_2$. The ESR spectra show that the two unpaired electrons in the bis- $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ double clusters are not interacting. Accordingly, the bis- Co_3 and bis- FeCo_2 double clusters show the electrochemical characteristics of simultaneous twofold one-electron transfers.

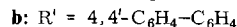
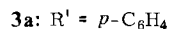
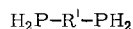
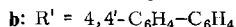
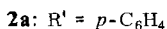
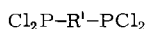
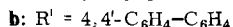
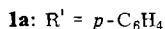
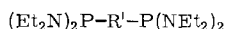
Organometall-Cluster enthalten delokalisierte Elektronensysteme, was sich an ihren Spektren¹⁾, ihrem Redoxverhalten²⁾ und ihrer Multimetall-Reaktivität³⁾ zeigt. Eine Vergrößerung dieser Systeme sollte, analog zu den organischen π -Elektronensystemen, ungewöhnliche Moleküleigenschaften zugänglich machen. Dies ist einer der Anlässe zur Untersuchung vieltatomiger Cluster⁴⁾, einem bis heute recht schwierigen Arbeitsgebiet. Uns erschien es lohnend, einen anderen Ansatz dazu zu erproben, nämlich die Verknüpfung mehrerer Cluster über eine delokalisationsfähige organische Einheit. Die vorliegende Arbeit beschreibt Versuche, zwei Dreikernkomplexe über *p*-Phenyl- und 4,4'-Biphenylen-Gruppen miteinander zu verbinden.

Bifunktionelle Vorstufen

Das für die Doppelcluster benutzte Synthesekonzept lehnte sich an unsere Erfahrungen mit der Synthese Hauptgruppenelement-verbrückter einfacher Dreikerncluster an.

Diese lassen sich z. T. einfach aus einer funktionellen Hauptgruppenelementverbindung und geeigneten Carbonylmetallverbindungen zusammensetzen, wofür die lange bekannte Synthese der $\text{RCCO}_3(\text{CO})_9$ -Cluster aus RCCl_3 und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ein Beispiel ist⁵⁾. Als Nebenprodukte entsprechender Synthesen waren früher auch schon Doppelcluster angefallen, in denen zwei $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ -Einheiten über eine Kohlenstoff-Kette miteinander verbunden sind⁵⁾. Unsere Versuche, nun gezielt zu solchen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{R}'-\text{CCO}_3(\text{CO})_9$ -Verbindungen zu kommen (z. B. durch Anwendung bekannter Verfahren auf die Reagenzien $\text{Cl}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CCl}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_4\text{Li}$ oder $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CCO}_3(\text{CO})_9$), scheiterten jedoch. Durch Ausweichreaktionen fielen nur einfache Cluster des Typs $\text{X}-\text{CCO}_3(\text{CO})_9$ an.

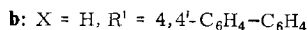
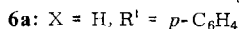
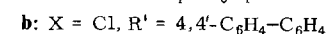
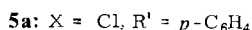
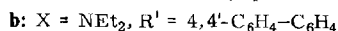
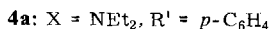
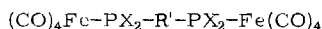
Erfolgreicher waren die Versuche zur Verknüpfung zweier Phosphiniden-verbrückter Cluster. Sie gelangen für die Verbrückungseinheiten $\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}$ und $\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}$, deren *p*-Phenylen- bzw. 4,4'-Biphenylylen-Bausteine im folgenden als R' bezeichnet werden. Sie setzten als Ausgangsmaterialien die bifunktionellen Phosphane **1**–**3** voraus, von denen nur **1a**, **2a** und **3a** bisher beschrieben waren^{6–8)}.



Durch Modifikation der beschriebenen Synthese⁷⁾ wurde aus $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ über $\text{Li}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Li}$ und dessen Umsetzung mit $\text{ClP}(\text{NEt}_2)_2$ nun **1a** in 57% Ausbeute zugänglich. Analog entstand **1b** ausgehend von $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}$ in 79% Ausbeute. In hohen Ausbeuten verliefen auch die Umsetzungen von **1a** und **b** mit etherischer HCl -Lösung zu **2a** und **2b**. Die weitere Reaktion mit LiAlH_4 führte nur von **2b** fast quantitativ zu **3b**, während **2a** sich zu 59% zu **3a** umsetzte.

Die *p*-Phenylen- bzw. 4,4'-Biphenylylendiphosphane **1**–**3** sind farblose Festkörper. **1a**, **b** und **2a**, **b** sind wenig empfindlich gegen die Luftfeuchtigkeit, **3a** und **b** sind sehr oxidationsempfindlich. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen **1**–**3** das übliche Aromaten-Multipllett. Dazu treten bei **1** die Doppelquartett-Triplett-Muster für die Ethylgruppen und für **3** die weitgespreizten Dubletts für die PH_2 -Einheiten auf (**3a**: 3.95 ppm/198 Hz; **3b**: 3.98 ppm, 199 Hz).

Eine der Aufbausequenzen für RP -verbrückte Dreikerncluster enthält als Zwischenstufen die funktionellen Einkernkomplexe $\text{RPX}_2-\text{Fe}(\text{CO})_4$ ⁹⁾. Der Weg zu Doppelclustern sollte daher auch die doppelt funktionellen Bis- $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe **4**, **5** und **6** einschließen. Wir versuchten ihre Darstellung aus **1**–**3** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$.



