

Neuartige Clustergerüste durch Umsetzung der ungesättigten Cluster $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$ mit Alkinen

J. Tilman Jaeger, Anne K. Powell und Heinrich Vahrenkamp*

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

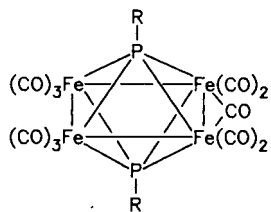
Eingegangen am 27. April 1988

Die ungesättigten Cluster $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$ (1–3, R = Ph, *p*-Tol, *t*-Bu) reagieren mit terminalen Alkinen primär unter Insertion des Alkins zwischen einem Phosphor- und zwei Eisen-Atomen. Die Strukturanalyse von $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PTol})[\mu_4\text{-P(Tol)CMeCH}]$ und NMR-Studien in Lösung zeigen, daß die Insertionsprodukte in Form von zwei Isomeren vorliegen, die sich durch die Orientierung des Alkins ($\text{P}-\text{CR}-\text{CH}-\text{Fe}/\text{P}-\text{CH}-\text{CR}-\text{Fe}$) unterscheiden und deren gegenseitige Umwandlung in Lösung sich durch Basen katalysieren läßt. Aus 3 entstehen zusätzlich und bevorzugt unter CO-Abspaltung alkinhaltige Cluster mit einem neuartigen $\text{Fe}_4\text{P}_2\text{C}_2$ -Gerüst, das sich von einer pentagonalen Bipyramide mit äquatorialer Fe_2PC_2 -Einheit ableiten läßt, wie die Strukturanalyse von $\text{Fe}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P-}t\text{Bu})[\mu_4\text{-P}(t\text{Bu})\text{CHCMe}]$ belegt. Die primären Alkin-Insertionsprodukte werden durch überschüssige Donorliganden [CO , P(OMe)_3 , $t\text{BuNC}$] und durch Oxidation mit Iod leicht unter Abspaltung einer Eisenacetyl-Einheit zu den Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\mu_3\text{-P(R)-CHCR'PR}]$ bzw. substituierten Derivaten davon abgebaut. Für diese beweist die Strukturanalyse der (PhPCHCMePPh)-Verbindung die PCCP-Verknüpfung und eine Seitwärtskoordination der C_2 -Einheit an ein Eisen-Atom. Der Abbau verläuft mit P(OMe)_3 und $t\text{BuNC}$ über die Substitutionsprodukte $\text{Fe}_4(\text{CO})_{10}\text{L}(\mu_4\text{-PPh})[\mu_4\text{-P(Ph)CRCH}]$, die ebenfalls in Form von zwei Isomeren mit unterschiedlicher $\text{CR}-\text{CH}$ -Orientierung vorkommen.

Novel Cluster Frameworks from the Reactions of the Unsaturated Clusters $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$ with Alkynes

The unsaturated clusters $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$ (1–3, R = Ph, *p*-Tol, *t*-Bu) react with terminal alkynes primarily by insertion of the alkyne between one phosphorus and two iron atoms. The structure analysis of $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PTol})[\mu_4\text{-P(Tol)CMeCH}]$ and NMR studies in solution show that the insertion products exist as two isomers, which differ by the orientation of the alkyne ($\text{P}-\text{CR}-\text{CH}-\text{Fe}/\text{P}-\text{CH}-\text{CR}-\text{Fe}$), and whose interconversion in solution can be catalyzed by bases. Starting from 3, additionally and preferentially alkyne-containing clusters are formed with CO elimination, which contain a novel $\text{Fe}_4\text{P}_2\text{C}_2$ framework that can be derived from a pentagonal bipyramid with an equatorial Fe_2PC_2 unit as evidenced by the structure determination of $\text{Fe}_4(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P-}t\text{Bu})[\mu_4\text{-P}(t\text{Bu})\text{CHCMe}]$. The primary alkyne-insertion products are easily induced by an excess of donor ligands [CO , P(OMe)_3 , $t\text{BuNC}$] or by iodine oxidation to eliminate one ironcarbonyl unit and form the clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9[\mu_3\text{-}\mu_3\text{-P(R)-CHCR'PR}]$ and substituted derivatives thereof. For these the structure analysis of the (PhPCHCMePPh) compound proves the PCCP sequence and a side-on coordination of the C_2 unit to one iron atom. The degradation with P(OMe)_3 and $t\text{BuNC}$ produces as intermediates the substitution derivatives $\text{Fe}_4(\text{CO})_{10}\text{L}(\mu_4\text{-PPh})[\mu_4\text{-P(Ph)CRCH}]$, which also exist as two isomers with different orientation of the $\text{CR}-\text{CH}$ unit.

