

Regio- und Stereoselektivität der Halogensubstitution in $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-Hal})$

Kaspar Evertz und Gottfried Huttner*

Institut für anorganische Chemie der Universität Heidelberg*¹⁾,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Lehrstuhl für synthetische anorganische Chemie der Universität Konstanz,
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

Eingegangen am 12. Juni 1987

Die Umsetzung der zweikernigen Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-Hal})$ (**1**) mit Thiolen in Gegenwart von Basen führt zunächst unter Substitution des Brückenhalogens zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-SR}')$ (**2**) und dann unter Substitution des phosphorständigen Halogens von **2** zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P(R)SR}'](\mu\text{-SR}')$ (**4**). Analoge Umsetzungen von **1** mit primären Phosphanen führen zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-PR'H})$ (**3**). Von den vier möglichen stereoisomeren Formen von **2**, **3** und **4** werden für **2** und **4** jeweils zwei und für **3** drei beobachtet. – Die Komplexe **1g, h** ($\text{R} = \text{Mes}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) reagieren – anders als die übrigen Verbindungen **1** – mit R'SH in Gegenwart von Basen zunächst unter Austausch des phosphorständigen Chlors zu $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P(Mes)SR}'](\mu\text{-Hal})$ (**5**). Zweitsubstitution erfolgt unter Übertragung des phosphorständigen SR'-Restes von **5** in die Brückenposition. Strukturanalysen von **2a''** ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = t\text{C}_4\text{H}_9$), **2c'** ($\text{R} = t\text{C}_4\text{H}_9$; $\text{R}' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) und **4a** ($\text{R}'\text{-R}' = \text{CH}_2\text{-CH}_2$) liefern die Grundlage für die mechanistische Diskussion der stereochemischen Ergebnisse.

Die Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-Hal})$ (**1**) interessieren vor allem als Ausgangsstoffe für den gezielten Aufbau von Clustern¹⁻³⁾. Um solche Aufbaureaktionen besser verstehen zu lernen, haben wir die Eigenschaften der Verbindungen **1** im Hinblick auf die Substituierbarkeit der Halogenfunktion näher untersucht¹⁾. Wir berichten hier über die Reaktion von **1** mit den weichen Nucleophilen RPH_2 und RSH und über die Folgerungen, die sich aus diesen Untersuchungen über den stereochemischen Ablauf der Halogensubstitution an **1** ziehen lassen.

Substitution des Brückenhalogens

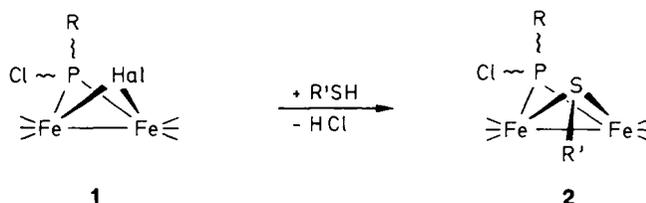
Die Verbindungen **1** reagieren mit Thiolen R'SH in Gegenwart einer Base unter Austausch des brückenständigen Halogenliganden durch die R'S-Gruppe unter Bildung der Komplexe **2**.

Die Reaktionen laufen in THF mit DBU als Hilfsbase bei -70°C ab. Der Fortgang der Reaktion läßt sich durch Aufnahme der IR-Spektren im ν_{CO} -Schwingungsbereich und durch Ausfallen eines Niederschlags von $\text{DBU}\cdot\text{HCl}$ gut verfolgen. Das Arbeiten bei tiefer Temperatur ist notwendig, da nur dann die Reaktionen selektiv in der Richtung **1** \rightarrow **2** verlaufen. Zweitsubstitution, d. h. Substitution des phosphorständigen Chloratoms wird zusätzlich durch Einhal-

Regio- and Stereoselectivity of Halogen Substitution in $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-Hal})$

The dinuclear compounds $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-Hal})$ (**1**) react with thiols in the presence of a base to give $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-SR}')$ (**2**) as the primary product under substitution of the bridging halogen; in a second step the phosphorus-bound halogen in **2** is substituted, yielding $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P(R)SR}'](\mu\text{-SR}')$ (**4**). Analogous reactions of **1** with primary phosphanes yield $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-PR'H})$ (**3**). Of the four possible stereoisomers of **2**, **3**, and **4** only two are observed for **2** and **4** and three for **3**. – Compounds **1g, h** ($\text{R} = \text{Mes}$; $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$) behave differently from the remaining complexes **1**: The phosphorus-bound chlorine is exchanged on reaction with R'SH in the presence of a base to give $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P(Mes)SR}'](\mu\text{-Hal})$ (**5**). In the next substitution step the phosphorus-bound SR' group of **5** is transferred into the bridge position. Structure analyses of **2a''** ($\text{R} = \text{CH}_3$; $\text{R}' = t\text{C}_4\text{H}_9$), **2c'** ($\text{R} = t\text{C}_4\text{H}_9$; $\text{R}' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), and **4a** ($\text{R}'\text{-R}' = \text{CH}_2\text{-CH}_2$) form the basis for a mechanistic discussion of the stereochemical results.

tung der Stöchiometrie unterdrückt. Auch bei Einhaltung einer Stöchiometrie **1** zu R'SH von 1:1 tritt teilweise Zweitsubstitution sowie Zersetzung ein, wenn man die Reaktionspartner z. B. schon bei -40°C zusammengibt. Als eines der Zersetzungsprodukte wurde bei der Umsetzung von **1d** mit $t\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ die dreikernige Verbindung $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)_2$ ^{3,4)} charakterisiert. Die Bildung dieser Verbindung wird bei der Zersetzung von Carbonylisenverbindungen, welche RP-



	R	Hal		R	R'
1a	CH_3	Cl	2a	CH_3	$t\text{C}_4\text{H}_9$
1b	$t\text{C}_3\text{H}_7$	Cl	2b	$t\text{C}_4\text{H}_9$	$t\text{C}_4\text{H}_9$
1c	$t\text{C}_4\text{H}_9$	Cl	2c	$t\text{C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
1d	C_6H_5	Cl	2d	$t\text{C}_4\text{H}_9$	C_6H_5
1e	$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	Cl	2e	C_6H_5	$t\text{C}_4\text{H}_9$
1f	$4\text{-BrC}_6\text{H}_4$	Cl	2f	C_6H_5	$\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
1g	Mes ^{a)}	Cl	2g	C_6H_5	C_6H_5
1h	Mes	Br	2h	$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	CH_3
			2i	$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	$t\text{C}_4\text{H}_9$
			2j	$4\text{-BrC}_6\text{H}_4$	$t\text{C}_4\text{H}_9$

^{a)} Mes = 2,4,6-(CH_3)₃ C_6H_2 .

*¹⁾ Neue Adresse.

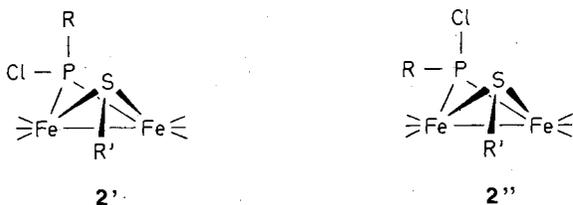
Gruppen enthalten, sehr häufig beobachtet^{1,2)}; der dreiker-nige, zweifach RP-verbrückte Cluster ist offenbar in diesen Systemen thermodynamisch sehr begünstigt. Als weiteres mehrkerniges Nebenprodukt bildet sich der Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)(\mu_3\text{-S})$. Der $\mu_3\text{-S}$ -Ligand entsteht dabei vermutlich über einen intermediär gebildeten $\mu_3\text{-StC}_4\text{H}_9$ -Liganden; dies legt die präparativ ergiebige Synthese dieses Clusters aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-StC}_4\text{H}_9)^-$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ nahe³⁾. Das Auftreten dieser Nebenprodukte bei der Reaktion $1 \rightarrow 2$ zeigt, daß **1** oder die aus ihm durch Umsetzung mit R'SH abgeleiteten Intermediate leicht fragmentieren.

Die Verbindungen **2** selbst sind dagegen thermisch stabil und schmelzen unzersetzt. Die Reaktivität der Komplexe **1** in bezug auf die Bildung von **2** ist abgestuft; während die Verbindungen **1a, c, d** und **f** beim Arbeiten bei -70°C glatt zu **2** reagieren, ergibt **1e** unter diesen Bedingungen mit $t\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ neben **2i** eine breite Palette von Begleitprodukten, welche die Isolierung von reinem **2i** verhindern. Selektiv entsteht **2i** erst bei einer Reaktionstemperatur von -100°C . Die Reaktion $1 \rightarrow 2$ wird daneben auch durch den Raumbedarf des Thiols beeinflusst: Die Komplexe **1c** und **1d** reagieren jeweils mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ schneller als mit $t\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$.

1g und **1h** reagieren als Edukte bei -70°C selektiv; anstelle des Brückenhalogens wird hier jedoch das phosphorständige Chlor-Atom gegen die R'S-Gruppe unter Bildung von **5** ausgetauscht¹⁾ (s. u.).

Einen weiteren Zugang zu den Komplexen **2** bietet die Umsetzung von **1** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiSR}'$. Dies belegen die entsprechenden Reaktionen von **1d** und **1e** zu **2e** bzw. **2h** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiStC}_4\text{H}_9$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiSCH}_3$. Diese Reaktionsführung, die in der Form der Umsetzung von **1** mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiX}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) für den Austausch der Halogenbrücke in **1** nützlich ist⁴⁾, bietet für die Darstellung von **2** gegenüber der Umsetzung mit R'SH/Base keine Vorteile.

Die Verbindungen **2a–j** sind rotorange Feststoffe oder Öle. Von den vier möglichen isomeren Formen werden nur zwei (**2'**, **2''**) beobachtet (s. u.).



Unter den Reaktionsbedingungen werden immer beide Isomeren gebildet. Die Trennung der Isomeren gelingt bei der Aufarbeitung durch Niederdrucksäulenchromatographie nur für **2a** und **2c**; für **2c** allerdings auch nur bei kleinem Durchfluß des Eluierungsmittels *n*-Pentan. Das Isomere **2c''** wird nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. als orangefarbenes Öl erhalten. Innerhalb von 10 Tagen isomerisiert **2c''** zum Gleichgewichtsgemisch aus **2c'** und **2c''** (10:1), wobei sich in dem Öl orangefarbene Kristalle bilden. Einfacher kann das der Form **2'** entsprechende Isomere von **2c** direkt durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Pentan bei -30°C als schwererlösliche Komponente aus dem chro-

matographisch nicht getrennten Isomerengemisch von **2c** erhalten werden. Die bei der Darstellung von **2f** und **2j** erhaltenen Isomerengemische können durch HPLC aufgetrennt werden.

Die IR-Spektren belegen das Auftreten von zwei Isomeren in einzelnen Fällen. Deutliche Unterschiede zwischen den ν_{CO} -Absorptionen der beiden Isomeren findet man zum Beispiel bei **2a** (Tab. 1). Einander entsprechende Absorptionen der beiden Isomeren sind in diesem Fall um bis zu 5 cm^{-1} relativ zueinander verschoben. Auch bei den Verbindungen **2d** kann das Bandenmuster für beide Isomeren aufgelöst werden (Tab. 1). Bei den anderen Komplexen **2** liegen Produktverhältnisse (**2':2''**) und Absorptionsdifferenzen nicht günstig genug, um die Absorptionsmuster beider Isomeren getrennt beobachten zu können.

Aufschlußreicher als die IR-Spektren sind die NMR-Daten der Verbindungen **2**. Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man für **2'** und **2''** getrennte Signale. Die ^{31}P -NMR-Resonanz der Isomeren **2'** ist um 20 bis 30 ppm gegenüber der Resonanz von **2''** nach hohem Feld verschoben (Tab. 1). Die Zuordnung der Signale stützt sich auf den strukturanalytischen Beleg für **2a''** und **2c'** (s. u.). Der Befund, daß in $\mu\text{-PRCl}$ -verbrückten $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-X})$ -Derivaten [$\text{X} = \text{Hal}$ (**1**), SR' (**2**)] die ^{31}P -NMR-Resonanz des Isomeren mit axialer P–Cl-Gruppe bei tieferem Feld auftritt als diejenige des Isomeren mit äquatorialer P–Cl-Gruppe, beschreibt offenbar eine Regel, die unabhängig von der Art des anderen Brückenliganden X gilt: Auch für die Verbindungen **1** gilt diese Regel⁵⁾.

In den ^1H -NMR-Spektren beobachtet man für die Isomeren **2'** und **2''** getrennte Signalgruppen sowohl für R als auch für R' (Tab. 1). Der Unterschied in der chemischen Verschiebung für axial- und äquatorialständige Reste R folgt der für die ^{31}P -NMR-Resonanz angegebenen Regel: Die Signale axialständiger Reste R (äquatorialständiges Chlor, **2'**) treten bei höherem Feld, die Signale äquatorialer Gruppen R (axialständiges Chlor, **2''**) bei tieferem Feld auf. Die Verschiebungsdifferenz liegt für die Signale der CH_3 - (**2a**) und $t\text{C}_4\text{H}_9$ -Gruppen (**2b–d**) bei 0.2 bis 0.5 ppm (Tab. 1). Für die Arylgruppen von **2e–j** werden die Signale der Isomeren nicht aufgelöst. Die Signale der phosphorständigen Alkylgruppen in **2a–d** zeigen die erwarteten PH-Kopplungen ($^2J_{\text{PH}} = 10\text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 20\text{ Hz}$; Tab. 1).