Die gewünschten Zweikernkomplexe **4** entstanden so nicht. Aus **1a** oder **b** und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bildeten sich Produktgemische, in denen laut IR-Spektrum Substanzen mit

(CO)₃Fe(PRX₂)₂-Einheiten stark vertreten waren. Umgekehrt bestätigte sich die Befürchtung nicht, daß Fe₂(CO)₉ gegenüber **2a** und **b** als Enthalogenerierungsmittel wirken und die Entstehung von **5a** und **b** verhindern würde. Nach kurzen Reaktionszeiten unter Lichtausschluß und bei Verwendung eines deutlichen Fe₂(CO)₉-Unterschusses bildeten sich die Zweikernkomplexe **5** in mäßigen Ausbeuten. Diese zersetzten sich allerdings auch bei tiefen Temperaturen in Lösung langsam. Erhebliche Schwierigkeiten gab es bei den Umsetzungen von **3a** und **b** mit Fe₂(CO)₉. Hauptprodukt der Reaktionen war jeweils ein orangegelbes Öl unbekannter Zusammensetzung, und die gewünschten Komplexe **6a** und **b** fielen ebenfalls nur in mäßigen Ausbeuten an. Zudem waren sie so zersetzlich, daß sie sich durch Kristallisation oder Chromatographie nicht analysenrein erhalten ließen.

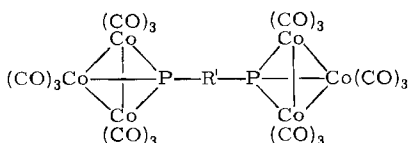
Der Komplex **5a** wurde durch ein EI-Massenspektrum abgesichert, für **6a** und **b** mußten die Weiterreaktionen ihre Existenz im Produktgemisch belegen. Die vier typischen ν(CO)-Valenzschwingungsbanden (Tab. 1) sind für **5** und **6** in Übereinstimmung mit der Erwartung.

Tab. 1. ν(CO)-IR-Daten von **5** und **6** (C₆H₁₂, cm⁻¹)

| | | | | |
|-----------|---------|--------|----------|----------|
| 5a | 2070 m | 2010 m | 1980 sst | 1970 sst |
| 5b | 2062 m | 2000 m | 1977 sst | 1967 sst |
| 6a | 2055 st | 1983 m | 1950 sst | 1943 sst |
| 6b | 2050 m | 1978 m | 1946 sst | 1938 sst |

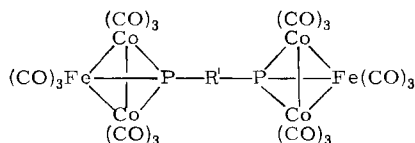
Doppel-Dreikernkomplexe

Alle Umwandlungen zu Doppelclustern orientierten sich wieder an entsprechenden Reaktionen zur Bildung einfacher Dreikerncluster. Am leichtesten erschien demnach die Darstellung der Doppelcluster **7** aus **2** und Co₂(CO)₈ in Anlehnung an entsprechende RPhCl₂/Co₂(CO)₈-Umsetzungen¹⁰. Tatsächlich bildeten sich die schwarzen, in Lösung grünen, Doppelcluster **7a** und **b** aus **2a** und **b** mit unterschüssigem Co₂(CO)₈. Als doppelt-paramagnetische Organometallkomplexe sind **7a** und **b** aber sehr zersetzlich, was zu erheblichen Verlusten bei der Chromatographie und mangelhafter Reinheit von **7b** führte.



7a: R' = *p*-C₆H₄

b: R' = 4,4'-C₆H₄-C₆H₄



8a: R' = *p*-C₆H₄

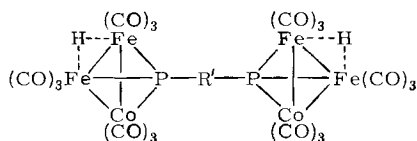
b: R' = 4,4'-C₆H₄-C₆H₄

Zu den braunen FeCo₂-Doppelclustern **8a** und **b** führten drei Wege, die aber alle nur sehr geringe Ausbeuten lieferten. Die den drei Wegen zugrundeliegenden Synthesen einfacher Dreikerncluster sind die Umsetzung von RPH₂-Fe(CO)₄ mit Co₂(CO)₈⁹, die Reaktion von Eisencarbonylkomplexen PCl-haltiger Liganden mit KCo(CO)₄⁹ und der

Metallaustausch an $\text{RPCo}_3(\text{CO})_9$ mit Hilfe von $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ¹¹⁾. Analog zum ersten Weg wurden **6a** und **b** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ umgesetzt, analog zum zweiten **5a** und **b** mit $\text{KCo}(\text{CO})_4$. Auch die Reaktion von **7a** und **b** mit $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in Analogie zum dritten Weg ergab **8a** und **b**, jedoch ließ sich dieser Metallaustausch nicht nur auf einen einmaligen Fe/Co-Ersatz beschränken (s. u.). Beide Doppelcluster **8** gingen schon bei ihrer Aufarbeitung Zersetzungsreaktionen ein, als deren Ergebnis $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ entstand. Und wie bei **7a** und **b** war die Biphenylylenverbindung **b** empfindlicher.