Die phosphorverbrückten Tetraeisen-Cluster 1–3¹⁾ besitzen durch ihre Ungesättigtheit ungewöhnliche Struktur- und Fluktuationseigenschaften²⁾, eine ergiebige Redoxchemie³⁾ und eine große Bereitschaft zur Addition von Liganden^{2,4)}. Es lag deshalb nahe zu untersuchen, ob sich ihre hohe Reaktivität auch auf solche Substrate erstreckt, die den Aufbau neuartiger organischer Bindungssysteme in der Ligandensphäre des Clusters gestatten. Als solche boten sich zuerst die Alkine an, deren große und vielseitige Reaktivität gegenüber Clustern wohl etabliert ist^{5–8)}. Wir führten deshalb eine systematische Studie der Alkin-Reaktionen von 1–3 durch. Deren Ergebnisse, von denen eines schon kurz mitgeteilt wurde⁹⁾, sind nur teilweise analog zu denen, die mit dem zu 1 homologen Ru_4 -Cluster erzielt wurden¹⁰⁾.



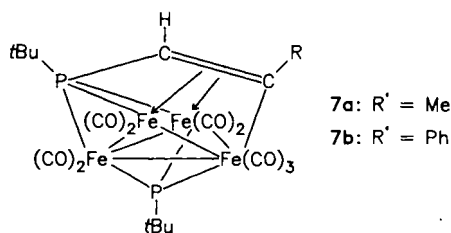
- 1: R = Ph
- 2: R = *p*-Tol
- 3: R = *t*-Bu

Die primäre Alkin-Insertion

Als einfachste Reaktion der Cluster 1–3 mit Alkinen war ihre einfache Addition als terminale Liganden denkbar, analog zu den beobachteten Umsetzungen mit anderen Zweielektronen-Liganden^{2,4)}. Die Koordination von Alkinen an Cluster ausschließlich als terminale Zweielektronen-Liganden ist jedoch ungewöhnlich^{5–8)}, und als Alternative war Mehrzentren-Anbindung unter Substitution von CO-Gruppen zu erwarten. Schließlich kam noch Einschlebung unter Veränderung des Cluster-Gerüsts, ein ebenfalls für Alkine nicht ungewöhnlicher Reaktionstyp^{5–8)}, in Frage. Speziell Fe–P- und Ru–P-Einheiten in Mehrkernkomplexen, ursprünglich als eindeutig inerte Cluster-stabilisierende Funktionen angesehen, haben sich nun häufig als zugänglich zur Einschlebung von CR_2 -Einheiten^{11–14)}, Organometall-Fragmenten^{15,16)} und Alkinen^{10,17,18)} erwiesen.

Die Alkin-Reaktionen der Cluster 1–3 bestätigten diesbezügliche Erwartungen. Zwar ließen sich Acetylen selbst und interne Alkine (2-Butin, Diphenylacetylen) nicht ohne drastische Reaktionsbedingungen, die zum Cluster-Abbau führten, umsetzen. Terminale Alkine reagierten jedoch rasch,

wandlung von Clustern **4** bzw. **5** in Cluster des Typs **7** gelang.



Das neuartige Molekülgerüst von **7a** und **b** war nur durch eine Kristallstrukturanalyse zu ermitteln, die an **7a** durchgeführt wurde, das nicht analysenrein, aber in guten Kristallen anfiel. Abb. 2 zeigt den Aufbau, Tab. 2 gibt die wichtigsten Atomabstände. In bester Näherung wird das zentrale Molekülgerüst als pentagonale Bipyramide beschrieben, deren Äquatorebene von zwei Eisen-Atomen und der PCC-Einheit gebildet wird (größte Abweichungen aus der berechneten Ebene: Fe4 + 20 pm, C2 - 13 pm). Die vier Eisen-Atome bilden darin eine „Schmetterlings“-Anordnung mit einem Interplanarwinkel entlang Fe2-Fe4 von 94,5°. Die Anordnung der Schweratome des Ausgangsclusters **3** ist völlig verlorengegangen: eines der Phosphor-Atome ist nur noch μ_3 -verbrückend, und das andere ist Bestandteil des neuartigen Phosphidovinyl-Liganden geworden. Dieser sitzt symmetrisch über der offenen Seite der Fe_4 -Baugruppe, was sich an den jeweils gleichen Abständen von P2, C1 und C2

zu Fe1 und Fe3 zeigt. Die Abstände P2-Fe1 und P2-Fe3 sind mit ca. 234 pm ungewöhnlich lang, der C1-C2-Abstand von 143 pm ähnelt dem in **5a**.