Die Signale der schwefelständigen Reste R' antworten auf die Stereoisomerie von **2** qualitativ in der gleichen Weise wie die Signale der phosphorständigen Gruppen R: Für **2'** liegen die Signale relativ zu denen von **2''** hochfeldverschoben (Tab. 1). Die Unterschiede der chemischen Verschiebung betragen für $\text{R}' = t\text{C}_4\text{H}_9$ und für $\text{R}' = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ungefähr 0.1–0.2 ppm (Tab. 1). Wichtig für die Analyse der Stereochemie ist die Beobachtung, daß die CH_2 -Signale schwefelständiger Benzylgruppen (**2c** und **2f**) ebenso wie die CH_3 -Signale der $\mu\text{-SCH}_3$ -Gruppen (**2h**) eine Phosphorkopplung $^4J_{\text{PH}}$ (Tab. 1) aufweisen.

Ähnlich wie Thiole RSH reagieren Phosphane RPH_2 mit **1** in Gegenwart von Basen unter Substitution der Halogenbrücke. So entsteht aus **1b** und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ in Gegenwart von DBU bei -70°C der Komplex **3a**.

Tab. 1. Spektroskopische Daten der neuen Verbindungen 2–4 und 6. – Ein oder zwei Apostrophe für 2 und 4 oder Großbuchstaben für 3 bezeichnen die Stereoisomeren entsprechend den im Text angegebenen Formeln

Nr.	IR ^{a, b)} ν_{Co} [cm^{-1}]	¹ H-NMR ^{c, d)} δ [ppm]	³¹ P(¹ H)-NMR ^{e)} δ [ppm]
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{CH}_3)\text{Cl}]\text{StC}_4\text{H}_9$</u>			
2a'	2068(m), 2032(vs), 2000(s), 1991(s), 1979(vw)	1.40 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 2.07 (d, ² J _{PH} = 10.3 Hz, 3H, PCH ₃)	240.0
2a''	2067(m), 2035(vs), 2000(s), 1986(s)	1.51 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 2.54 (d, ² J _{PH} = 9.0 Hz, 3H, PCH ₃)	262.1
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{Cl}]\text{StC}_4\text{H}_9$</u>			
2b'	2065(m), 2031(vs), 1998(s), 1988(s)	1.30 (d, ³ J _{PH} = 17 Hz, 9H, PtC ₄ H ₉), 1.40 (s, 9H, StC ₄ H ₉)	300.6
2b''		1.51 (d, ³ J _{PH} = 17 Hz, 9H, PtC ₄ H ₉), 1.52 (s, 9H, StC ₄ H ₉)	335.2
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{Cl}]\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$</u>			
2c'	2069(m), 2035(vs), 2003(s), 1993(sh), 1991(s)	1.23 (d, ³ J _{PH} = 19.0 Hz, 9H, PtC ₄ H ₉), 3.61 (d, ⁴ J _{PH} = 2.2 Hz, 2H, SCH ₂ C ₆ H ₅), 7.31 (mc, 5H, SCH ₂ C ₆ H ₅)	309.9 ^{f)}
2c''		1.46 (d, ³ J _{PH} = 19.0 Hz, 9H, PtC ₄ H ₉), 3.77 (d, ⁴ J _{PH} = 2.2 Hz, 2H, SCH ₂ C ₆ H ₅), 7.31 (mc, 5H, SCH ₂ C ₆ H ₅)	334.6 ^{f)}
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{Cl}]\text{SC}_6\text{H}_5$</u>			
2d'	2073(m), 2037(vs), 2011(s), 1984(s)	1.33 (d, ³ J _{PH} = 18.8 Hz, 9H, PtC ₄ H ₉), 7.17–7.42 (m, 5H, SC ₆ H ₅)	307.4
2d''	2071(m), 2033(vs), 2010(s), 2004(w), 1986(s)	1.55 (d, ³ J _{PH} = 18.8 Hz, 9H, PtC ₄ H ₉), 7.17–7.42 (m, 5H, SC ₆ H ₅)	330.7
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]\text{StC}_4\text{H}_9$</u>			
2e'	2069(s), 2035(vs), 2002(s), 1993(s), 1981(w)	1.33 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 7.32–7.76 (m, 5H, PC ₆ H ₅)	235.4
2e''		1.57 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 7.3–7.7 (m, 5H, PC ₆ H ₅)	268.4
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$</u>			
2f'	2069(m), 2035(vs), 2003(s), 1995(s)	3.61 (d, ⁴ J _{PH} = 2.2 Hz, 2H, SCH ₂ C ₆ H ₅), 7.0–7.9 (m, 10H, aromät. H)	243.6
2f''		3.86 (d, ⁴ J _{PH} = 2.2 Hz, 2H, SCH ₂ C ₆ H ₅), 7.0–7.9 (m, 10H, aromät. H)	269.6
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}]\text{SC}_6\text{H}_5$</u>			
2g'	2072(m), 2039(vs), 2010(s), 1997(s), 1988(w)	7.2–8.1 (m, 10H, C ₆ H ₅)	242.4
2g''			265.8
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{Cl}]\text{SCH}_3$</u>			
2h'	2069(m), 2033(vs), 2003(s), 1992(s), 1980(w)	2.12 (d, ⁴ J _{PH} = 1.95 Hz, 3H, SCH ₃), 3.82 (s, 3H, OCH ₃), 6.88 (dd, ⁴ J _{PH} = 2.1 Hz, ³ J _{HH} = 8.7 Hz, 2H, m-H _{arom.}), 7.60 (dd, ³ J _{PH} = 11.7 Hz, ³ J _{HH} = 8.8 Hz, 2H, o-H _{arom.})	243.2 ^{f)}

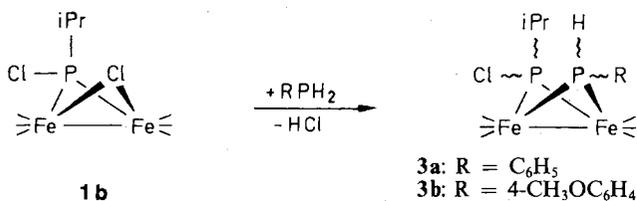
Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	IR ^{a) b)} ν_{Co} [cm ⁻¹]	¹ H-NMR ^{c, d)} δ [ppm]	³¹ P{ ¹ H}-NMR ^{e)} δ [ppm]
2h''	2069(m), 2033(vs); 2000(s), 1994(s)	2.30 (d, ⁴ J _{PH} = 1.95 Hz, 3H, SCH ₃), 3.85 (s, 3H, OCH ₃), 6.98 (dd, ⁴ J _{PH} = 2.1 Hz, ³ J _{HH} = 8.9 Hz, 2H, m-H _{arom.}), 7.69 (dd, ³ J _{PH} = 11.9 Hz, ³ J _{HH} = 8.7 Hz, 2H, o-H _{arom.})	269.6 ^{f)}
<u>Fe₂(CO)₆[P(4-CH₃OC₆H₄)Cl]StC₄H₉</u>			
2i'	2069(m), 2034(vs), 2001(s), 1993(s)	1.34 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 3.83 (s, 3H, OCH ₃), 6.88 (dd, ⁴ J _{PH} = 2.2 Hz, ³ J _{HH} = 9.0 Hz, 2H, m-H _{arom.}), 7.57 (dd, ³ J _{PH} = 11.6 Hz, ³ J _{HH} = 9.0 Hz, 2H, o-H _{arom.}),	235.3 ^{f)}
2i''		1.58 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 3.84 (s, 3H, OCH ₃), 6.97 (dd, ⁴ J _{PH} = 2.4 Hz, ³ J _{HH} = 7.7 Hz, 2H, m-H _{arom.}), 7.71 (dd, ³ J _{PH} = 11.5 Hz, ³ J _{HH} = 8.8 Hz, 2H, o-H _{arom.})	267.6 ^{f)}
<u>Fe₂(CO)₆[P(4-BrC₆H₄)Cl]StC₄H₉</u>			
2j'	2069(m), 2035(vs), 2003(s), 1993(s), 1980(w)	1.33 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 7.44-7.65 (m, 4H, 4-BrC ₆ H ₄)	232.7
2j''		1.37 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 7.57-7.97 (m, 4H, 4-BrC ₆ H ₄)	265.0
<u>Fe₂(CO)₆[P(iC₃H₇)Cl][P(C₆H₅)H]</u>			
3a,A	2062(m), 2031(vs), 2000(sh), 1995(s), 1989(s)	1.51 (dd, ³ J _{HH} = 6.8 Hz, ³ J _{PH} = 20.3 Hz, 6H, PCH(CH ₃) ₂), 2.52 (dsept, J = 6.8 Hz, J = 22.7 Hz, 1H, PCH(CH ₃) ₂), 4.57 (dd, ¹ J _{PH} = 401 Hz, ³ J _{PH} = 25.4 Hz, 1H, PH), 7.39-7.75 (m, 5H, PC ₆ H ₅)	79.4 (d, ² J _{PP} = 151 Hz, PH), 310.1 (d, PCl)
3a,B, C o.D	2068(m), 2065(m), 2032(vs), 2010(m), 2006(m), 2000(s), 1986(s), 1978(s)	1.44 (m, J = 7 Hz ^{g)} , 6H, PCH(CH ₃) ₂), 1.79 (m, ³ J _{HH} = 6 Hz, 1H, PCH(CH ₃) ₂), 2.48 (dsept, J = 6.5 Hz, J = 22.7 Hz, ¹ H, PCH(CH ₃) ₂), 4.01 (dd, ¹ J _{PH} = 370 Hz, ³ J _{PH} = 7 Hz, 1H, PH), 5.89 (dd, ¹ J _{PH} = 362 Hz, ³ J _{PH} = 17.5 Hz, 1H, PH), 7.3-7.7 (m, 5H, PC ₆ H ₅)	71.7 (d, ² J _{PP} = 112 Hz, PH), 292.4 (d, PCl), 71.4 (d, ² J _{PP} = 173 Hz, PH), 301.1 (d, PCl)
<u>Fe₂(CO)₆[P(iC₃H₇)Cl][P(4-CH₃OC₆H₄)H]</u>			
3b,B, C o.D	2068(m), 2065(m), 2030(vs), 2008(m), 2003(m), 1998(m), 1988(s), 1984(s), 1976(w)	1.45 (m, J = 6 Hz ^{g)} , 6H, PCH(CH ₃) ₂), 2.0 (mc, 1H, PCH(CH ₃) ₂), 3.80 (s, 3H, 4-CH ₃ OC ₆ H ₄), 3.83 (s, 3H, 4-CH ₃ OC ₆ H ₄), 3.93 (dd, ¹ J _{PH} = 363 Hz, ³ J _{PH} = 16.9 Hz, 1H, PH), 4.09 (dd, ¹ J _{PH} = 369 Hz, ³ J _{PH} = 7.0 Hz, 1H, PH), 6.78-6.99 (m, 2H, aromat.H), 7.41-7.71 (m, 2H, aromat.H)	69.2 (d, ² J _{PP} = 116 Hz, PH), 292.4 (d, PCl), 69.2 (d, ² J _{PP} = 169 Hz, PH), 302.1 (d, PCl)
<u>Fe₂(CO)₆[P(CH₃)SCH₂CH₂S]</u>			
4a	2070(m), 2031(vs), 2002(s), 1988(w), 1982(s)	2.17 (d, ² J _{PH} = 9.7 Hz, 3H, PCH ₃), 2.31 (m, 2H, PSCH ₂ CH ₂), 2.90 (m, 2H, PSCH ₂ CH ₂)	165.1

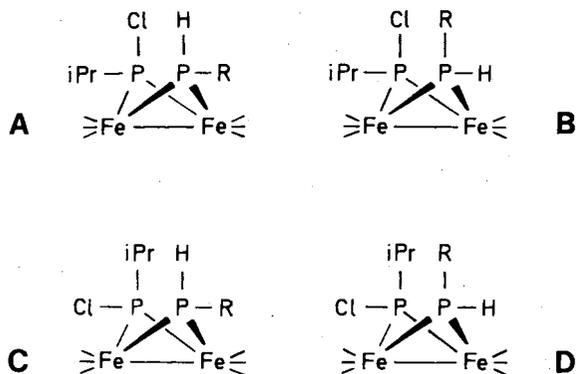
Tab. 1 (Fortsetzung)