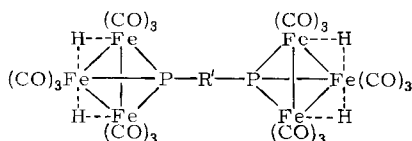
Um beim Metallaustausch an **7a** und **b** mit $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ nennenswerte Mengen an **8a** und **b** zu erhalten, mußte mindestens mit stöchiometrischen Mengen an $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ gearbeitet werden. Dies bedeutete jedoch, daß auch der Austausch einer zweiten $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit nicht zu vermeiden war. An ihre Stelle trat eine $\text{HFe}(\text{CO})_3$ -Einheit, wie es auch schon bei einfachen Dreikernclustern beobachtet wurde¹¹⁾. Die gebildeten Hydridometall-Doppelcluster **9** waren jedoch so schlecht zu handhaben, daß **9a** nicht analysenrein anfiel und **9b** nur spektroskopisch identifiziert werden konnte. Beide sind rotbraun und nicht lagerfähig.

Zur Vervollständigung der Serie von Doppelclustern mit Co_3 -, FeCo_2 - und Fe_2Co -Baugruppen wurden schließlich auch die $(\text{Fe}_3)_2$ -Doppelcluster **10a** und **b** erhalten. Sie bildeten sich in Anlehnung an einfache $\text{RPH}_2/\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Umsetzungen¹²⁾ aus **3a** und **b** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Die Reaktionen verlangten starkes Erhitzen, was zusammen mit den besseren Ausbeuten (15–20%) die beachtliche Stabilität dieser Tetrahydrido-Hexametall-Verbindungen unterstreicht. Erneut gelang es nicht, die Biphenylylen-Verbindung (**10b**) analysenrein zu erhalten. Beide Komplexe **10** sind rot und auch bei tiefen Temperaturen nur für einige Wochen lagerfähig.



9a: $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$

b: $\text{R}' = 4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4$



10a: $\text{R}' = p\text{-C}_6\text{H}_4$

b: $\text{R}' = 4,4'\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4$

Die Konstitutionsbeweise der Doppelcluster **7–10** beruhen im wesentlichen auf ihren chemischen Beziehungen untereinander und zu ihren Ausgangsverbindungen. Von keinem der Hexametall-Komplexe konnten für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden. Ein das Molekülion zeigendes Massenspektrum wurde nur von **8a** erhalten. Massenspektren von **7a**, **9a** und **10a** zeigten allerdings verschiedene RPM_3 -haltige Bruchstücke und deren Zerfallsmuster. Gute Evidenz ergibt sich aus den IR-Spektren (Tab. 2). Sie sind jeweils denen der Stammverbindungen (für **7** $\text{PhPCo}_3(\text{CO})_9$ ¹⁰⁾, für **8** $\text{PhPFe}_2\text{Co}_2(\text{CO})_9$ ⁹⁾, für **9** $\text{PhPFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{H}$ ¹¹⁾, für **10** $\text{PhPFe}_3(\text{CO})_9\text{H}_2$ ¹²⁾) sehr ähnlich. In den ¹H-NMR-Spektren wird stets das wenig informative Aromaten-Multiplett beobachtet. Dazu tritt für die Komplexe **9** und **10** das Hochfeldsignal für die Hydridliganden auf (Tab. 2).

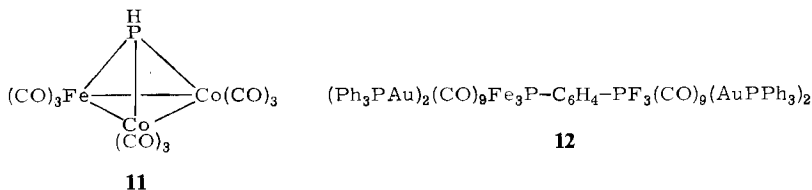
Tab. 2. IR-Daten (C_6H_{12} , cm^{-1}) und Hydrid-NMR-Resonanzen ($CDCl_3$, int. TMS, ppm, Hz) der Doppelcluster **7–10**

| | $\nu(CO)$ | | | | | | | δ/J |
|------------|-----------|----------|----------|----------|--------|--------|--------|---------------|
| 7a | 2088 m | 2031 sst | 2005 s | | | | | |
| 7b | 2090 m | 2040 sst | 2008 s | | | | | |
| 8a | 2094 m | 2055 sst | 2040 sst | 2035 Sch | 2020 s | 1988 s | 1975 s | |
| 8b | 2090 m | 2048 st | 2035 sst | 2028 Sch | 2010 s | 1980 s | 1968 s | |
| 9a | 2080 s | 2052 st | 2038 sst | 2013 m | 1995 m | 1990 s | | -20.67/37.7 |
| 9b | 2080 s | 2050 st | 2036 sst | 2010 m | 1994 m | 1988 s | | -20.79/38.1 |
| 10a | 2090 m | 2060 st | 2037 sst | 2009 sst | 1992 m | 1979 s | | -23.93/30.3 |
| 10b | 2090 m | 2058 st | 2030 sst | 2009 st | 1988 m | 1976 s | | -24 - 11/32.2 |

Chemische und physikalische Eigenschaften

Die dominierende chemische Eigenschaft der Doppelcluster **7–10** ist ihre Zersetzlichkeit, speziell die der Biphenylylenverbindungen **b**. Auch bei Lagerung bei $-30^\circ C$ waren alle Doppelcluster nach 6 Monaten zersetzt. Zersetzungsprodukte waren unlösliche Pulver, die den Hauptteil des organischen Materials enthielten sowie einfache Metallcarbonyle, von denen bei **7–9** stets $Co_4(CO)_{12}$ beobachtet wurde. Nur einmal konnte nach Zersetzung eine Clusterverbindung identifiziert werden: Erwärmen von **8a** in Lösung ergab geringe Mengen eines braunen löslichen Produktes, das als **11** identifiziert wurde.