Für die Bindungssituation in **7a** gibt es keinen Präzedenzfall. Am nächsten kommt ihr diejenige in $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}[\mu_4\text{-}\eta^3\text{-P(Ph)CPhCPh}]^{17}$, wo aber die CPh-CPh-Einheit nur an ein Metallatom koordiniert ist. In **7a** befindet sich der Phosphidovinyl-Ligand in einer typischen Mehrzentrenbindungs-Situation: seine Bindungselektronen lassen sich nicht mehr eindeutig den einzelnen Metallatomen zuordnen, und für den ganzen Komplex fehlen zwei Elektronen, um für alle Metallatome eine 18-Elektronen-Konfiguration zu erreichen. Bezieht man die Elektronenzählung nur auf das pentagonal-bipyramidale Fe_4PC_2 -Gerüst und betrachtet alle anderen Liganden als externe Bestandteile dieses Gerüsts, dann kommt man auf 8 Skelettelektronenpaare, d.h. die richtige Elektronenzahl für ein *closo*-7-Atom-Polyeder nach den Wade-Regeln. Bei dieser Betrachtung sind die ungesättigten Cluster **7** den ungesättigten Clustern **1** äquivalent, deren *closo*- Fe_4P_2 -Gerüst ebenfalls den Wade-Regeln genügt.

Über den Mechanismus der Bildung von **7** kann mit dieser Betrachtung kein Aufschluß gewonnen werden. Ein sichtbarer Unterschied der beiden Phosphidovinyl-Liganden in **5a** und **7a** besteht darin, daß in **7a** der organische Alkin-Substituent an dem von der sperrigen P-*tert*-Butyl-Gruppe entfernten C-Atom sitzt. Als allgemeine Aussage kann die nun an vielen Beispielen gemachte Beobachtung unterstrichen werden, daß in Phosphiniden-verbrückten Clustern die Metall-Phosphor-Bindungen annähernd gleichermaßen zur Mobilität des Systems beitragen wie die Metall-Metall-Bindungen.

Isomerisierungen

Die IR-Spektren der Alkin-Additionsprodukte **4-6** (weniger die von **7**) erinnern entfernt an die der Ausgangscluster **1-3**, geben aber weiter keine Strukturinformationen, vgl. Tab. 3. Die signalreichen und auf den ersten Blick verwirrenden NMR-Spektren erwiesen sich dagegen als sehr informativ, vgl. Tab. 4. Sie legten nahe, daß die Substanzen

Tab. 3. IR-Daten (C_6H_{12}) [cm^{-1}] der Alkin-Insertionsprodukte

Komplex	$\nu(\text{CO})$
4a	2080s 2040st 2033ast 1998st 1983s 1975s 1968m 1961s 1812s
4b	2075s 2035Sch 2028sst 1998st 1985s 1977s 1968s 1952Sch 1812s
4c	2070s 2035st 2028sst 1995st 1980s 1971s 1963s 1958s 1945s 1808s
4d	2085s 2060s 2050st 2039sst 2019st 2004st 1992st 1983s 1974s 1830s (COOme: 1712 und 1702, sehr schwach)
5a	2078s 2035st 2022sst 1992st 1980Sch 1972s 1965m 1958s 1810s
5b	2078s 2030Sch 2024sst 1998st 1987Sch 1972s 1965s 1958Sch 1811s
6a	2060m 2035st 2018sst 2007sst 1986st 1980sst 1967m 1948s 1938s 1838s
6b	2055s 2032s 2019sst 2008sst 1990st 1975m 1967s 1948s 1860s
7a	2048m 2012st 2002sst 1995sst 1980sst 1968m 1955m 1940s 1858s
7b	2050s 2018st 2004sst 1996sst 1984sst 1970s 1956m 1941s 1958s