Nr.	IR ^{a, b)} ν_{CO} [cm^{-1}]	¹ H-NMR ^{c, d)} δ [ppm]	³¹ P{ ¹ H}-NMR ^{e)} δ [ppm]
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{tC}_4\text{H}_9)\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$</u>			
4b	2061(m), 2029(vs), 1993(s), 1983(s), 1974(w)	1.46 (d, ³ J _{PH} = 17.8 Hz, 9H, PtC ₄ H ₉), 3.75 (d, ⁴ J _{PH} = 2.3 Hz, 2H, μ-SCH ₂ C ₆ H ₅), 3.78 (d, ³ J _{PH} = 4.4 Hz, 2H, PSCH ₂ C ₆ H ₅) 7.16-7.43 (m, 10H, SCH ₂ C ₆ H ₅)	237.0 ^{f)}
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{StC}_4\text{H}_9]\text{StC}_4\text{H}_9$</u>			
4c'	2060(s), 2025(vs), 1991(s), 1984(s), 1974(vw)	1.13 (d, ⁴ J _{PH} = 0.8 Hz, 9H, PS tC ₄ H ₉), 1.31 (s, 9H, μ-StC ₄ H ₉), 7.2-7.7 (m, 5H, C ₆ H ₅)	140.6
4c''	2060(s), 2026(vs), 1987(s), 1976(vw)	1.09 (d, ⁴ J _{PH} = 0.5 Hz, 9H, PS tC ₄ H ₉), 1.51 (s, 9H, μ-StC ₄ H ₉), 7.3-7.8 (m, 5H, C ₆ H ₅)	157.1
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$</u>			
4d'	2065(s), 2030(vs), 1996(s), 1990(s), 1982(sh), 1976(w)	3.41 (d, ³ J _{PH} = 8.5 Hz, 2H, PSCH ₂ C ₆ H ₅), 3.47 + 3.68 (2d, ⁴ J _{PH} = 2.1 Hz, 2H, μ-SCH ₂ C ₆ H ₅), 6.8-7.8 (m, 15 H, aromat. H)	158.0
4d''			180.0
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SC}_6\text{H}_5]\text{SC}_6\text{H}_5$</u>			
4e'	2069(s), 2033(vs), 2004(s), 1992(s), 1978(w)	6.97-7.53 (m, aromat. H)	176.9
4e''			194.2
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(4\text{-BrC}_6\text{H}_4)\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$</u>			
4f'	2066(s), 2032(vs), 1997(s), 1992(s), 1977(w)	3.60 + 3.80 (2d, ⁴ J _{PH} = 1.5 Hz, 2H, μ-SCH ₂ C ₆ H ₅), 3.65 (d, ³ J _{PH} = 10.5 Hz, 2H, PSCH ₂ C ₆ H ₅), 7.0-7.8 (m, 14H, aromat. H)	155.5
4f''			176.8
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Mes})\text{StC}_4\text{H}_9]\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$</u>			
4g	2060(m), 2026(s), 1986(s), 1970(vw)	1.12 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 2.24 [s, 3H, p- CH ₃ (Mes)], 2.83 [s, 6H, o-CH ₃ (Mes)], 3.75 (d, ⁴ J _{PH} = 1.9 Hz, 2H, SCH ₂ C ₆ H ₅), 6.88 [d, ⁴ J _{PH} = 3.7 Hz, 2H, m-H(Mes)], 7.20-7.38 (m, 5H, SCH ₂ C ₆ H ₅)	120.2
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Mes})\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_5]\text{StC}_4\text{H}_9$</u>			
4h	2061(m), 2027(s), 1987(s), 1973(vw)	1.51 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 2.28 [s, 3H, p- CH ₃ (Mes)], 2.72 [s, 6H, o-CH ₃ (Mes)], 3.48 (d, ³ J _{PH} = 5.6 Hz, 2H, SCH ₂ C ₆ H ₅), 6.94 [d, ⁴ J _{PH} = 4.0 Hz, 2H, m-H(Mes)], 7.04-7.22 (m, 5H, SCH ₂ C ₆ H ₅)	146.5
<u>$\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{Mes})\text{H}]\text{StC}_4\text{H}_9$</u>			
6	2061(m), 2026(vs), 1989(s), 1986(s), 1972(vw) $\nu_{\text{P-H}}$ 2330(vw)	1.36 (s, 9H, StC ₄ H ₉), 2.23 [s, 3H, p- CH ₃ (Mes)], 2.54 [s, 6H, o-CH ₃ (Mes)], 5.05 (d, ¹ J _{PH} = 356 Hz, 1H, PH), 6.84 [d, ⁴ J _{PH} = 3.7 Hz, 2H, m-H(Mes)]	37.1

^{a)} In n-Pentan. - ^{b)} vw = sehr schwach; w = schwach; m = mittel; s = stark; vs = sehr stark; sh = Schulter. - ^{c)} In CDCl₃, 25°C. - ^{d)} m_c = Zentriertes Multiplett. - ^{e)} In Toluol, 0°C, Singulett. - ^{f)} In CDCl₃, 25°C. - ^{g)} Diese Kopplung ist zu erkennen.



Für die Verbindungen **3** sind vier stereoisomere Formen **A–D** möglich, von denen drei beobachtet werden.



Aus dem Gemisch dieser Stereoisomeren kann für **3a** das Isomere **A** durch Chromatographie abgetrennt werden. Zwei weitere Isomere lassen sich nur im Gemisch erhalten. Das Isomere **A** und auch das Isomerengemisch sind gelbe kristalline Feststoffe. Für das Isomere **A** konnten bei **3a** Einkristalle erhalten werden, die eine strukturanalytische Festlegung der Konfiguration von **A** erlaubten (Abb. 1). Die Kristallqualität war bislang nicht gut genug, um eine vollständig befriedigende Verfeinerung der Struktur zuzulassen. Bei einem *R*-Wert von derzeit 8% ergibt sich für den Bau von **A** das in Abb. 1 gezeigte Bild, das die äquatoriale Stellung des *i*C₃H₇- und des C₆H₅-Restes klar ausweist⁶⁾.

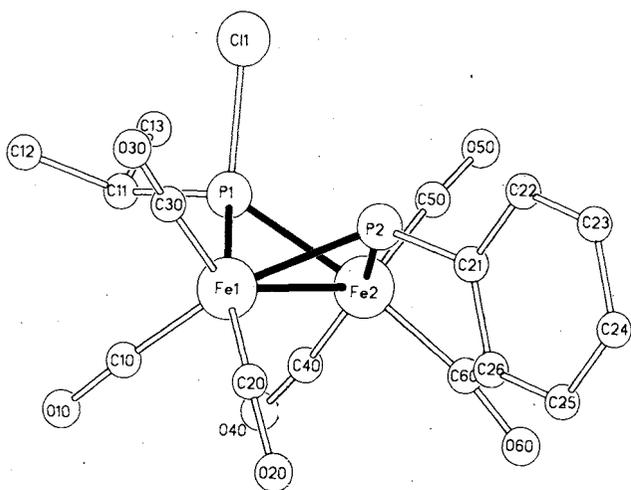


Abb. 1. Struktur des Isomeren **A** von **3a**

Die Kenntnis der Struktur von **A** für **3a** liefert eine Hilfe bei der Strukturzuordnung für die anderen Isomeren anhand der ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren. Das Isomere

A (**3a**) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum das Signal des phosphorständigen Wasserstoffs als Doppeldublett mit ¹J_{PH} = 401 Hz und ³J_{PH} = 25.4 Hz. Die Methylprotonen der Isopropylgruppe ergeben ein Doppeldublett bei 1.51 ppm mit ³J_{HH} = 6.8 Hz und ³J_{PH} = 20.3 Hz. Das Methinproton der Isopropylgruppe führt zu einem bei 400 MHz klar aufgelösten Doppelseptett (Tab. 1). Das ¹H-NMR-Spektrum des Isomerengemisches von **3a** belegt, daß nur zwei Isomere in ihm vorhanden sind (Verhältnis 3:1) (Tab. 1). Für die Strukturzuordnung sind zunächst die Signalgruppen wesentlich, die dem phosphorständigen Wasserstoff entsprechen. Eines dieser Doppeldubletts ist bei 4.01 ppm zentriert, das andere bei 5.89 ppm. Die Kopplungskonstanten ¹J_{PH} sind für beide Doppeldubletts ähnlich, während sich die Kopplungskonstanten ³J_{PH} unterscheiden (Tab. 1)⁷⁾. Seiner Intensität nach gehört das Doppeldublett bei 5.89 ppm zu dem Doppelseptett des zugehörigen Isopropylmethinprotons bei 2.48 ppm. Im Vergleich mit der Lage des entsprechenden Signalmusters für das Isomere **A** folgt daraus der Schluß auf äquatoriale Stellung des Isopropylrestes für dieses Isomere. Die Lage des dazugehörigen PH-Signals läßt auf eine andere chemische Umgebung des phosphorständigen Wasserstoffs im Vergleich zum Isomeren **A** schließen. Beide Aussagen zusammen erlauben die versuchsweise Zuordnung zu der Form **B**.

Zu dem bei 4.01 ppm zentrierten PH-Signal gehört das Methin-Multiplett bei 1.79 ppm. Seine Lage läßt auf einen axialständigen Isopropylrest schließen. Die Lage der PH-Resonanz entspricht etwa der des Isomeren **A**; sie könnte daher auf einen axialständigen Wasserstoff hindeuten. Diesen Aussagen entspräche die für **C** angegebene Konfiguration.

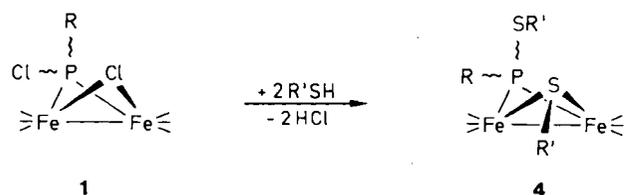
Die ³¹P-NMR-Daten (Tab. 1) der Komplexe **3a** bestätigen die für **A** und **B** getroffene Strukturzuordnung. Für das dritte Isomere legen die beobachteten ³¹P-NMR-Verschiebungen (Tab. 1) als wahrscheinliche Form **D** nahe. Da sich für dieses dritte Isomere damit die aus dem ¹H-NMR-Spektrum (Form **C**) und die aus dem ³¹P-NMR-Spektrum (Form **D**) abgeleiteten stereochemischen Folgerungen widersprechen, kann auf der Basis der spektroskopischen Daten keine definitive Zuordnung getroffen werden. Aus sterischen Gründen erscheint allerdings das Isomere **D** mit zwei koxialen organischen Resten das weniger wahrscheinliche^{8,9)}.

Den für **3a** gemachten spektroskopischen Beobachtungen entsprechen die spektroskopischen Befunde für **3b** (Tab. 1). Bei der Synthese von **3b** erhält man wieder drei Isomere im Gemisch. Eine Fraktion, die das Isomere **A** enthält, läßt sich chromatographisch von der nachfolgenden Fraktion eines Gemisches aus dem Isomeren **B** und einem weiteren Isomeren (**C** oder **D**) abtrennen. Während **A** nicht analysenrein erhalten wurde, konnte aus der zweiten Fraktion ein Gemisch von zwei Isomeren analysenrein auskristallisiert werden.

Substitution am Phosphor

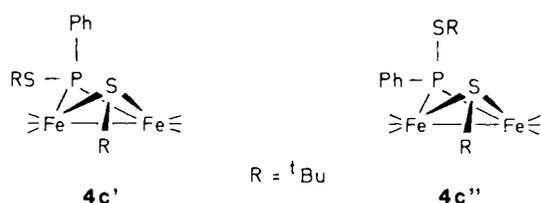
Bei der Darstellung der Verbindungen **2** entstehen als Nebenprodukte Komplexe, bei denen nicht nur die Brücken-

halogenfunktion von **1**, sondern auch das phosphorständige Chlor gegen R'S-Gruppen ausgetauscht sind. Gezielt werden die Verbindungen **4** erhalten, wenn man bei sonst der Darstellungsweise von **2** vergleichbaren Bedingungen das Molverhältnis 1: R'SH von 1:2.5 wählt (die Menge der verwendeten Hilfsbase entspricht jeweils der Menge des eingesetzten Thiols) und nach dem Erwärmen auf 0°C länger rührt (Tab. 7).



	R	R'	R'		R	R'	R'
4a	CH ₃	CH ₂ -CH ₂		4b	<i>t</i> C ₄ H ₉	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
4c	C ₆ H ₅	<i>t</i> C ₄ H ₉	<i>t</i> C ₄ H ₉	4d	C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅
4e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4f	4-BrC ₆ H ₄	CH ₂ C ₆ H ₅	CH ₂ C ₆ H ₅

Die Verbindungen **4** sind rote Substanzen, die zum Teil kristallin, zum Teil als Öle anfallen. Sie sind – ebenso wie die Komplexe **2** – unter Stickstoff bei –30°C über Monate beständig. Im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums zeigen die Verbindungen **4** das für $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Gruppierungen typische Absorptionsmuster. Auffällig ist, daß von den vier intensiven Banden dieses Musters mitunter nur drei beobachtet werden (Tab. 1), da die beiden langwelligen intensiven Banden abhängig von der Art der Brückengruppierung zusammenfallen können. Die NMR-Spektren der Komplexe **4** zeigen, daß von den vier im Prinzip möglichen Stereoisomeren nur zwei (**4'** und **4''**) auftreten.



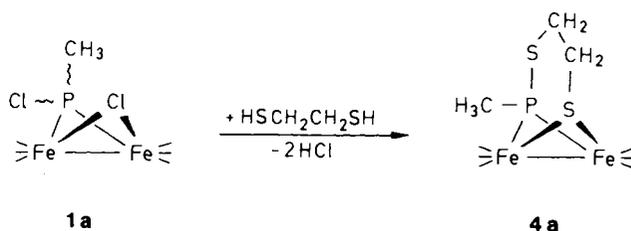
Die Trennung dieser Isomeren gelingt für **4c** durch Chromatographie und Kristallisation. Die ^{31}P -NMR-Spektren dieser beiden Isomeren zeigen, daß sich die chemische Umgebung am Phosphor bei ihnen deutlich unterscheiden muß. Die ^{31}P -NMR-Resonanz des einen Isomeren tritt bei 141, die des anderen bei 157 ppm auf. Für die Deutung dieser Verschiebungsdifferenz bietet sich die Annahme an, daß die zwei Isomeren sich durch die Stellung des phosphorständigen StC_4H_9 -Restes unterscheiden. Die Übertragung der für analoge Komplexe mit RPhCl -Brücken aufgestellten Regeln (s. o. und Lit.¹¹⁾ läßt erwarten, daß demjenigen Isomeren, das seine Phosphorresonanz bei 141 ppm zeigt, die Form **4'** zukommt; das andere Isomere sollte dann der Form **4''** entsprechen. Aus sterischen Überlegungen heraus sollte bei bei-

den Isomeren die *tert*-Butylgruppe des Brücken-RS-Liganden äquatorial stehen (s. **4'** und **4''**).

Die beiden verschieden gebundenen *tert*-Butylgruppen in **4c** können im ^1H -NMR-Spektrum zunächst nach ihrer relativen Lage zugeordnet werden: Im Vergleich mit anderen $\mu\text{-StC}_4\text{H}_9$ -verbrückten Verbindungen (vgl. **2e**, Tab. 1) sollten die Signale bei tieferem Feld jeweils der *tert*-Butylgruppe zukommen, die an das verbrückende Schwefel-Atom gebunden ist. Diese Zuordnung wird weiter dadurch belegt, daß die Signale bei höherem Feld jeweils eine deutliche $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung zeigen (Tab. 1).