In bezug auf elementare Cluster-Reaktionen, d. h. solche, die das Metallatom-Gerüst betreffen, hatten die Doppelcluster sich schon bei der Metallaustauschreaktion von **7** über **8** zu **9** als einsetzbar erwiesen. Eine weitere leicht realisierbare elementare Cluster-Reaktion ist der Austausch Cluster-gebundener Hydridliganden gegen R_3PAu -Einheiten²⁾. Dies ließ sich auch mit der Tetrahydrido-Verbindung **10a** realisieren. Nach Deprotonierung mit KH und Umsetzung mit Ph_3PAuCl ließen sich alle vier H-Atome durch Ph_3PAu -Gruppen ersetzen, so daß der rote Bis-Pentametall-Doppelcluster **12** entstand. Auch diese Reaktion hat ihr einfaches Analogon, nämlich in der Umsetzung von $H_2Fe_3(CO)_9S$ mit KH und Ph_3PAuCl ¹³⁾.



11 wurde durch ein EI-Massenspektrum eindeutig identifiziert. Bei **12** ließen die hohe Molmasse und die geringe Neigung zur Bildung guter Einkristalle einen zweifelsfreien Konstitutionsbeweis bisher nicht zu. Die IR-Spektren von **11** und **12** (Tab. 3) entsprechen denen der Vergleichsverbindungen $RPFeCo_2(CO)_9$ ⁹⁾ und $(Ph_3PAu)_2Fe_3(CO)_9S$ ¹³⁾. Das ¹H-NMR-Spektrum von **12** ist ohne Informationswert, während in dem von **11** das P-H-Dublett mit der typisch großen Kopplungskonstante auftaucht. Nachdem wir die

von Urry publizierte Synthese von $\text{HPCo}_2\text{Cr}(\text{CO})_{11}$ ¹⁴⁾ nicht reproduzieren konnten¹⁵⁾, scheint **11** der erste gesicherte Cluster zu sein, der durch die PH-Einheit, den Grundkörper der Phosphinidene, verbrückt ist.

Tab. 3. IR- (C_6H_{12} , cm^{-1}) und ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , int. TMS, ppm, Hz) von **11** und **12**

| | $\nu(\text{CO})$ | | | δ/J |
|-----------|------------------|-----------|----------|------------|
| 11 | 2102 s | 2063 st | 2058 sst | 4.67/285 |
| | 2040 m | 2030 s | 1985 s | |
| 12 | 2058 s | 2026 m | 1998 sst | 7.41 m |
| | 1975 st | 1954 m, b | | |

Zur Frage der Elektronen-Delokalisation in den Doppelclustern gaben zwei Messungen vorläufige Auskunft. So waren von beiden paramagnetischen Verbindungen **7** bei Raumtemperatur in *n*-Hexan-Lösung ESR-Spektren zu erhalten. Beide zeigen gut aufgelöste symmetrische 22-Linien-Multipletts (**7a**: $g = 2.030$, $a = 34.0$ G; **7b**: $g = 2.024$, $a = 32.9$ G), die die Kopplung des Elektronen-Spins mit den Kernspins von drei Cobaltatomen belegen. Die isotropen g -Werte liegen bei dem des freien Elektrons, und die Hfs-Konstanten entsprechen derjenigen im Cluster $\text{PhPCo}_3(\text{CO})_9$ ¹⁶⁾. Dies ist nur so zu interpretieren, daß zwei voneinander unabhängige Co_3 -Einheiten mit je einem ungepaarten Elektron vorliegen, im Gegensatz zu der Erwartung bei vollständiger Elektronen-Delokalisation, die zu einem Triplett-Zustand Anlaß geben sollte.

Zur gleichen Aussage führte die elektrochemische Untersuchung der Bis- Co_3 - bzw. Bis- FeCo_2 -Doppelcluster **7a** und **8a**. **7a** wird bei einem Potential (gegen Ag/AgCl) von + 0.45 V reversibel oxidiert und **8a** bei - 0.81 V reduziert. Diese Potentiale sind nur geringfügig verschieden von denjenigen für die Cluster $\text{PhPCo}_3(\text{CO})_9$ und $\text{PhPFeCo}_2(\text{CO})_9$ ¹⁷⁾. Aus der Form der DC- und cyclischen Voltammogramme ist in beiden Fällen sauber das Vorliegen von reversiblen Einelektronen-Übergängen herauszulesen. Die Diffusionsgrenzströme in den DC-Voltammogrammen sind jedoch bei gleicher Konzentration doppelt so hoch wie diejenigen der einfachen Dreikerncluster. Es werden also mit hoher Wahrscheinlichkeit im Redoxschritt zwei Elektronen übertragen. Die Cluster **7a** und **8a** gehorchen damit dem von Bard und Savéant beschriebenen Modell für zwei voneinander unabhängige Redoxzentren im gleichen Molekül^{18,19)}. Bei Elektronen-Delokalisation und damit Vorliegen der beiden ungepaarten Elektronen in einem gemeinsamen oder entarteten Niveau sollten dagegen zwei sukzessive Einelektronen-Redoxschritte auftreten.