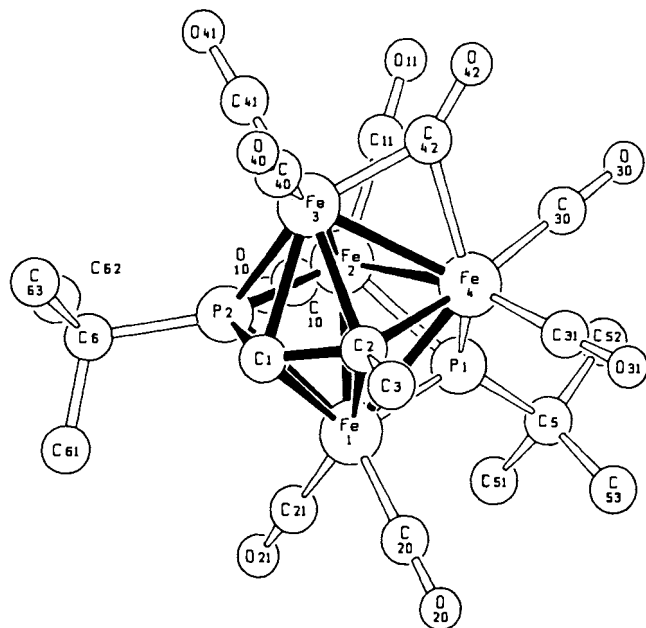


Abb. 2. Molekülstruktur von **7a**

Tab. 2. Wichtigste Atomabstände [pm] in **7a**

Fe1-Fe2	263.8(1)	Fe4-P1	217.5(2)	Fe1-C2	212.2(7)
Fe1-Fe4	262.7(1)	Fe1-P2	235.9(2)	Fe3-C2	214.9(7)
Fe2-Fe3	275.8(1)	Fe2-P2	211.9(2)	Fe4-C2	206.1(7)
Fe2-Fe4	263.4(1)	Fe3-P2	232.1(2)	C1-C2	143(1)
Fe3-Fe4	294.7(2)	Fe1-C1	216.4(8)	P1-C5	186(1)
Fe1-P1	212.5(2)	Fe3-C1	215.6(6)	P2-C6	187(1)
Fe2-P1	212.2(2)	P2-C1	178.2(7)	C2-C3	154(1)

4a, b und **5a, b** aus Isomerengemischen bestehen und daß die isomerenrein vorliegenden anderen Substanzen eine Konstitution haben, die der der minderen Isomeren von **4a, b/5a, b** entspricht.

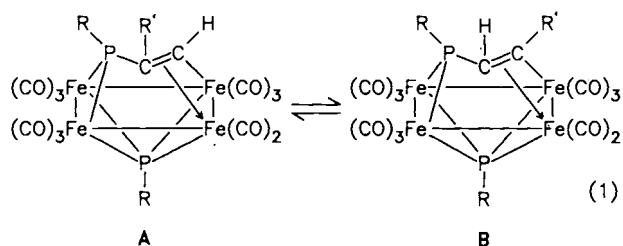
Tab. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CD_2Cl_2 , int. TMS, ppm, Hz) der Alkin-Insertionsprodukte

Komplex	Isomer	Rest	δ	J
4a	A 85 %	C-H	8,10 DD	13,2/5,0
		C-CH ₃	1,64 D	9,7
		P-Ph	7,5-7,9 M	
B 15 %	C-H	4,83 DD	19,0/7,0	
	C-CH ₃	2,90 S		
4b	A 80 %	C-H	8,73 DD	35,8/2,3
		Ph	7,2-8,14 M	
		C-H	4,47 DD	17,9/4,8
B 20 %	C-H	5,27 DD	17,7/5,2	
	DCH ₃	3,81 S		
4d	B 100 %	P-Ph	7,51-8,11 M	
		P-Ph	7,5-8,3 M	
		C-H	8,16 M	
		C-CH ₃	1,66 D	9,8
5a	A 90 %	Tol-CH ₃	2,48/2,40 S	
		Tol-C ₆ H ₄	7,55-7,81 M	
		C-H	n. gef.	
		C-CH ₃	2,91 S	
B 10 %	Tol-CH ₃	2,48/2,42 S		
	C-H	8,69 DD	35,6/2,2	
	Tol-CH ₃	2,46/2,18 S		
	Ph	7,10-7,98 M		
5b	A 86 %	C-H	4,47 DD	12,0/0,7
		Tol-CH ₃	2,46/2,38 S	
		C-H	5,94 DD	18,0/2,1
B 14 %	C-Ph	7,49 br		
	t-Bu	2,11/1,36 D	18,3/17,0	
	C-H	5,63 DD	7,6/1,3	
6a	B 100 %	C-CH ₃	2,37 S	
		t-Bu	1,97/1,81 D	19,6/17,8
		C-H	5,80 DD	5,8/0,8
7a	B 100 %	C-Ph	7,19 br.	
		t-Bu	2,03/1,87	19,4/17,9
		C-Ph	7,19 br.	