Lösungen des dem Isomeren **4c'** entsprechenden Komplexes in CDCl_3 zeigen im ^{31}P -NMR-Spektrum nach 18 d bei 25°C (Lichtausschluß) die Bildung des Isomeren **4c''** zu etwa 10%¹⁰⁾. Das Auftreten von zwei Isomeren wird für die Verbindungen **4c** bis **4f** in gleicher Weise beobachtet. **4b** entsteht dagegen bei seiner Synthese aus **1c''** nur in der Form eines Isomeren (Tab. 1). Die NMR-Daten reichen nicht aus, um festzulegen, welche Form das Isomere hat; die Resonanzen der CH_2 -Protonen der Benzylgruppen können dagegen aufgrund der unterschiedlichen Kopplungskonstanten $^3J_{\text{PH}}$ und $^4J_{\text{PH}}$ zugeordnet werden (Tab. 1).

Notwendig ebenfalls nur in einer isomeren Form erhält man die Verbindung **4a**, in der das Brückenschwefelzentrum und der phosphorständige Schwefel durch eine C_2H_4 -Einheit verbrückt sind.



Die Synthese von **4a** aus **1a** und $\text{HSC}_2\text{H}_4\text{SH}$ läuft, entsprechend der abgestuften Reaktivität der $\mu\text{-Cl}$ - und P-Cl -Funktion, sicher stufenweise. Die massenspektrometrische Analyse des Produktvorlaufs bei der Chromatographie belegt die begleitende Bildung eines Produktes, das sich in seiner Masse von **4a** um die Masse von H und Cl unterscheidet. Dies deutet darauf hin, daß auch hier zunächst nur die Brückenchlor-Funktion substituiert wird. Die Substitution des phosphorständigen Halogens sollte aus dieser Vorstufe heraus aus entropischen Gründen leicht zur Bildung von **4a** führen. Verbindungen, die mit **4a** strukturell verwandt sind, sind bekannt¹¹⁾.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **4a** beobachtet man ein Dublett für die Methylprotonen. Der äquatorialen Lage der Methylgruppe entsprechend, liegt das Signal bei relativ tiefem Feld (Tab. 1). Die chemisch nicht äquivalenten Methylengruppen der C_2H_4 -Brücke führen zu zwei Signalgruppen, deren Erscheinungsbild durch HH- und PH-Kopplungen kompliziert ist. Aufgrund der größeren Halbwertsbreite des Signals bei 2.90 ppm ist seine Zuordnung zu der CH_2 -Gruppe wahrscheinlich, die dem Phosphor näher benachbart ist.

Röntgenstrukturanalysen

Um Anhaltspunkte für die stereochemisch richtige Interpretation der NMR-Spektren zu haben, wurde über die

Tab. 2. Strukturparameter von **2a''**, **2c'** und **4a**. Die angegebenen Temperaturfaktoren U [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] beziehen sich auf den Ausdruck $T = \exp(-8\pi^2 U^2 \sin^2 \Theta \lambda^{-2})$

2a''	x	y	z	U
Fe(1)	2415(1)	8787(1)	342(1)	26(1)*
C(6)	3283(3)	7581(5)	-6(4)	34(1)
O(6)	3818(3)	6770(4)	-197(3)	52(1)*
C(7)	2594(3)	10397(5)	-376(4)	37(1)
O(7)	2682(3)	11380(4)	-866(3)	57(1)*
C(8)	1457(3)	8256(5)	-617(3)	29(1)
O(8)	847(2)	7883(4)	-1236(3)	40(1)*
Fe(2)	1650(1)	9710(1)	1850(1)	26(1)*
C(9)	434(3)	9286(5)	1701(4)	34(1)
O(9)	-348(3)	8975(4)	1631(3)	53(1)*
C(10)	1791(3)	10073(5)	3205(4)	37(1)
O(10)	1885(3)	10297(4)	4052(3)	56(1)*
C(11)	1407(4)	11465(6)	1269(4)	37(1)
O(11)	1178(3)	12514(4)	863(3)	56(1)*
P(1)	1837(1)	7464(1)	1442(1)	27(1)*
Cl(1)	2766(1)	6122(1)	2361(1)	41(1)*
C(1)	865(4)	6196(5)	1073(4)	37(1)
S(1)	3235(1)	9551(1)	1863(1)	29(1)*
C(2)	3999(4)	11191(5)	1947(4)	39(1)
C(3)	4749(4)	10878(7)	1288(4)	51(1)
C(4)	4457(4)	11249(7)	3078(4)	52(1)
C(5)	3480(4)	12587(6)	1643(4)	46(1)

2c'	x	y	z	U
Fe(1)	8104(1)	8688(1)	1100(1)	41(1)*
Fe(2)	5326(1)	9161(1)	1367(1)	44(1)*
P	7401(2)	9350(2)	1973(1)	46(1)*
C(1)	7807(8)	8678(7)	2732(3)	63(2)
C(2)	7481(8)	7357(7)	2702(4)	68(2)
C(3)	9499(9)	8883(7)	2929(4)	83(2)
C(4)	6779(10)	9258(8)	3184(4)	89(3)
Cl	7987(2)	11085(2)	2177(1)	73(1)*
S	6317(2)	7325(1)	1295(1)	44(1)*
C(5)	5561(7)	6505(6)	622(3)	51(2)
C(6)	6590(7)	5496(6)	477(3)	45(2)
C(7)	7319(7)	5480(6)	-42(3)	54(2)
C(8)	8252(8)	4544(6)	-188(3)	61(2)
C(9)	8443(8)	3620(7)	208(3)	63(2)
C(10)	7747(8)	3616(7)	733(3)	64(2)
C(11)	6805(7)	4553(6)	876(3)	58(2)
C(12)	9071(8)	10029(7)	991(3)	61(2)
C(13)	9755(7)	7777(6)	1265(3)	52(2)
C(14)	7762(7)	8526(6)	302(3)	50(2)
O(12)	9729(7)	10886(5)	897(3)	104(3)*
O(13)	10795(5)	7206(5)	1375(3)	82(2)*
O(14)	7558(6)	8456(5)	-208(2)	69(2)*
C(21)	3928(9)	8986(7)	1911(4)	64(2)
C(22)	5209(8)	10732(6)	1268(3)	58(2)
C(23)	4165(8)	8980(7)	679(4)	62(2)
O(21)	3055(7)	8907(6)	2262(3)	99(3)*
O(22)	5125(6)	11724(4)	1183(3)	81(2)*
O(23)	3427(7)	8882(5)	239(3)	96(2)*

4a	x	y	z	U
Fe(1)	270(1)	2626(1)	3158(1)	34(1)*
C(1)	-1397(6)	1576(4)	2804(4)	44(1)
O(1)	-2458(4)	890(4)	2558(4)	66(1)*
C(2)	489(6)	2066(4)	4861(5)	47(1)
O(2)	634(6)	1691(4)	5949(3)	75(1)*
C(3)	-963(6)	4164(5)	3616(5)	48(1)
O(3)	-1768(6)	5126(4)	3874(4)	80(2)*
Fe(2)	3311(1)	3476(1)	2385(1)	35(1)*
C(4)	2972(7)	5295(5)	2678(5)	53(1)
O(4)	2745(7)	6408(3)	2851(4)	88(2)*
C(5)	5199(7)	3513(5)	1218(5)	52(1)
O(5)	6425(5)	3510(4)	493(4)	85(2)*
C(6)	4344(6)	3126(4)	3877(5)	46(1)
O(6)	4990(5)	2880(4)	4849(4)	75(2)*
P	2538(1)	1348(1)	2491(1)	37(1)*
C(7)	3402(7)	-23(5)	3583(5)	53(1)
S(1)	1013(2)	3755(1)	1158(1)	40(1)*
S(2)	2582(2)	289(1)	750(1)	62(1)*
C(8)	1054(7)	2710(5)	-296(5)	60(1)
C(9)	2528(8)	1690(5)	-494(5)	67(1)

* Die isotropen U_{eq} -Werte sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

schon früher beschriebenen Strukturen von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}](\mu\text{-Br})$ und Verbindung **5b**¹⁾ hinaus der Bau der

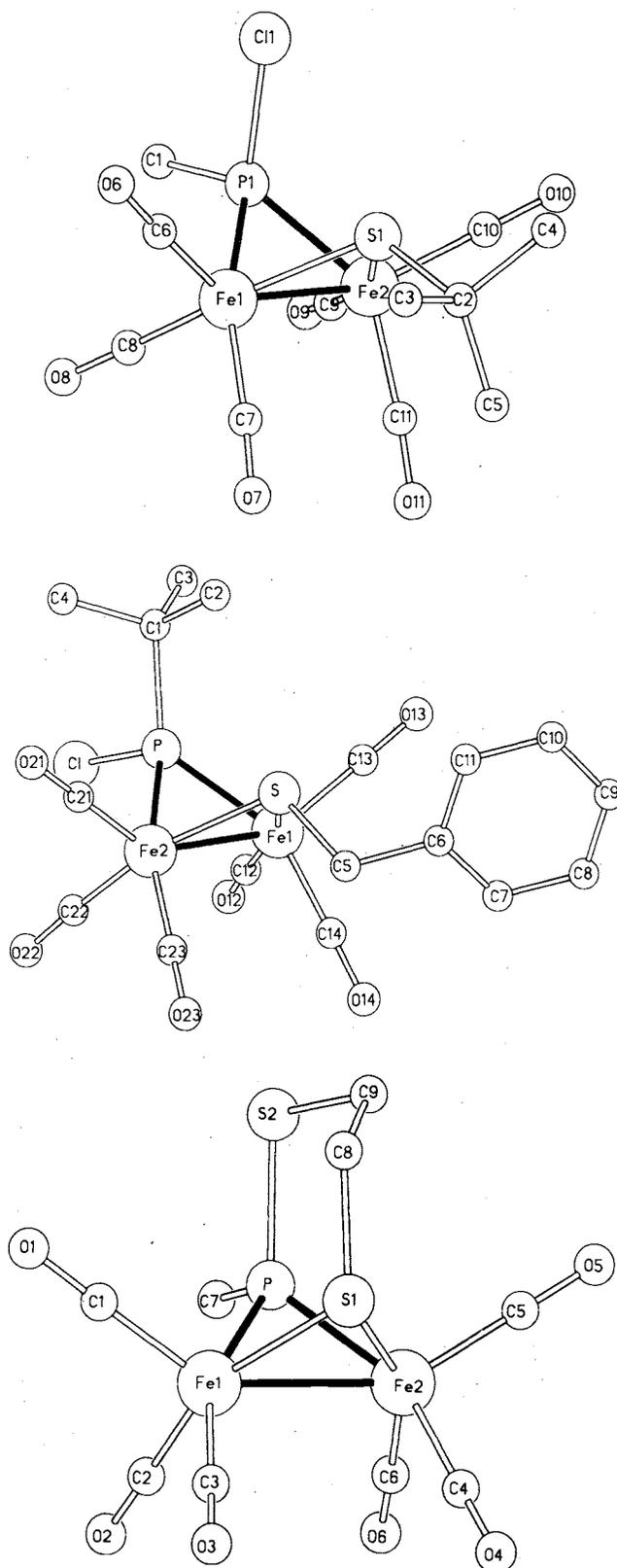


Abb. 2. Die Strukturen von **2a''**, **2c'** und **4a**. Die H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen

Komplexe **2a''**, **2c'** und **4a** ermittelt. Die Strukturparameter sind in Tab. 2 angegeben; Abb. 2 enthält jeweils eine Ansicht der drei Verbindungen, in Tab. 3 sind ausgewählte Abstände und Winkel zusammengestellt.

Tab. 3. Strukturen von **2a''**, **2c'** und **4a**. — Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]

Abstände [pm]	2a''	2c'	4a
Fe1 - Fe2	258.6(1)	256.9(2)	255.9(1)
Fe1 - P	217.8(2)	217.3(3)	218.1(1)
Fe2 - P	218.2(2)	218.2(2)	217.6(1)
Fe1 - S	226.0(1)	222.7(2)	223.9(1)
Fe2 - S	226.4(2)	222.4(2)	224.7(2)
P - C	181.8(5)	183.9(8)	180.5(5)
P - X ^{a)}	205.5(2)	203.6(3)	207.2(2)
Fe - CO	175.7(5)-181.4(5)	173.3(8)-177.5(8)	175.5(5)-182.0(5)
C - O	112.7(6)-114.2(6)	111.5(10)-113.6(10)	111.3(6)-113.7(6)
S - C ^{b)}	186.4(5)	182.3(7)	182.2(2)

Winkel [°]	2a''	2c'	4a
Fe1-P-Fe2	72.8(1)	72.3(1)	71.9(1)
Fe1-S-Fe2	69.7(1)	70.5(1)	69.6(1)
C-P-X ^{a)}	98.6(2)	98.9(3)	98.2(2)
Fe1-P-X	117.2(1)	115.7(1)	120.7(1)
Fe2-P-X	121.7(1)	114.2(1)	120.9(1)
Fe1-Fe2-P-X	111.8(1)	-108.9(1)	115.6(1)
Fe1-Fe2-S-C	114.7(2)	107.5(2)	-107.9(2)
Faltung ^{c)}	100.0(1)	104.4(1)	105.6(1)

^{a)} **2a''**: X = Cl; **2c'**: X = Cl; **4a**: X = S₂. — ^{b)} **4a**: S1-C8. — ^{c)} Winkel zwischen den Ebenen Fe1-Fe2-P und Fe1-Fe2-S.

Die einzelnen Bindungsabstände und Winkel liegen in dem für entsprechende zweifach verbrückte $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Verbindungen üblichen Bereich¹²⁾.