In bezug auf die physikalisch-chemische Fragestellung haben die Doppelcluster also nicht die Erwartungen erfüllt. Da auch ihre Präparation und ihre Stabilität nicht unproblematisch sind, halten wir es für sinnvoll, zunächst andere Wege zu ähnlichen polymetallic Systemen zu suchen. Die Brauchbarkeit des Prinzips, mehrere Cluster-Einheiten auf konventionelle Weise miteinander zu verknüpfen, ist jedoch bestätigt. Und es sollte ausbaufähig sein.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für Massenspektren und Herrn J. Kaiser vom hiesigen Institut für Organische Chemie und Biochemie für ESR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben²⁰⁾. Das verwendete Kieselgel war 12 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 4 charakterisiert.

Bifunktionelle Organophosphane

1a⁷⁾: 11.0 g (46.6 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 600 ml Petrolether (30–60°C) wurden mit 64.0 ml (102.4 mmol) einer 1.6 M Hexanlösung von *n*-Butyllithium versetzt und 22 h unter Rückfluß erhitzt. Es bildeten sich 2.6 g (62%) *p*-Phenylendilithium als gelber Feststoff, der jedoch nicht isoliert wurde. Er wurde als Suspension in einen Tropftrichter übergeführt und zu 13.0 g (61.7 mmol) CIP(NEt₂)₂ in 150 ml Hexan langsam unter heftigem Rühren getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde vom Unlöslichen filtriert und das Filtrat auf die Hälfte eingengt. Abkühlen auf –30°C ergab 11.4 g (57%) farbloses **1a**.

1b: Zu 4.0 g (12.8 mmol) 4,4'-Dibrombiphenyl in 40 ml THF wurden bei –78°C 16.0 ml (25.6 mmol) einer 1.6 M Hexanlösung von *n*-Butyllithium getropft. Dann wurde auf 0°C aufgetaut und 1 h bei dieser Temp. gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf –78°C wurden 5.5 g (26.0 mmol) CIP(NEt₂)₂ in 120 ml Hexan zugetropft, auf Raumtemp. erwärmen gelassen und noch 2 h gerührt. Nach Filtration wurde i. Vak. zur Hälfte eingengt. Bei –30°C kristallisierten 5.1 g (79%) **1b**.

2a⁸⁾: 8.0 g (18.8 mmol) **1a** in 80 ml Hexan wurden tropfenweise mit 55.7 ml (150.4 mmol) einer 2.7 M etherischen HCl-Lösung versetzt. Es wurde 2 h gerührt, filtriert und das Filtrat auf 15 ml i. Vak. eingengt. Bei –30°C kristallisierten 5.0 g (95%) farbloses **2a**.

2b: Wie **2a** aus 8.2 g (16.3 mmol) **1b** in 90 ml Hexan und 50.0 ml (135.0 mmol) 2.7 M HCl-Lösung in Ether. Ausb. 5.0 g (86%).

3a⁹⁾: 5.0 g (17.9 mmol) **2a** wurden in 60 ml Hexan gelöst und zu einer Suspension von 0.36 g (9.5 mmol) LiAlH₄ in 100 ml Diethylether langsam unter starkem Rühren getropft. Nach erfolgter Zugabe wurde 1 h zum Sieden erhitzt, dann vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat i. Vak. fast bis zur Trockne eingengt. Bei –30°C kristallisierten 1.5 g (59%) **3a** in Form farbloser Kristalle.

3b: 4.7 g (13.2 mmol) **2b** wurden in 80 ml Hexan gelöst und zu einer Suspension von 0.25 g (6.6 mmol) LiAlH₄ in 160 ml Diethylether getropft. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. wurde vom Unlöslichen filtriert und das Filtrat stark eingengt. Bei –30°C kristallisierten 2.7 g (93%) **3b**.

Bis-Tetracarbonylisen-Komplexe

5a: Zu 1.66 g (4.56 mmol) Fe₂(CO)₉ und 40 ml Benzol wurden unter Lichtausschluß 0.85 g (3.04 mmol) **2a** gegeben und 5 h gerührt. Dann wurde filtriert, i. Vak. zur Hälfte eingengt und über eine 1.5 × 40-cm-Säule chromatographiert. Es wurde eine orangegelbe Fraktion mit Hexan eluiert, aus der nach Einengen auf 10 ml bei –30°C 0.56 g (30%) **5a** kristallisierten.

5b: 1.45 g (3.99 mmol) Fe₂(CO)₉, 40 ml Benzol und 1.42 g (3.99 mmol) **2b** wurden unter Lichtausschluß 6 h gerührt. Nach Filtration wurde zur Trockne eingengt, der Rückstand dreimal je 15 ml Hexan extrahiert und der Extrakt auf 15 ml i. Vak. eingengt. Bei –30°C kristallisierten 0.56 g (20%) **5b**.

6a: Wie **5b** aus 2.90 g (7.97 mmol) Fe₂(CO)₉, 30 ml Benzol und 0.74 g (5.21 mmol) **3a** nach 72 h Rühren. Nach Extrahieren verblieb ein orangegelbes Öl, das laut ¹H-NMR- und IR-Spektren ein Gemisch ist. Aus dem Extrakt schied sich nach Einengen auf 15 ml und Abkühlen auf –30°C 0.70 g (28%) unreines **6a** als orangegelbes Öl ab.