^{a)} **4c** und **6a** fielen in zu geringer Menge an.

Die Ermittlung der Konstitutionen und der Temperaturabhängigkeit der Isomerisierungsgleichgewichte geschah dabei wie folgt. Von den nach Augenschein im festen Zustand einheitlichen Komplexen **4** und **5** wurde eine Probe von **4a** bei -40°C in CD_2Cl_2 gelöst und sofort bei dieser Temperatur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Es zeigte sich, daß hier nur ein Isomer (**A**) vorliegt. Wurde diese Lösung ca. 12 h bei -60°C belassen und dann erneut bei -40°C vermessen, so lag immer noch nur **A** vor. Wurde jedoch bei -40°C gelöst und langsam auf -20°C erwärmt, so tauchten erste Spuren des anderen Isomeren (**B**) auf, die bei $+40^\circ\text{C}$ nach 2–3 h zum üblichen Isomerengemisch von **A** und **B** (85:15) führten. Nachdem diese Lösung bei -60°C ca. 12 h belassen wurde, zeigte sich in einer erneuten Messung bei -40°C , daß der Anteil an **B** von 15% auf 8% zurückgegangen war, wobei keine Zersetzung beobachtet wurde. Damit war belegt, daß das bevorzugte Isomer die für den festen Zustand durch Strukturanalyse ermittelte Konstitution hat, daß die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam verläuft und daß das Gleichgewicht sich mit steigender

Temperatur zu Gunsten des minderen Isomeren verschiebt. Das wesentliche Kriterium zur Unterscheidung der Konstitution ist die Signallage der Alkin-CH-Einheit. Für das Isomer **A** liegt das entsprechende Doppeldublett (durch Kopplung zu beiden Phosphoratomen) bei ca. 8.5 ppm, wie es für μ_3 -koordinierte Alkine¹⁹⁾ oder verbrückende Alkylden-Einheiten²⁰⁾ typisch ist. Für das Isomer **B** liegt es 4 ppm bei höherem Feld im eher für Olefine typischen Bereich. Daraus schließen wir für die Isomerisierungsreaktion auf eine Umlagerung der $\text{RC}=\text{CH}$ -Einheit, wie in Gl. 1 wiedergegeben. Hiermit in Einklang ist auch, daß bei den laut NMR nur im Typ **B** vorkommenden Komplexen **4d**, **6b** und **7a, b** die beiden großen Substituenten R und R' voneinander entfernt sind.

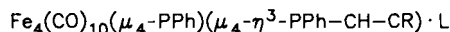


Indizien für die Trennbarkeit der Isomeren ergaben sich bei der chromatographischen Aufarbeitung von **4a, b** und **5a, b**, wobei die Substanzen auf der Säule als braune Banden mit grünlichem Ende auftraten. Nach Einengen zur Trockne waren die Eluate jedoch einheitlich, wie dünnschichtchromatographisch überprüft wurde. Die Trennung der Isomeren von **4a** gelang vermutlich nach basenkatalysierter Anreicherung des Isomeren **B**. Hierzu wurde eine Benzol-Lösung von **4a** 2 d in Gegenwart von Triethylamin gerührt, bis ein Gleichgewicht mit ca. 50% beider Isomeren vorlag. Chromatographie über basisches Al_2O_3 bei 10°C lieferte eine braune und eine grüne Fraktion mit nahezu gleichen IR-Spektren. Die Farbe der braunen Lösung entsprach der von Isomer **A**. Eine NMR-spektroskopische Identifizierung des Inhalts der beiden Lösungen war nicht möglich, da nach Entfernen des Chromatographie-Lösungsmittels und Wiederaufnahmen im NMR-Lösungsmittel beide Lösungen wieder braun waren und die übliche Verteilung von **A** und **B** zeigten. Die stärkere Base DBU²¹⁾ überführte **4a** in ein Anion, wie sich aus der Verschiebung aller IR-Banden um $50-70\text{ cm}^{-1}$ zu tieferen Wellenzahlen zeigte. Anschließende Protonierung mit HBF_4 lieferte daraus **4a** ohne Isomerenanreicherung zurück. Damit liegen Indizien vor, daß die Isomerisierung über eine C–H-Spaltung verlaufen kann. Ob dies so ist, ob die Alkingruppe rotiert oder ob nur der Substituent R' wandert, bleibt im Moment noch offen.