Stereochemischer Ablauf der Isomerisierung von **2** und **4**

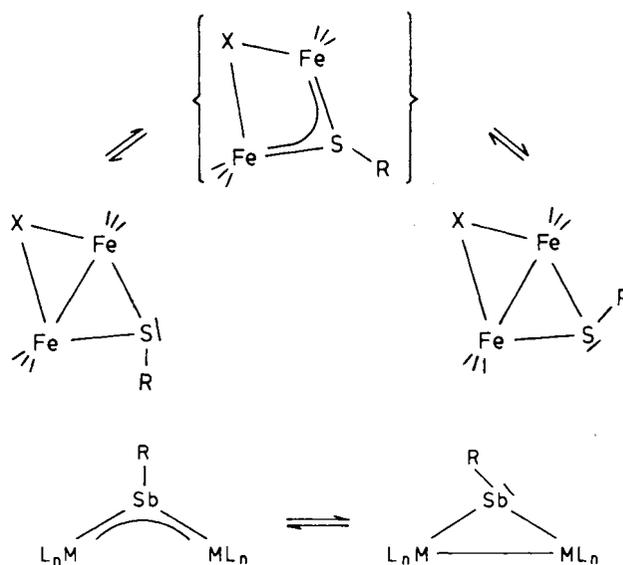
Über die Isomerisierungsreaktion zweifach verbrückter $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Derivate sind sehr viele Vorstellungen entwickelt worden¹³⁾. Gesichert scheint ein „Butterfly“-Mechanismus, bei dem die beiden Brückengruppen um die Fe-Fe-Achse herumschwingen¹⁴⁾. Solche Prozesse erfordern für Brückengruppen wie $\mu\text{-PRR}'$ relativ hohe Aktivierungsenergien; sie erfolgen bei 25 °C nicht¹⁵⁾, während sich Isomere mit $\mu\text{-SR}$ -Gruppen in der Regel unter diesen Bedingungen untereinander umwandeln^{9a,13b)}.

Die besonders leichte Isomerisierung von $\mu\text{-SR}$ -verbrückten Verbindungen wird häufig auf eine Inversion am Schwefel zurückgeführt¹⁶⁾. Da die Koordination des Schwefels in diesen Verbindungen mit der Schwefelkoordination der konfigurationsstabilen Sulfoniumsalze R_3S^+ vergleichbar ist, muß die leichte Invertierbarkeit mit der Metallsubstitution unmittelbar zusammenhängen. Es liegt nahe, daß die

Metallsubstituenten als potentiell rückbindende Substituenten den planaren Übergangszustand ähnlich stabilisieren können wie dies für rückbindende Substituenten in Verbindungen R_3P bekannt ist¹⁷⁾.

Wenn in SR-verbrückten $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Derivaten im planaren Übergangszustand der Inversionsreaktion das freie Elektronenpaar auf die Eisenzentren delokalisiert werden soll, so kann dies nur dann ohne abstoßende elektronische Wechselwirkung möglich sein, wenn die zwei Elektronen, die durch die Planarisierung am Schwefel zusätzlich in den Elektronenhaushalt kommen, durch die Öffnung der Fe-Fe-Bindung untergebracht werden können. Wie nehmen daher an, daß die Schwefelinversion unter Öffnung der Fe-Fe-Bindung verläuft (Schema 1).

Schema 1



Ein solcher Prozeß hätte durchaus nichts Ungewöhnliches. Er ist im Bereich der metallorganischen Chemie etwa für Stibiniden-Komplexe belegt¹⁸⁾ und entspricht einer in der organischen Chemie wohlbelegten Reaktionsweise von Ringsystemen¹⁹⁾.

Unter der hier aufgestellten Reaktionshypothese erwartet man, daß die Inversion der Brücken-SR-Gruppen an elektronisch gesättigten zweikernigen Verbindungen nur dann leicht erfolgen kann, wenn im Molekül eine Metall-Metall-Bindung vorliegt. Diese Erwartung findet sich bestätigt: Für $(\text{cpFeCO})_2(\mu\text{-SR})_2$, das keine Fe-Fe-Bindung aufweist, ist bewiesen, daß die auch hier erfolgende Isomerisierung nicht unter Inversion am Schwefel stattfindet¹⁶⁾.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchungen legen nahe, daß „Butterfly“-Isomerisierung und Schwefelinversion als gekoppelte Prozesse auftreten. Einen Beweis hierfür können sie allerdings nicht bringen. In Abb. 3 ist die Isomerisierung von Verbindungen des Typs **2** zum einen als Folge einer Sequenz von „Butterfly“- und Inversionsbewegung dargestellt, zum anderen wird die Umwandlung der tatsächlich beobachteten isomeren Formen **a**, **c** (Abb. 3) ineinander über die planare Geometrie von **e** beschrieben.

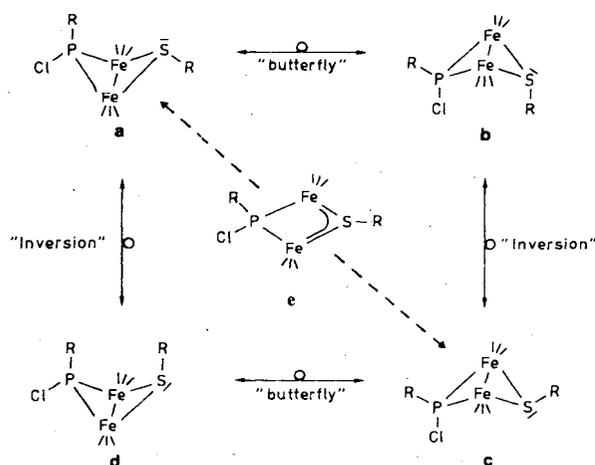
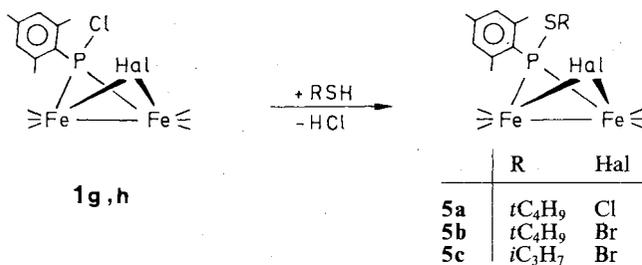


Abb. 3. Hypothese zum Reaktionsablauf der Isomerisierung von 2

Daß unter den vier im Prinzip möglichen Isomeren der Verbindungen 2 nur die Formen a und c beobachtet werden, ist mit sterischen Argumenten zu verstehen (s. o.); dennoch könnten Formen wie b und d als Intermediate bei der Isomerisierung von a und c auftreten²⁰⁾. Die mit der Form e aufgestellte Hypothese hat nicht allein wegen ihrer Einfachheit Vorzüge: Der planare Bau von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ -Derivaten ist nachgewiesen²¹⁾, diese Verbindungen sind im weiteren Sinn isoelektronische Analoga zu e. Mit der Öffnung der Fe-Fe-Bindung in e werden die Eisenzentren fünffach koordiniert; sie haben damit die sterische Flexibilität fünffach koordinierter Zentren, die für den angenommenen Umklappvorgang förderlich ist. Ein Hinweis darauf, daß e tatsächlich ein Intermediat darstellt, könnte aus einer Untersuchung abgeleitet werden, bei der Komplexe des Typs 2 mit sperrigen Resten sowohl am Phosphor als auch am Schwefel in der Form e eingefroren werden könnten. Eine solche Untersuchung steht bislang aus.

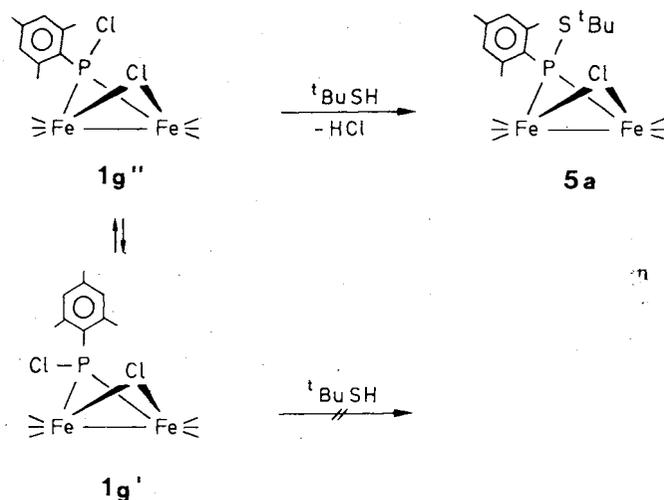
Stereochemie der Halogensubstitution an 1g, h

Die mit dem sperrigen Mesitylrest substituierten Verbindungen 1g und 1h lassen eine genauere Analyse der Stereochemie der Substitution der Verbindungen 1 zu: Beide Komplexe reagieren mit Thiolen ausschließlich unter Substitution des phosphorständigen Chlors¹⁾ zu den Verbindungen 5, während bei den übrigen, weniger sperrig substituierten Komplexen 1 zunächst ausschließlich der Austausch des Brückenhalogens zu 2 beobachtet wird. Bei 1h wird selbst die gegenüber einer $\mu\text{-Cl}$ -Gruppierung reaktivere $\mu\text{-Br}$ -Funktion nicht ausgetauscht, es erfolgt auch hier ausschließlich Substitution am Phosphor. Von den beiden Isomeren



von 1g reagiert das thermodynamisch begünstigte Isomere¹⁾ 1g'' mit $t\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ glatt zu 5a.

Das kinetisch zunächst erhaltene Isomere 1g'¹⁾ führt unter den gleichen Bedingungen wesentlich langsamer und weniger selektiv zur Produktbildung. Als Nebenprodukt entsteht neben 5a der Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PMes})_2$ in 10% Ausbeute¹⁾. Als Deutung für das unterschiedliche Reaktionsverhalten der beiden Isomeren 1g' und 1g'' nehmen wir an, daß von diesen beiden Formen nur 1g'' mit $t\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ reagieren kann. 1g' kann sich nur auf dem Weg über die Isomerisierung über 1g'' zu 5a umsetzen. Die Beobachtung, daß 1g' wie 1g'' beide zu 5a reagieren, wobei 5a nur in Form des im Formelbild angegebenen Isomeren entsteht (Mesityl äquatorial), ist eine starke Stütze für die hier gegebene Argumentation.



Es sind nun zwei Dinge zu erklären:

- Warum wird nur das am Phosphor axialständige Chlor ausgetauscht?
- Warum wird das Brückenhalogen nicht ausgetauscht?

Jede mögliche Erklärung muß dabei von der Tatsache ausgehen, daß phosphorständige Mesitylreste in $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P}(\text{Mes})\text{R}](\mu\text{-X})$ -Derivaten aus sterischen Gründen nicht frei drehbar sein können. Betrachtungen an Molekülmodellen zeigen dies sowohl bei axialer als auch bei äquatorialer Stellung der Mesitylgruppe. Die sterisch günstigste Anordnung ist jeweils eine, bei der der ebene aromatische Ring senkrecht zur idealisierten Spiegelebene des Moleküls steht. Die Strukturanalyse von 5c¹⁾ belegt dies für einen speziellen Fall²²⁾.

Aus der Kenntnis dieses Sachverhalts ergeben sich die Antworten zu den oben gestellten Fragen. Zu a): Das phosphorständige Chlor-Atom in 1g'' ist wesentlich weniger abgeschirmt als die P-Cl-Funktion in 1g'. Bei 1g'' hat das eintretende Nucleophil oberhalb der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit auf der Seite des axialen Chlors Platz (s. Abb. 4, g, h); bei 1g' ist wie bei allen Verbindungen 1' eine Annäherung des Nucleophils in der idealisierten Spiegelebene der Moleküle 1 sicher nicht möglich, da hierfür der Platz zwischen der äquatorialen P-Cl-Bindung und den Carbonylgruppen der $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Einheit nicht ausreicht. Für einen Angriff von schräg unten (s. Abb. 4) sollte bei den Verbindungen 1' der

Platz in der Regel ausreichen; bei **1g'** ist er jedoch wegen der Abschirmung durch die *ortho*-Methylgruppen des Mesitylrestes nicht möglich.

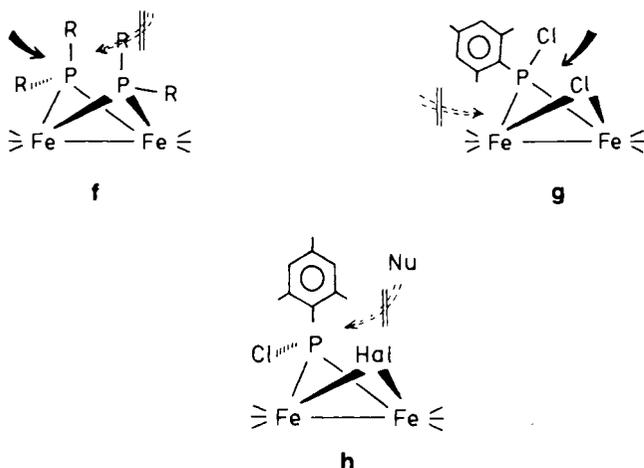


Abb. 4. Angriffsrichtung von Nucleophilen auf den brückenständigen Phosphor in PR_2 -verbrückten $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Derivaten

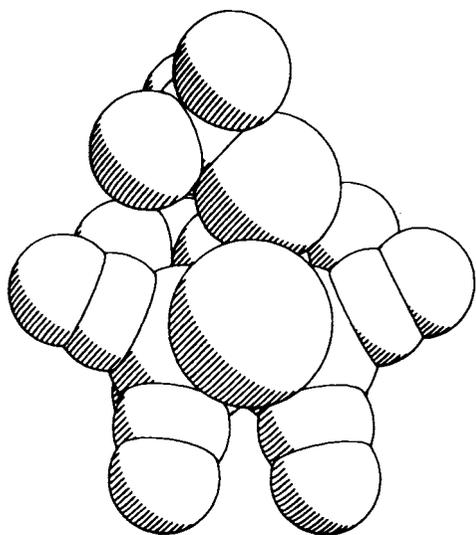


Abb. 5. Kalottenmodell von **5b**

Für Komplexe des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PR}_2)_2$ wurde wahrscheinlich gemacht, daß der Angriff eines Nucleophils auf ein Brückenphosphorzentrum von schräg oben (s. Abb. 4, f), d. h. aus einem Raumwinkel zwischen dem Substituenten am Phosphor und seitlich von der idealisierten Spiegelebene der Moleküle her erfolgt²³⁾.