Tab. 4. Charakterisierung der neuen Komplexe

| Verb. | Name | Farbe | Schmp. [°C] | Summenformel (Molmasse) | C | H | X |
|-------|---|-------------|----------------|--|--------------------------|--------------|----------------------|
| 1b | 4,4'-Biphenylenbis(bis(diethylamino)phosphan) | farblos | 107 | $C_{28}H_{48}N_4P_2$ (502.7) | Ber. 66.91 Gef. 66.69 | 9.62 9.84 | N 11.15 N 11.06 |
| 2b | 4,4'-Biphenylenbis(dichlorophosphan) | farblos | 50 | $C_{12}H_8Cl_4P_2$ (356.0) | Ber. 40.49 Gef. 40.63 | 2.27 2.73 | |
| 3b | 4,4'-Biphenylen-diphosphan | farblos | 315 | $C_{12}H_{12}P_2$ (218.2) | Ber. 66.06 Gef. 65.76 | 5.54 5.24 | |
| 5a | μ -[<i>p</i> -Phenylenbis(dichlorophosphan)]-bis(tetracarboneisen) | orangegelb | 156 (Zers.) | $C_{14}H_4Cl_4Fe_2O_8P_2$ (615.6) | Ber. 27.31 Gef. 27.54 | 0.65 0.68 | Fe 18.14 Fe 17.37 |
| 5b | μ -[4,4'-Biphenylenbis(dichlorophosphan)]-bis(tetracarboneisen) | orangegelb | 143 (Zers.) | $C_{20}H_8Cl_4Fe_2O_8P_2$ (691.7) | Ber. 34.73 Gef. 35.78 | 1.17 0.74 | Fe 16.15 Fe 14.93 |
| 7a | μ -[<i>p</i> -Phenylenbis(phosphiniden)]-bis-cyclo-[tris(tricarboneisencobalt)](6 Co - Co) | schwarzgrün | 116 (Zers.) | $C_{24}H_4Co_6O_{18}P_2$ (995.8) | Ber. 28.95 Gef. 29.06 | 0.40 0.69 | Co 35.52 Co 35.90 |
| 7b | μ -[4,4'-Biphenylenbis(phosphiniden)]-bis-cyclo-[tris(tricarboneisencobalt)](6 Co - Co) | schwarzgrün | 119 (Zers.) | $C_{30}H_8Co_6O_{18}P_2$ (1071.9) | Ber. 33.62 Gef. 32.36 | 0.75 0.86 | Co 33.00 Co 32.04 |
| 8a | μ -[<i>p</i> -Phenylenbis(phosphiniden)]-bis-cyclo-[tricarboneisenbis(tricarboneisencobalt)](2 Co - Co, 4 Co - Fe) | braun | 122 (Zers.) | $C_{24}H_4Co_4Fe_2O_{18}P_2$ (989.7) | Ber. 29.13 Gef. 29.13 | 0.41 0.77 | Co 23.82 Co 22.41 |
| 8b | μ -[4,4'-Biphenylenbis(phosphiniden)]-bis-cyclo-[tricarboneisenbis(tricarboneisencobalt)](2 Co - Co, 4 Co - Fe) | braun | 142 (Zers.) | $C_{30}H_8Co_4Fe_2O_{18}P_2$ (1063.8) | Ber. 33.81 Gef. 34.08 | 0.76 0.85 | Co 22.12 Co 21.32 |

Tab. 4 (Fortsetzung)

| Verb. | Name | Farbe | Schmp. [°C] | Summenformel (Molmasse) | C | Analyse H | X |
|-------|---|----------|----------------|---|--------------------------|--------------|----------------------|
| 9a | μ_6 -[p-Phenylenbis(phosphiniden)]-bis-cyclo-[μ -hydrido-(tricarbornylcobalt)]bis(tricarbornyleisen)](4 Co - Fe, 2 Fe - Fe) | rotbraun | 118 (Zers.) | $C_{22}H_6Co_2Fe_4O_{18}P_2$ (985.5) | Ber. 29.25 Gef. 30.42 | 0.61 0.73 | Co 11.96 Co 10.87 |
| 9b | μ_6 -[4,4'-Biphenylenbis(phosphiniden)]-bis-cyclo-[μ -hydrido-(tricarbornylcobalt)]bis(tricarbornyleisen)](4 Co - Fe, 2 Fe - Fe) | rotbraun | 103 (Zers.) | $C_{30}H_{10}Co_2Fe_4O_{18}P_2$ (1061.2) | Ber. 33.94 Gef. 30.92 | 0.95 1.19 | |
| 10a | μ_6 -[p-Phenylenbis(phosphiniden)]-bis-cyclo-[di- μ -hydrido-tris(tricarbornyleisen)]-(6 Fe - Fe) | rot | 150 (Zers.) | $C_{24}H_8Fe_6O_{18}P_2$ (981.4) | Ber. 29.37 Gef. 28.72 | 0.82 0.69 | Fe 34.15 Fe 33.76 |
| 10b | μ_6 -[4,4'-Biphenylenbis(phosphiniden)]-bis-cyclo-[di- μ -hydrido-tris(tricarbornyleisen)]-(6 Fe - Fe) | rot | 127 (Zers.) | $C_{30}H_{12}Fe_6O_{18}P_2$ (1057.4) | Ber. 34.08 Gef. 35.63 | 1.14 1.97 | Fe 31.69 Fe 30.99 |
| 11 | Tricarbornyl- μ_3 -phosphiniden-cyclo-bis(tricarbornylcobalt)-eisen(Co - Co, 2 Co - Fe) | braun | 117 (Zers.) | $C_9HCo_2FeO_3P$ (457.8) | Ber. 23.61 Gef. 23.73 | 0.22 0.17 | Co 25.75 Co 25.12 |
| 12 | μ_6 -[p-Phenylenbis(phosphiniden)]-bis-cyclo-[bis- μ -(triphenylphosphan)gold]-tris(tricarbornyleisen)](8 Au - Fe, 6 Fe - Fe) | rot | 187 (Zers.) | $C_9H_6Au_4Fe_6O_{18}P_6$ (2814.3) | Ber. 40.97 Gef. 42.36 | 2.29 1.92 | Fe 11.91 Fe 10.57 |