Substitutionen

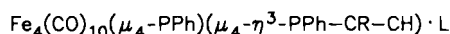
Um weitere Informationen über die Isomerieverhältnisse zu erhalten und um die Stabilität der primären Alkin-Insertionsprodukte zu überprüfen, wurden **4a** und **b** mit den Donorliganden $\text{P}(\text{OME})_3$ und $t\text{-BuNC}$ umgesetzt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen waren bezüglich der Isomerieverhältnisse schwer interpretierbar, eröffneten aber den Weg zu einer neuartigen Cluster-Abbaureaktion.

Bei den vier Umsetzungen entstanden innerhalb von Sekunden die grünen Spezies **8a, b** und **9a, b**. Diese waren so labil, daß sie nicht rein isoliert und im Falle von **9a, b** auch nicht NMR-spektroskopisch vermessen werden konnten. FD-Massenspektren wiesen **8a** und **b** als Substitutionsprodukte von **4a** und **b** aus. In Lösung gingen **8** und **9** rasch (bei 40 °C in einer Stunde quantitativ) in ihre Folgeprodukte **10a, b** und **11a, b** über, die bis auf **11b** analysenrein erhalten wurden.



8a: R = Me, L = P(OMe)₃ **9a:** R = Ph, L = P(OMe)₃

8b: R = Me, L = *t*-BuNC **9b:** R = Ph, L = *t*-BuNC



10a: R = Me, L = P(OMe)₃ **11a:** R = Ph, L = P(OMe)₃

10b: R = Me, L = *t*-BuNC **11b:** R = Ph, L = *t*-BuNC

Die IR-Spektren (Tab. 5) der jeweils auseinander hervorgehenden Komplexe **8** und **10** bzw. **9** und **11** sind wieder sehr ähnlich und legen damit wie bei **4** und **5** nahe, daß Isomerenumwandlungen unter Umorientierung der CH–CR-Einheit eingetreten sind. Dies wird durch die ¹H-NMR-Spektren unterstützt (Tab. 6), die wieder die sehr charakteristischen Lagen der Alkin-CH-Signale aufweisen. Erstaunlicherweise scheint aber in den zuerst gebildeten Produkten **8** und **9** der Isomerentyp **B** vorzuliegen, obwohl die Ausgangskomplexe **4** hauptsächlich vom Isomerentyp **A** sind. Die stabilen Endprodukte **10** und **11** lassen sich dann wieder dem offensichtlich stabileren Typ **A** zuordnen. Der Komplex **8a** zeigt darüber hinaus als Besonderheit, daß er anscheinend aus zwei Isomeren besteht, die sich durch die Position des Phosphit-Liganden unterscheiden, wie es auch bei Phosphit-Derivaten des Ausgangsclusters **1** beobachtet wurde²⁾.

Tab. 5. IR-Daten (C_6H_{12}) [cm^{-1}] der Substitutionsprodukte

Komplex	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CO})$
8a	2060m	2021sst 1989sst 1983sst 1978Sch 1958m 1945s 1805s
8b	2168m	2058m 2026sst 1992sst 1988sst 1978st 1962m 1948s 1842s
9a	2055m	2018sst 1991sst 1985sst 1979Sch 1960s 1948s 1807s
9b	2160m	2055m 2023sst 1995sst 1986sst 1967Sch 1950m 1836s
10a	2060m	2021sst 1995Sch 1990sst 1980st 1968st 1948m 1802s
10b	2157m	2055m 2018sst 1989sst 1981st 1962st 1955m 1808s
11a	2052m	2035s 2017sst 1995sst 1977st 1958st 1950Sch 1803s
11b	2158m	2057m 2019sst 1991st 1980st 1964m 1951Sch 1809s