Es ist aus diesen Untersuchungen bekannt, daß sperrige Gruppen wie R = Mesityl diesen Angriffsweg blockieren und zu einem ausweichenden Reaktionsverhalten solcher Moleküle führen können²³⁾. Für den Austausch des axialen Chlors in **1g''** ist daher der in Abb. 4, g, angedeutete Reaktionsweg am ehesten wahrscheinlich. Bei den zweifach PR_2 -verbrückten $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplexen (f, Abb. 4) ist dieser Reaktionsweg durch den axialen Substituenten zum jeweils

anderen Brückenphosphor blockiert. Einen Eindruck von der relativen Abschirmung der möglichen Reaktionszentren in **5b** gibt Abb. 5.

Mit einer ähnlichen Argumentationsweise ergibt sich nun auch eine Antwort zu b): Da weder **1g** noch **1h** im Gegensatz zu allen anderen Verbindungen **1** einen Austausch des Brückenhalogens erfahren, muß man daraus schließen, daß der Angriff des Nucleophils aus der Richtung, die für den Austausch des Brückenhalogens notwendig ist, durch die Mesityl-Gruppe blockiert wird.

Der eisennahe Raumausschnitt, welcher bei beiden Isomeren von **1g** und **1h** durch die Mesitylgruppe ähnlich abgeschirmt wird, muß damit dem für den Austausch des Brückenhalogens notwendigen Raumausschnitt entsprechen. Damit ist sicher, daß das Nucleophil von der dem Brückenhalogen gegenüberliegenden Seite angreifen muß, um dieses zu substituieren. Die vollständige Blockierung dieses Reaktionspfades durch den Mesitylrest belegt zusätzlich, daß dieser Angriff nicht in der idealisierten Spiegelebene des Moleküls erfolgt, sondern von der Seite her.

Für den stereochemischen Ablauf der Substitution des Brückenhalogens in den Verbindungen **1** folgt damit die in Abb. 6 (i–k) aufgestellte Reaktionshypothese.

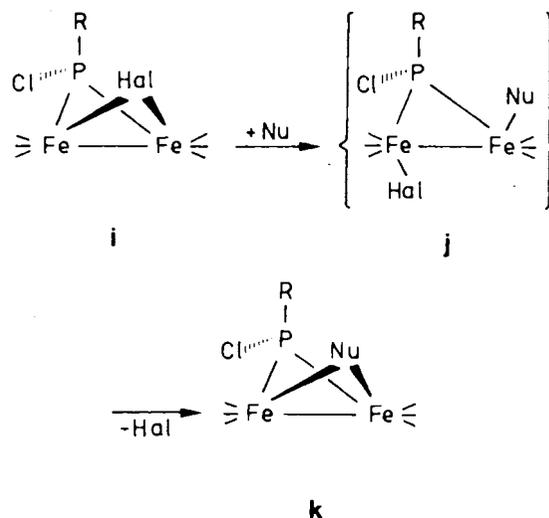


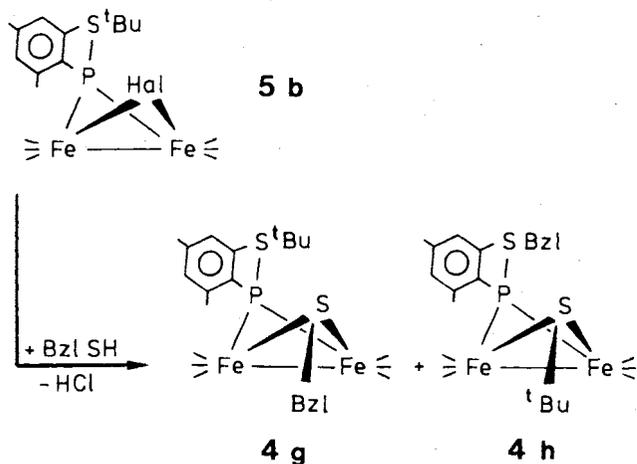
Abb. 6. Stereochemischer Ablauf der Halogensubstitution in **1**

Stereochemischer Ablauf der Zweitsubstitution an **5b**

Die Verbindung **5b** setzt sich mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ /Base zu den Komplexen **4g, h** um.

Während **4g** einem einfachen Austausch des Brückenhalogens gegen die $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$ -Gruppe entspricht, findet sich in **4h** der vorher, d. h. bei **5b**, am Phosphor gebundene $\text{tC}_4\text{H}_9\text{S}$ -Rest in der Brückenposition; die $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}$ -Gruppe ist am Phosphor gebunden. Die Identität von **4g** und **4h**, die durch Kristallisation getrennt werden können (Exp. Teil), wird dabei vor allem durch deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eindeutig belegt (Tab. 1).

Es sind verschiedene Wege denkbar, wie **4g** und **h** aus **5b** entstehen können. Durch nucleophilen Austausch von $\text{tC}_4\text{H}_9\text{S}^-$ gegen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}^-$ am Phosphor könnte $\text{tC}_4\text{H}_9\text{S}^-$



freigesetzt werden, das dann in Konkurrenz mit $C_6H_5CH_2S^-$ für den Austausch des Brückenhalogens zur Verfügung stünde. Da die Umwandlung von **5b** in **4g, h** bei $20^\circ C$ erfolgt, ist es nicht auszuschließen, daß der Austausch des Brückenhalogens, der bei $-70^\circ C$ nicht möglich ist (s. o., Darstellung von **5**), stattfinden könnte. Als andere Erklärung muß man die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß **5b** ein Intermediat vom Typ **1** bilden könnte (Abb. 7), in dem die phosphorständige RS-Gruppe als Nucleophil die Halogenbrücke von **5b** geöffnet hat.

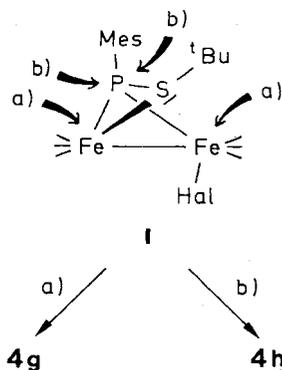
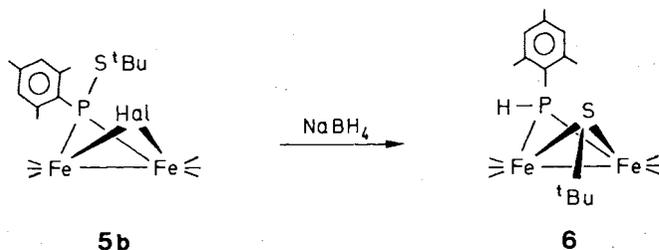


Abb. 7. Zur Umwandlung von **5b** in **4g, h**

Die sterische Hinderung durch den Mesitylrest auf der eisennahen Seite des Phosphid-Liganden sollte für ein Intermediat vom Typ **1** soweit reduziert sein, daß ein Angriff sowohl auf den Phosphor (a; **5b**→**4g**) als auch auf die Eisenzentren (b; **5b**→**4h**) erfolgen könnte.

Einen zusätzlichen Hinweis auf die innermolekulare Wanderung der phosphorständigen RS-Gruppe in die Brücken-



position gibt die Umsetzung von **5b** mit $NaBH_4$, welche in guten Ausbeuten zu **6** führt.

Von den für **6** im Prinzip möglichen Stereoisomeren (s. o.) wird nur eines erhalten (Tab. 1). Die einfachste Erklärung für diese Selektivität besteht in der Annahme einer innermolekularen Übertragung der StC_4H_9 -Gruppe aus ihrer phosphorständigen Position in die Brückenstellung. Unter dieser Hypothese erwartet man für **6** die axiale Stellung des Mesitylrestes. Strukturanalyse von **6** und geeignete Kreuzexperimente zum Beleg des mechanistischen Vorschlags stehen noch aus.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie*, für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der *Universität Konstanz* sind wir für die Auslauffinanzierung dieser Untersuchung zu Dank verbunden. Frau *S. Hartung* danken wir für die engagierte Mithilfe bei den präparativen Arbeiten. Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir den Herren *E. Pilz* und *Dr. K. Knoll* dankbar. Den Damen *M. Glas* und *M. Bader* verdanken wir Elementar- und HPLC-Analysen. Einer von uns (K. E.) dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Kekulé-Stipendium.

Experimenteller Teil

Geräte und Methoden entsprechen denen in Lit.¹⁾. — Die zu den Synthesen verwendeten Thiole und DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en) sind im Handel erhältlich. Die Verbindungen **1** wurden nach den in Lit.^{1,2)} angegebenen Vorschriften synthetisiert. $C_6H_5PH_2$ ²⁴⁾, $4-CH_3OC_6H_4PH_2$ ²⁵⁾, $CH_3SSi(CH_3)_3$ ²⁶⁾ und $tC_4H_9SSi(CH_3)_3$ ²⁶⁾ wurden frisch hergestellt. Die Darstellung von **5a–c** ist in Lit.¹⁾ beschrieben. Die MS-Daten der neuen Verbindungen **2–4** sind in Lit.²⁷⁾ dokumentiert.

Strukturbestimmungen für 2a'', 2c' und 4a: Aus *n*-Pentan bei $-30^\circ C$ wurden geeignete Einkristalle mit maximal 0.5 mm Kantenlänge erhalten. Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Meßdaten erfolgten auf einem Syntex-(Nicolet)-P3-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda_1 = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator). Die Intensitäten wurden im ω -Scan-Verfahren gemessen. Lösung und Verfeinerung der Strukturen gelangen mit dem Programmsystem SHEL-XTL²⁸⁾. Wasserstofflagen wurden geometrisch idealisiert mit einem Reitermodell ($d_{C-H} = 96 \text{ pm}$) in die Strukturfaktorrechnungen einbezogen. Weitere Angaben zur Strukturanalyse enthalten die Tabellen 2, 3 und 4²⁹⁾.

Synthese der Verbindungen

Darstellung der Verbindungen 2a–j und 4b–e: In einem 500-ml-Schlenkgefäß werden 1.0 g $Fe_2(CO)_6(\mu-PRCl)(\mu-Cl)$ (**1a**, R = CH_3 ; 2.52 mmol; **1c**, R = tC_4H_9 ; 2.28 mmol; **1d**, R = C_6H_5 ; 2.18 mmol; **1e**, R = $4-CH_3OC_6H_4$; 2.05 mmol; **1f**, R = $4-BrC_6H_4$; 1.86 mmol) in 150 ml THF gelöst. Die Lösung wird in einem Dewar-Gefäß mit einem 2-Propanol/Trockeneis-Kältebad auf die in Tab. 5 angegebene Temperatur gebracht und mit der aus Tab. 5 ersichtlichen Menge Thiol versetzt. Unter Rühren tropft man in 30 min eine Lösung aus 25 ml THF und Hilfsbase (Tab. 5) zu.

Die Farbe der Lösung wechselt langsam von Blutrot nach Braunrot, wobei ein blaßgelber Niederschlag (Base-HCl) entsteht. (Bei der Umsetzung von **1c** mit tC_4H_9SH beobachtet man den Farbwechsel und die Bildung des Niederschlags erst beim langsamen Erwärmen bei ca. $-50^\circ C$.) Nach dem Zutropfen der Base wird das Reaktionsgemisch unter Rühren langsam auf $20^\circ C$ erwärmt, indem das Schlenkgefäß in die in eine Kristallisierschale umgefüllte Kältemischung gestellt wird (Reaktionszeiten in Tab. 5). Anschließend

Tab. 4. Strukturbestimmung von **2a''**, **2c'** und **4a** (Zelldaten und Meßparameter)