6b: Wie **5a** aus 2.02 g (5.55 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, 50 ml Benzol und 1.22 g (5.59 mmol) **3b** nach 8 h Rühren. Aus dem Eluat der Chromatographie schieden sich nach Einengen auf 15 ml und Abkühlen auf -30°C 0.49 g (16%) unreines **6b** als orangefarbenes Öl ab.

Doppelcluster

7a: 0.94 g (3.36 mmol) **2a** in 30 ml Hexan wurden zu einer Lösung von 2.26 g (6.61 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 40 ml Hexan getropft. Nach 4 h Reaktionszeit wurde vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat i. Vak. auf etwa 20 ml eingengt und über eine $1.5 \times 30\text{-cm}$ -Säule mit Hexan chromatographiert.

1. Fraktion (grün): Nach Einengen i. Vak. auf 5 ml wurde filtriert. Bei -30°C kristallisierten 0.39 g (12%) **7a**.

2. Fraktion (braun): enthielt $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

7b: 1.43 g (4.02 mmol) **2b** in 50 ml Hexan wurden zu einer Lösung von 2.63 g (7.69 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 35 ml Hexan bei Raumtemp. getropft. Nach 3 h Reaktionszeit wurde vom Unlöslichen filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Hälfte eingengt und über eine $1.5 \times 30\text{-cm}$ -Säule mit Hexan chromatographiert.

1. Fraktion (grün): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 10 ml Hexan bei -30°C lieferten 0.11 g (3%) **7b**.

2. Fraktion (braun): enthielt $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

8a und **9a**: a) 0.67 g (1.41 mmol) **6a** und 1.42 g (4.15 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden in 80 ml Hexan **3 d** bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration und Einengen auf 30 ml wurde über eine $1.5 \times 40\text{-cm}$ -Säule mit Hexan chromatographiert.

1. Fraktion (braun): Nach Einengen i. Vak. zur Trockne und Umkristallisation aus 16 ml Hexan/Toluol (1:1) verblieben 0.04 g (3%) **8a**.

2. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

b) 1.10 g (5.23 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ in 10 ml THF wurden zu einer Lösung von 1.03 g (1.67 mmol) **5a** in 40 ml Hexan getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde vom Unlöslichen filtriert, i. Vak. zur Trockne eingengt und aus 15 ml Toluol umkristallisiert. Es verblieben 0.08 g (5%) **8a**.

c) 0.42 g (0.42 mmol) **7a** wurden in 10 ml Hexan gelöst und zu einer Aufschlämmung von 0.20 g (0.94 mmol) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in 20 ml THF gegeben. Nach 6 h Rühren bei Raumtemp. wurde i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit 20 ml Hexan extrahiert und an einer $1 \times 30\text{-cm}$ -Säule mit Hexan chromatographiert.

1. Fraktion (grün): wenig **7a**.

2. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde aus 5 ml Hexan bei -30°C umkristallisiert. Es verblieben 0.02 g (5%) **8a**.

3. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

Der in Hexan unlösliche Teil des Rückstands wurde mit 15 ml Hexan und 1 ml H_3PO_4 (85%) versetzt. Dabei bildete sich eine rotbraune Lösung, die mit Na_2SO_4 getrocknet und dann über eine $1 \times 30\text{-cm}$ -Säule mit Hexan chromatographiert wurde.

1. Fraktion (rot): Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. zur Trockne und Umkristallisation aus 5 ml Hexan bei -30°C verblieben 0.02 g (5%) **9a**.

2. Fraktion (grün): $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

8b und **9b**: a) 0.46 g (0.83 mmol) **6b** und 0.57 g (1.66 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden in 30 ml Hexan 22 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration und Einengen auf 10 ml wurde über eine $1.5 \times 40\text{-cm}$ -Säule mit Hexan chromatographiert.

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

2. Fraktion (braun): Einengen i. Vak. zur Trockne und Umkristallisation aus 15 ml Hexan/Toluol (1:1) bei -30°C erbrachten 0.03 g (3%) **8b**.

3. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

b) 3.60 g (5.21 mmol) **5b** wurden in 100 ml Hexan/THF (4:1) gelöst und 4.34 g (20.84 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ zugegeben. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 80 ml Cyclohexan aufgenommen und über eine $2.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule mit Cyclohexan chromatographiert.

1. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

2. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der braune Rückstand in 20 ml Cyclohexan/Hexan (1:2) aufgenommen. Bei -30°C kristallisierten 0.11 g (2%) **8b**.

c) 0.20 g (0.18 mmol) **7b** in 20 ml Hexan wurden mit 0.08 g (0.36 mmol) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in 10 ml THF 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 15 ml Hexan und 1 ml H_3PO_4 (85%) zugegeben, und die organische Phase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde über eine $1 \times 30\text{-cm}$ -Säule mit Hexan chromatographiert.