	2a''	2c'	4a
Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{ClFe}_2\text{O}_6\text{PS}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClFe}_2\text{O}_6\text{PS}$	$\text{C}_8\text{H}_7\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}_2$
Molmasse	450.4	526.5	417.9
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe (Nr.)	$P 2_1/c (14)$	$P 2_1/c (14)$	$P \bar{1} (2)$
a [pm]	1427.3(7)	867.4(5)	773.6(3)
b [pm]	928.0(3)	1111.2(7)	974.3(3)
c [pm]	1325.9(5)	2193.2(27)	993.2(5)
α [°]	90.0	90.0	85.91(3)
β [°]	100.13(3)	93.47(8)	84.44(3)
γ [°]	90.0	90.0	87.34(3)
$V \cdot 10^{-4}$ [pm ³]	1729	2110	743
Z	4	4	2
d_{calc} [g·cm ⁻³]	1.73	1.66	1.87
T [K]	220	243	298
θ -Bereich [°]	$2 < \theta < 50$	$2 < \theta < 46$	$2 < \theta < 47$
scan-Geschwindigkeit [°·min ⁻¹]	$2.0 < \omega < 20.0$	$2.4 < \omega < 29.3$	$1.8 < \omega < 29.3$
unabhäng. Refl.	2964	2941	2382
beobacht. Refl.	2685 $I \geq 2\sigma$	2456 $I \geq 2\sigma$	2208 $I \geq 2\sigma$
F_{000}	904	1064	416
$\mu\text{-Mo-K}\alpha$ [cm ⁻¹]	20.6	28.7	23.9
verfein. Parameter	156	168	139
R_1	0.051	0.056	0.038
R_w	0.062	0.065	0.043
w	0.0001	0.0002	0.0

wird das Produktgemisch über 5 cm Kieselgel filtriert, um den Niederschlag abzutrennen. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt. Zurück bleibt ein orangebraunes Öl, das auf 7 g Kieselgel aufgezogen wird und über eine Kieselgelsäule bei -20°C (40×2 cm) chromatographiert wird. Mit *n*-Pentan eluiert man eine breite orangefarbene Zone, die **2** als Gemisch der beiden Stereoisomeren Formen **2'** und **2''** enthält. Nur im Fall von **2a** eluiert man mit *n*-Pentan zwei gut getrennte Zonen; aus der ersten läßt sich nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. das Isomere **2a'**, aus

der zweiten das Isomere **2a''** durch Kristallisation aus *n*-Pentan bei -30°C gewinnen. Bei **2c** gelingt eine vergleichbar gute Trennung der beiden Stereoisomeren (**2c'** 1. Fraktion; **2c''** 2. Fraktion) nur bei sehr langsamer Chromatographie mit *n*-Pentan als Laufmittel. Wie bei **2a** erhält man auch hier für **2c'** Kristalle aus *n*-Pentan bei -30°C . **2g** und **2h** laufen als erste Zone erst mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (20:1). Nach Entfernen des Laufmittels i. Vak. fällt **2g** als orangefarbenes Kristallpulver an, das in *n*-Pentan nur mäßig löslich ist. Isomerenreines **2g'** ($^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum) kann durch Kristallisation aus *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 -Mischungen bei -80°C erhalten werden. **2i** und **2j** fallen als rotorange Öle an (Rohausbeute jeweils ca. 60%), die erst nach erneuter Chromatographie über eine Kieselgelsäule (30×2 cm) bei großzügiger Abnahme von Vor- und Nachlauf und mehrmaligem Gefriertrocknen analysenrein erhalten werden können. Durch HPLC lassen sich die Isomergemische von **2f** und **2i** auftrennen, wobei jeweils wieder als erste Fraktion **2'**, als zweite Fraktion **2''** erhalten wird. — Mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (15:1 bis 10:1) eluiert man noch eine kleine karminrote Zone, die **4** enthält. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. erhält man durch Kristallisation aus *n*-Pentan bzw. *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (**4e**) bei -30°C rote Kristalle; **4d** fällt als analysenreines Öl erst nach erneuter Chromatographie über eine Kieselgelsäule (20×2 cm; -20°C) an.

2, 4: Analytische Daten in Tab. 6, spektroskopische Daten in Tab. 1.

Darstellung von 2e und 2h mit $\text{RSSi}(\text{CH}_3)_3$ ($R = \text{CH}_3, t\text{C}_4\text{H}_9$): 0.31 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}](\mu\text{-Cl})$ (**1d**) (0.68 mmol) bzw. 0.75 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P}(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{Cl}](\mu\text{-Cl})$ (**1e**) (1.54 mmol) werden in 75 ml THF gelöst und bei 20°C mit einem fünffachen Überschuß $t\text{C}_4\text{H}_9\text{SSi}(\text{CH}_3)_3$ (0.53 g, 3.4 mmol) bzw. $\text{CH}_3\text{SSi}(\text{CH}_3)_3$ (0.92 g, 7.70 mmol) 2 h gerührt. Die rote Lösung wird im Ölpumpenvakuum eingengt und bei -20°C über eine 30×2 -cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Mit *n*-Pentan eluiert man zunächst wenig Edukt; anschließend eine rote Zone, die **2e** bzw. **2h** enthält. Nach dem Abdestillieren des Laufmittels im Ölpumpenvakuum nimmt man das rote Produkt (**2e** oder **2h**) in *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) auf. Bei -80°C kristallisiert orangefarbenes **2e** bzw. **2h** analysenrein aus; Ausb. **2e** 0.14 g (40%), Ausb. **2h** 0.26 g (34%). Spektroskopische Daten in Tab. 1; analytische Daten in Tab. 6.

Darstellung von 4a, b, d, f: 1.0 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-PRCl})(\mu\text{-Cl})$ (**1a**, $R = \text{CH}_3$; 2.52 mmol; **1c**, $R = t\text{C}_4\text{H}_9$; 2.28 mmol; **1d**, $R = \text{C}_6\text{H}_5$; 2.18 mmol; **1f**, $R = 4\text{-BrC}_6\text{H}_4$; 1.86 mmol) werden zunächst analog zu

Tab. 5. Darstellung der Verbindungen **2a–j** und **4b–e**

Prod.-Nr.	Thiol	DBU	Reakt.-Temp. °C	Reakt. Zeit h	Ausb. g/%	Isomerenverh. 2':2''
2a	$t\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ 0.26 (2.88)	0.42 (2.77)	-78	2	2a 0.76 / 67	1 : 1
2b	$t\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ 0.21 (2.33)	0.35 (2.28)	-60	2	2b 0.75 / 66	4 : 1
2c	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ 0.31 (2.50)	0.38 (2.50)	-70	2	2c 0.77 / 64	4b 0.06 / 4 5 : 1
2d	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ 0.30 (2.74)	0.42 (2.76)	-70	2.5	2d 0.85 / 73	7 : 1
2e	$t\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ 0.25 (2.77)	0.42 (2.76)	-70	2	2e 0.72 / 64	4c 0.21 / 19 4 : 1
2f	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ 0.30 (2.42)	0.37 (2.43)	-65	1.5	2f 0.77 / 65	4d 0.11 / 8 2 : 1
2g	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ 0.20 (2.22)	0.34 (2.23)	-75	2	2g 0.68 / 59	4e 0.16 / 12 4 : 3
2i	$t\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ 0.19 (2.10)	0.32 (2.10)	-100	3	2i 0.27 / 24	3 : 1
2j	$t\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ 0.17 (1.89)	0.28 (1.84)	-70	2	2j 0.38 / 35	3 : 2

Tab. 6. Analysendaten der Verbindungen 2–4 und 6

Nr.	Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse				Schmp. [°C]	
			C	H	P	Fe		
2a	μ -(Chlormethylphosphido)- μ -(<i>tert</i> -butylthio)bis(tricarbonyleisen)-(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₁ H ₁₂ ClFe ₂ O ₆ PS (450.4)	Ber.	29.33	2.69	6.88	24.80	83
			Gef.	29.35	2.66	7.00	24.62	
2b	μ -(Chlor- <i>tert</i> -butylphosphido)- μ -(<i>tert</i> -butylthio)bis(tricarbonyleisen)-(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₄ H ₁₈ ClFe ₂ O ₆ PS (492.5)	Ber.	34.14	3.68	6.29	22.68	72
			Gef.	34.20	3.90	6.20	22.35	
2c	μ -(Benzylthio)- μ -(chlor- <i>tert</i> -butylphosphido)bis(tricarbonyleisen)-(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₇ H ₁₆ ClFe ₂ O ₆ PS (526.5)	Ber.	38.78	3.06	5.88	21.21	80
			Gef.	38.86	3.04	5.39	21.58	
2d	μ -(Chlor- <i>tert</i> -butylphosphido)- μ -(phenylthio)bis(tricarbonyleisen)-(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₆ H ₁₄ ClFe ₂ O ₆ PS (512.5)	Ber.	37.50	2.75	6.04	21.80	107
			Gef.	37.72	2.63	5.65	22.22	
2e	μ -(Chlorphenylphosphido)- μ -(<i>tert</i> -butylthio)bis(tricarbonyleisen)-(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₆ H ₁₄ ClFe ₂ O ₆ PS (512.5)	Ber.	37.50	2.75	6.04	21.80	89
			Gef.	37.81	2.72	5.65	22.22	
2f	μ -(Benzylthio)- μ -(chlorphenylphosphido)bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₉ H ₁₂ ClFe ₂ O ₆ PS (546.5)	Ber.	41.76	2.21			— ^{a)}
			Gef.	42.39	2.44			
2g	μ -(Chlorphenylphosphido)- μ -(phenylthio)bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₈ H ₁₀ ClFe ₂ O ₆ PS (532.5)	Ber.	40.60	1.89	5.82	20.98	128
			Gef.	40.56	1.68	5.57	21.04	
2h	μ -[Chlor(4-methoxyphenyl)phosphido]- μ -(methylthio)bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₄ H ₁₀ ClFe ₂ O ₇ PS (500.4)	Ber.	33.60	2.01			143
			Gef.	33.60	2.10			
2i	μ -[Chlor(4-methoxyphenyl)phosphido]- μ -(<i>tert</i> -butylthio)bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₇ H ₁₆ ClFe ₂ O ₇ PS (542.5)	Ber.	37.64	2.97			— ^{a)}
			Gef.	38.11	3.44			
2j	μ -[(4-Bromphenyl)chlorphosphido]- μ -(<i>tert</i> -butylthio)bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₆ H ₁₃ ClFe ₂ O ₆ PS (591.4)	Ber.	32.50	2.22			— ^{a)}
			Gef.	32.49	2.23			
3a	μ -(Chlorisopropylphosphido)- μ -(phenylphosphido)bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₅ H ₁₃ ClFe ₂ O ₆ P ₂ (498.4)	Ber.	36.15	2.63	12.43	22.41	109 ^{d)}
			Gef. ^{b)}	36.11	2.42	12.23	22.78	
			Gef. ^{c)}	36.34	2.47	11.83	22.72	
3b	μ -(Chlorisopropylphosphido)- μ -(4-methoxyphenylphosphido)bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₆ H ₁₅ ClFe ₂ O ₇ P ₂ (528.4)	Ber.	36.37	2.86	11.72	21.14	125 ^{d)}
			Gef.	36.71	2.61	11.45	21.51	
4a	μ -[η^4 -Methyl(2-sulfidoethylthio)phosphid- <i>P,S'</i>]bis(tricarbonyleisen)-(<i>Fe-Fe</i>)	C ₉ H ₇ Fe ₂ O ₆ PS ₂ (417.9)	Ber.	25.86	1.69	7.41	26.73	>110 ^{d)}
			Gef.	25.97	1.79	6.94	26.27	
4b	μ -(Benzylthio)- μ -[(benzylthio)- <i>tert</i> -butylphosphido]bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₂₄ H ₂₃ Fe ₂ O ₆ PS ₂ (614.2)	Ber.	46.93	3.77	5.04	18.18	78
			Gef.	46.92	3.79	4.85	18.08	
4c	μ -[Phenyl(<i>tert</i> -butylthio)phosphido]- μ -(<i>tert</i> -butylthio)bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₂₀ H ₂₃ Fe ₂ O ₆ PS ₂ (566.2)	Ber.	42.43	4.09	5.47	19.73	79 ^{d)}
			Gef.	42.62	3.81	5.46	20.01	
4d	μ -(Benzylthio)- μ -[(benzylthio)phenylphosphido]bis(tricarbonyleisen)-(<i>Fe-Fe</i>)	C ₂₆ H ₁₉ Fe ₂ O ₆ PS ₂ (634.2)	Ber.	49.24	3.02			— ^{a)}
			Gef.	49.32	3.14			
4e	μ -[Phenyl(phenylthio)phosphido]- μ -(phenylthio)bis(tricarbonyleisen)-(<i>Fe-Fe</i>)	C ₂₄ H ₁₅ Fe ₂ O ₆ PS ₂ (606.2)	Ber.	47.56	2.49	5.11		135
			Gef.	47.41	2.72	5.10		
4f	μ -(Benzylthio)- μ -[benzylthio(4-bromphenyl)phosphido]bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₂₆ H ₁₈ BrFe ₂ O ₆ PS ₂ (713.1)	Ber.	43.79	2.54			— ^{a)}
			Gef.	43.69	2.62			
4g	μ -(Benzylthio)- μ -[(<i>tert</i> -butyl)mesitylphosphido]bis(tricarbonyleisen)-(<i>Fe-Fe</i>)	C ₂₆ H ₂₇ Fe ₂ O ₆ PS ₂ (642.3)	Ber.	48.62	4.24	4.82		155
			Gef. ^{e)}	48.62	4.27	4.64		
4h	μ -[(Benzylthio)mesitylphosphido]- μ -(<i>tert</i> -butylthio)bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₂₆ H ₂₇ Fe ₂ O ₆ PS ₂ (642.3)	Ber.	48.62	4.24	4.82		104
			Gef. ^{e)}	48.62	4.27	4.64		
6	μ -(Mesitylphosphido)- μ -(<i>tert</i> -butylthio)bis(tricarbonyleisen)(<i>Fe-Fe</i>)	C ₁₉ H ₂₁ Fe ₂ O ₆ PS (520.1)	Ber.	43.88	4.07			118
			Gef.	43.47	4.17			

^{a)} Isomerengemisch als Öl isoliert. — ^{b)} Isomeres A. — ^{c)} Isomerengemisch B und C. — ^{d)} Zers. — ^{e)} Isomerengemisch.

2 (s. o.) mit der aus Tab. 7 ersichtlichen Menge Thiol und DBU bei -70°C umgesetzt (Erstsubstitution). Nach dem Zutropfen der Base wird die Reaktionslösung langsam auf 0°C erwärmt und bei dieser

Temperatur weiter gerührt (Reaktionszeiten s. Tab. 7, Zweitsubstitution). Die blutrote Eduktlösung wechselt bei der Reaktion zunächst die Farbe nach Braunrot; das Ende der Zweitsubstitution

Tab. 7. Darstellung der Verbindungen **4a, b, d, f**

Prod.- Nr.	Thiol	g (mmol)	DBU g (mmol)	Reakt.- Zeit h	Ausb. g/%	Isomeren- verhältnis
4a	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$	0.26 (2.76)	0.84 (5.52)	1	4a 0.49/46	-
4b	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$	0.56 (4.51)	0.68 (4.47)	1.5	4b 0.32/23 2c 0.65/54	-
4d	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$	0.54 (4.35)	0.67 (4.40)	2	4d 0.61/44 2f 0.39/33	4d' : 4d'' 2:1
4f	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$	0.58 (4.67)	0.70 (4.60)	2	4f 0.75/56	4f' : 4f'' 3:2

erkennt man (neben dem IR-Spektrum im ν_{CO} -Bereich) an der hellbraunen Farbe der Produktmischung, die einen blaßgelben Niederschlag enthält. Dieser wird durch Filtration über 5 cm Kieselgel von der orangefarbenen Lösung abgetrennt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum bleibt ein rotes Öl zurück, das noch stark nach Thiolen riecht. Das Rohprodukt wird auf 5 g Kieselgur aufgezogen und über eine Kieselgelsäule (30×2 cm) bei -20°C chromatographiert. Mit *n*-Pentan eluiert man zunächst eine kleine gelborangefarbene Zone, die monosubstituiertes Produkt **2** enthält. Mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 (20:1 bis 10:1) läuft dann eine breite Zone mit orangeroter Farbe. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum isoliert man daraus die Verbindungen **4a** und **4b** kristallisieren aus *n*-Pentan bei -30°C in Form karminroter Einkristalle; **4d** und **4f** fallen nach erneuter Chromatographie (25×2 cm, -20°C , Kieselgelsäule) und nach mehrmaligem Gefriertrocknen als analysenreine Öle an. Analytische Daten der Verbindungen **4** in Tab. 6; spektroskopische Daten in Tab. 1.

Darstellung von 3a und 3b: 1.0 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P}(\text{iC}_3\text{H}_7)\text{Cl}](\mu\text{-Cl})$ (**1b**) (2.35 mmol) wird in 100 ml THF gelöst und bei -78°C (2-Propanol/ CO_2 , fest) mit 2.36 mmol Phosphan ($\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$: 0.26 g; $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{PH}_2$: 0.33 g) versetzt. Eine Lösung von 2.36 mmol DBU (0.36 g) in 25 ml THF wird langsam zugetropft, wobei unter Farbwechsel nach Gelbbraun ein blaßgelber Niederschlag entsteht. Nach 1 h läßt man das Produktgemisch unter Rühren auf 20°C kommen. Das Produktgemisch wird über 5 cm Kieselgel filtriert; die Lösung wird im Hochvakuum eingedunstet. Der braune Rückstand wird auf 5 g Kieselgel aufgezogen und über eine Kieselgelsäule (40×2 cm, -20°C) chromatographiert. Mit *n*-Pentan (**3a**) bzw. *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 15:1, (**3b**) eluiert man eine gelborange erste Zone, die jeweils das Stereoisomere A von **3a, b** enthält. Dieses Isomere läßt sich durch Kristallisation aus *n*-Pentan für **3a** analysenrein gewinnen. Mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 5:1, läuft als zweite Zone mit rotbrauner Farbe ein Gemisch der zwei weiteren Stereoisomeren von **3a** bzw. **3b**. Diese Fraktion wird nochmals chromatographiert, um die farbbestimmende rotbraune Verunreinigung abzutrennen (Kieselgelsäule, 35×2 cm, -20°C). Aus *n*-Pentan gelingt bei -30°C die Kristallisation des Isomerengemischs für **3a** und **3b**. Analysendaten in Tab. 6; spektroskopische Daten in Tab. 1.

Darstellung von 4g, h: 0.32 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P}(\text{Mes})\text{SiC}_4\text{H}_9](\mu\text{-Br})$ (**5b**) (0.53 mmol) wird in 80 ml THF gelöst, mit 0.08 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ (0.64 mmol) versetzt und nach der Zugabe von 0.10 g DBU (0.65 mmol) 1.5 h bei 20°C gerührt. Im Lauf der Reaktion ändert sich die Farbe der orangefarbenen Lösung nach Gelborange. Die Pro-

duktlösung wird nach dem Filtrieren über 5 cm Kieselgel im Ölpumpenvakuum eingedampft. Zurück bleibt ein braunes Öl, das über eine Kieselgelsäule (25×2 cm, -20°C) chromatographiert wird. Nach einem gelben Vorlauf, der verworfen wird, eluiert man mit *n*-Pentan/ CH_2Cl_2 , 10:1, eine breite orangefarbene Zone, die **4g** und **4h** als Gemisch enthält. Aus *n*-Pentan gelingt bei langsamem Abkühlen einer konzentrierten Lösung auf -30°C die Kristallisation von **4g** und **4h** nebeneinander; Ausb. 0.26 g (76%). Die etwas größeren karminroten Kristalle (**4h**) können von Hand von den kleineren orangen Kristallen (**4g**) getrennt werden. Analytische Daten von **4g, h** in Tab. 6; spektroskopische Daten in Tab. 1. — MS: m/z (rel. Int. in %) = $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 558 (<1), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 530 (<1), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 502 (4), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 474 (41), $\text{Fe}_2(\text{CO})_2\text{P}(\text{Mes})\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SH}^+$ 440 (15), $\text{Fe}_2\text{P}(\text{Mes})\text{S}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{SH}^+$ 418 (84), $\text{Fe}_2\text{P}(\text{Mes})\text{S}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SH}^+$ 384 (12), $\text{Fe}_2(\text{CO})\text{P}(\text{Mes})\text{S}_2^+$ 354 (11), $\text{Fe}_2\text{P}(\text{Mes})\text{S}_2^+$ 326 (100), $\text{Fe}(\text{CO})\text{P}(\text{Mes})\text{S}_2^+$ 298 (13), $\text{Fe}_2\text{P}(\text{Mes})\text{S}^+$ 294 (10), 292 (16), $\text{Fe}_2\text{P}(\text{Mes})\text{H}^+$ 263 (29), $\text{FeP}(\text{Mes})\text{H}^+/\text{Fe}_2\text{PS}_2^+$ 207 (85), Fe_2S_2^+ 176 (14), Fe_2PS^+ 175 (15), Fe_2S^+ 144 (17), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$ 91 (79), C_4H_9^+ 57 (14).

Darstellung von 6: 0.56 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P}(\text{Mes})\text{SiC}_4\text{H}_9](\mu\text{-Br})$ (**5b**) (0.93 mmol) wird bei 25°C mit einem 10fachen molaren Überschuß an NaBH_4 (0.35 g, 9.20 mmol) in 100 ml THF gerührt. Nach 4 h wird die braunrote Produktlösung über 5 cm Kieselgel filtriert und im Ölpumpenvakuum eingedunstet. Bei Chromatographie über eine Kieselgelsäule (-20°C , 30×2 cm) eluiert man mit *n*-Pentan eine langgestreckte orangefarbene Zone, die **6** enthält. Im Nachlauf dieser Fraktion, der verworfen wird, kann man IR-spektroskopisch eine weitere, nicht identifizierte Verbindung nachweisen. Aus *n*-Pentan gelingt bei -30°C die Kristallisation von **6** in isomerenreiner Form; Ausb. 0.26 g (54%). Analytische Daten in Tab. 6; spektroskopische Daten in Tab. 1. — MS: m/z (rel. Int. in %) = M^+ 520 (5), $\text{M}^+ - \text{CO}$ 492 (4), $\text{M}^+ - 2\text{CO}$ 464 (5), $\text{M}^+ - 3\text{CO}$ 436 (12), $\text{M}^+ - 4\text{CO}$ 408 (9), $\text{M}^+ - 5\text{CO}$ 380 (26), $\text{M}^+ - 6\text{CO}$ 352 (84), $\text{M}^+ - 6\text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$ 295 (100), $\text{Fe}_2\text{P}(\text{Mes})^+$ 262 (22), 248 (13), $\text{FeP}(\text{Mes})\text{S}^+$ 238 (13), Fe_2PS^+ 175 (26), 167 (11), Fe_2S^+ 144 (25), Mes^+ 119 (22), C_8H_9^+ 105 (12), C_7H_7^+ 91 (10), 71 (61), C_4H_9^+ 57 (46).

¹) K. Evertz, G. Huttner, *Chem. Ber.* **120** (1987) 937.

²) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **282** (1985) 23.

³) G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.* **99** (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 743; und dort zit. Lit.

⁴) P. M. Treichel, W. K. Dean, W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1609.

⁵) A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **234** (1982) 337.

- ⁶⁾ Isomeres **A** von **3a**: $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-P}(\text{iC}_3\text{H}_7)\text{Cl}][\mu\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}]$ (498.4), triklin, $P1(1)$, $a = 825.9(2)$, $b = 1390.4(6)$, $c = 1903.9(7)$ pm, $\alpha = 110.31(3)$, $\beta = 90.38(3)$, $\gamma = 105.35(3)^\circ$, $V = 1966 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.68 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}$, $T = 235 \text{ K}$, $2 < 2\theta < 42^\circ$, $1.8 < \dot{\omega} < 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, 5528 unabhängige Reflexe, 2975 mit $I \geq 2\sigma$, $\mu\text{-Mo-K}_\alpha = 18.4 \text{ cm}^{-1}$.
- ⁷⁾ Literaturdaten zu diesem Problem sind nicht vorhanden; s. Lit.⁸⁾ und R. Bartsch, S. Hietkamp, S. Morton, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* **222** (1981) 263.
- ^{8a)} P. M. Treichel, D. J. Berg, *J. Organomet. Chem.* **243** (1983) 315. — ^{8b)} W. Clegg, S. Morton, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1189.
- ^{9a)} L. Maresca, F. Greggio, G. Sbrignadello, G. Bor, *Inorg. Chim. Acta* **5** (1971) 667. — ^{9b)} L. F. Dahl, C.-H. Wei, *Inorg. Chem.* **2** (1963) 328.
- ¹⁰⁾ Mit geringerer Intensität beobachtet man im 161.7 MHz-³¹P-NMR-Spektrum neben dem Signal des Isomeren **4c'** bei 141.1 ppm noch ein Signal bei 141.0 ppm; wenn dieses Signal nicht einem Zersetzungsprodukt zuzuordnen wäre, dann spräche es für das Vorliegen eines zweiten Isomeren. Der Lage des Signals nach sollte dieses Isomere aus **4c'** durch Inversion am Schwefel hervorgehen, d. h. es sollte sich von **4c'** durch die axiale Stellung des $\mu\text{-SiC}_4\text{H}_9$ -Restes unterscheiden.
- ¹¹⁾ F. Mathey, M.-B. Comarmond, D. Moras, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 417. — A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch., Teil B*, **37** (1982) 1430. — D. Seyferth, G. B. Womack, R. S. Henderson, M. Cowie, B. W. Hames, *Organometallics* **5** (1986) 1568.
- ¹²⁾ W. K. Dean, B. L. Heyl, D. G. VanDerveer, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1909. — P. M. Treichel, W. K. Dean, J. C. Calabrese, *ibid.* **12** (1973) 2908. — N. J. Taylor, G. N. Mott, A. J. Carty, *ibid.* **19** (1980) 560. — A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **250** (1983) 409. — W. Clegg, *Inorg. Chem.* **15** (1976) 1609; und dort zit. Lit.
- ¹³⁾ ^{13a)} T. C. Flood, F. J. DiSanti, K. D. Campbell, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 1643; und dort zit. Lit. — ^{13b)} G. Natile, L. Maresca, G. Bor, *Inorg. Chim. Acta* **23** (1977) 37.
- ¹⁴⁾ R. D. Adams, F. A. Cotton, W. R. Cullen, D. L. Hunter, L. Mihichuk, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 1395. — A. D. Harley, R. R. Whittle, G. L. Geoffroy, *Organometallics* **2** (1983) 383; und dort zit. Lit.
- ¹⁵⁾ C. M. Bartish, C. S. Kraihanzel, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 735; und dort zit. Lit.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} Eine Übersicht gibt: E. W. Abel, S. K. Bhargava, K. G. Orrell, *Progr. Inorg. Chem.* **32** (1984) 1. — ^{16b)} R. J. Haines, J. A. de Beer, R. Greatrex, *J. Organomet. Chem.* **85** (1975) 89.
- ¹⁷⁾ A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, *Angew. Chem.* **82** (1970) 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 400. — J. B. Lambert, *Top. Stereochem.* **6** (1971) 19.
- ¹⁸⁾ U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **289** (1985) 357. — G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* **19** (1986) 406.
- ¹⁹⁾ R. Huisgen, *Angew. Chem.* **89** (1977) 589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 572.
- ²⁰⁾ Daß Verbindungen vom Typ **b** stabil sein können, zeigt die Isolierung von **4a**, in der diese Konfiguration durch die Brücken-gruppe erzwungen wird, vgl. auch Lit.¹¹⁾ und J. L. Davidson, W. Harrison, D. W. A. Sharp, G. A. Sim, *J. Organomet. Chem.* **46** (1972) C47.
- ²¹⁾ R. E. Dessy, A. L. Rheingold, G. D. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 746. — R. E. Ginsburg, R. K. Rothrock, R. G. Finke, J. P. Collman, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6550.
- ²²⁾ Das Einfrieren der Rotation eines phosphorständigen Mesitylrestes um die P-C-Bindungsachse ist für mehrkernige Cluster (s. Lit.¹¹⁾) ebenso belegt wie der reaktionssteuernde Einfluß dieser Gruppe (s. K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, im Druck).
- ²³⁾ E. P. Kyba, R. E. Davis, C. N. Clubb, S.-T. Liu, H. O. A. Palacios, J. S. McKennis, *Organometallics* **5** (1986) 869.
- ²⁴⁾ R. J. Horvat, A. Furst, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 562.
- ²⁵⁾ J. E. Bissey, H. Goldwhite, *Tetrahedron Lett.* **28** (1966) 3247.
- ²⁶⁾ I. Kuwajima, T. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 2183.
- ²⁷⁾ K. Evertz, *Dissertation*, Universität Konstanz, 1987.
- ²⁸⁾ SHEL-XTL: G. M. Sheldrick, SHEL-XTL, Revision 5, Göttingen 1985.
- ²⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52589, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[180/87]