1. Fraktion (rot): Nach Einengen i. Vak. auf 2 ml kristallisierten bei -30°C 0.01 g (5%) **9b**.

2. Fraktion (braun): geringe Mengen von **8b**.

3. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

10a: 7.0 g (14.0 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wurden mit 1.0 g (7.0 mmol) **3a** in 150 ml Toluol bei 90°C erhitzt. Nach 20 h wurde die Reaktionslösung vom Unlöslichen filtriert und das Filtrat i. Vak. auf 1/3 des Reaktionsvolumens eingengt. Anschließend wurde über eine $1.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule mit Toluol chromatographiert.

1. Fraktion (grün): wenig $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

2. Fraktion (rot): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde aus 20 ml Toluol/Hexan (1:1) bei -30°C umkristallisiert. Es fielen 1.1 g (16%) **10a** an.

10b: Die Synthese erfolgte analog zu der von **10a** aus 5.5 g (11.0 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und 1.2 g (5.5 mmol) **3b** in 150 ml Toluol. Chromatographie über eine $1.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule mit Toluol ergab nach wenig $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (grün) als Hauptfraktion (rot) den Cluster **10b**. Umkristallisation aus 20 ml Toluol/Hexan (1:1) erbrachte bei -30°C 1.2 g (20%) **10b**.

Darstellung von 11: Dieser Komplex bildete sich beim Versuch, **8a** umzukristallisieren, wenn über 50°C erwärmt wurde oder die Lösung mehr als wenige Minuten oberhalb von Raumtemp. gehandhabt wurde. Aus einer Lösung von 100 mg (0.10 mmol) **8a** in 10 ml Hexan/Toluol (1:1) kristallisierten so bei -30°C 15 mg (16%) **11**.

Tab. 5. Elektrochemische Daten der Komplexe **7a** und **8a** (1,2-Dichlorethan, 0.1 M TBAP, 10^{-3} M an Depolarisator; $E_{1/2}$ in V, bezogen auf das Potential der Ag/AgCl -Elektrode; $[E_{3/4} - E_{1/4}]_n$ in mV · F/mol; D in mA/mol; ΔE_p in mV; n in F/mol)

| Komplex | Redoxschritt | $E_{1/2}$ | $[E_{3/4} - E_{1/4}]_n$ | n | D | ΔE_p | i_{pc}/i_{pa} |
|-----------|--------------|--|-------------------------|---|-----|--------------|-----------------|
| 7a | 1. Oxidation | 0.45 | 69 | 2 | 4.4 | 60 | 1.01 |
| | 1. Reduktion | -0.96 | 89 | 2 | 4.6 | irrev. | irrev. |
| 8a | 1. Oxidation | ab 1.2 V Strom-Spannungskurve schlecht definiert | | | | | |
| | 1. Reduktion | -0.81 | 60 | 2 | 4.7 | 82 | 1.12 |
| | 2. Reduktion | -1.34 | 81 | 2 | 4.9 | irrev. | irrev. |

Darstellung von 12: Zu einer Lösung von 0.16 g (0.16 mmol) **10a** in 15 ml THF wurden 0.03 g (0.65 mmol) KH und nach 1/2 h Rühren bei Raumtemp. 0.30 g (0.65 mmol) Ph_3PAuCl gegeben. Nach weiteren 3 h wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Kristallisation aus 20 ml Toluol/Hexan (1:1) bei -30°C ergab 0.11 g (24%) **12**.

Elektrochemische Messungen wurden nach dem beschriebenen Verfahren²¹⁾ unter Verwendung des Lösungsmittels 1,2-Dichlorethan durchgeführt. Tab. 5 faßt die Meßwerte zusammen.

- 1) Vgl. P. T. Chesky und M. B. Hall, *Inorg. Chem.* **22**, 3327 (1983), und darin zitierte Arbeiten.
- 2) Vgl. H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 169 (1983).
- 3) Vgl. A. J. Deeming, in B. F. G. Johnson (Hrsg.), *Transition Metal Clusters*, S. 391, Wiley, New York 1980.
- 4) Vgl. P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **200**, 37 (1980).
- 5) Vgl. B. R. Penfold und B. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* **6**, 73 (1973).
- 6) E. M. Evleth, L. D. Freeman und R. I. Wagner, *J. Org. Chem.* **27**, 2192 (1962).
- 7) P. G. Chantrell, C. A. Pearce, C. R. Toyer und R. Twaits, *J. Appl. Chem.* **14**, 563 (1964).
- 8) R. A. Baldwin, C. O. Wilson und R. I. Wagner, *J. Org. Chem.* **32**, 2172 (1967).
- 9) M. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **116**, 2311, 2322 (1983).
- 10) L. Markó, *Inorg. Chim. Acta* **14**, L 39 (1975).
- 11) U. Honrath und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 559 (1984).
- 12) G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **191**, 161 (1980).
- 13) E. Roland, K. Fischer und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **95**, 324 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 326 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 419.
- 14) R. G. Austin und G. Urry, *Inorg. Chem.* **16**, 3359 (1977).
- 15) R. L. De und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 16) H. Beurich, T. Madach, F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **91**, 751 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 690 (1979).
- 17) U. Honrath und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **39**, 545 (1984).
- 18) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard und F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4248 (1978), und darin zitierte Arbeiten.
- 19) F. Ammer und J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.* **47**, 115 (1973), und darin zitierte Arbeiten.
- 20) R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).
- 21) T. Madach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 1301 (1978).

[425/83]