Die Umsetzungen mit den Donorliganden machten auf zweierlei Weise auf die Mobilität der vorliegenden Clustergerüste aufmerksam; zum einen dadurch, daß sie augenscheinlich mit leichten $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ -Isomerisierungen einhergehen, was in einem gewissen Kontrast dazu steht, daß die Cluster **4–6** im festen Zustand anscheinend nur aus einem Isomer bestehen und auch in Lösung nur langsame Iso-

merisierungen eingehen, zum anderen dadurch, daß mit überschüssigem Liganden die im folgenden beschriebenen Cluster-Abbaureaktionen einsetzen. Beides deutet darauf hin, daß der Angriff des Donorliganden zunächst zu einer Cluster-Öffnung führt²²⁾, die dann entweder der Alkin-Einheit die Umorientierung erleichtert oder die exponierte Eisencarbonyl-Einheit für eine Herauslösung vorbereitet.

Tab. 6. ¹H-NMR-Daten (CD_2Cl_2 , int. TMS, ppm, Hz) der Substitutionsprodukte

Komplex	Isomer	Rest	δ	J
8a	B 90 %	C-H	2,91 DD	49,0 / 13,2
		C-CH ₃	2,48 D	9,6
		P(OMe) ₃	3,35 D	10,6
	B 10 %	P-Ph	7,32-7,61 M	
		C-H	4,06 DD	49,0 / 10,0
		C-CH ₃	1,58 D	7,6
8b	B 100 %	P(OMe) ₃	3,39 D	10,7
		C-H	2,85 DD	50,1 / 13,2
		C-CH ₃	2,49 D	11,0
	A 100 %	<i>t</i> -Bu	0,96 S	
		P-Ph	7,34-7,60 M	
		C-H	8,23 DD	12,9 / 5,4
10a	A 100 %	C-CH ₃	1,41 D	8,9
		P(OMe) ₃	3,83 D	11,0
		C-H	8,11 M	
	A 100 %	C-CH ₃	1,57 D	9,7
		<i>t</i> -Bu	1,11 br	
		P-Ph	7,41-7,85 M	
A 100 %	C-H	9,00 DDD	36,4 / 12,9 / 1,9	
	P(OMe) ₃	3,88 D	11,0	
	P-Ph	7,05-8,21 M		

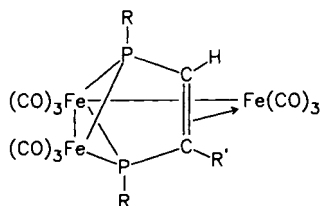
Die Cluster-Abbaureaktionen

Mit überschüssigen Donorliganden wurden alle Cluster der Typen **A** und **B** leicht unter Herauslösung einer Eisencarbonyl-Einheit abgebaut. Speziell mit CO verlief diese Abbaureaktion besonders leicht, und nur die anders gebauten Cluster **7** erwiesen sich ihr gegenüber als inert, auch bei Erhöhung der Temperatur. In allen Fällen waren die Abbauprodukte vom gleichen Typ, egal ob von den Clustern **4–6** oder von ihren substituierten Derivaten **8–10** ausgegangen wurde.

Alle Cluster **4–6** wurden der CO-Abbaureaktion unterworfen, die zu den acht neuen Dreikernclustern **12–14** führte. Im Falle von **12c** verlief schon die Einschlebung von 1-Hexin in **1** zu **4c** unter Abbau, so daß **12c** dabei bereits das Hauptprodukt war. Von den neuen Dreikernclustern **12–14** fielen **12b** und **c** sowie **14a** nicht analysenrein an, wurden aber durch Massenspektren identifiziert.

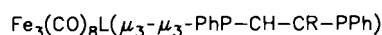
Von den donorsubstituierten Clustern wurden die Isomerenpaare **8a/10a** und **9b/11b** mit überschüssigem CO umgesetzt. Aus beiden Isomeren resultierte jeweils das gleiche Abbauprodukt in Form der unsubstituierten Cluster **12a** und **12b**. In beiden Fällen entstanden daneben in Ausbeuten von 2% die Cluster **15** und **16**. Deren Mengen reichten nur für eine IR- und MS-Charakterisierung aus, die sie als substituierte Derivate von **12a** und **12b** auswies. Die in ihrer Entstehung zum Ausdruck kommende bevorzugte Herauslösung einer donorsubstituierten Eisencarbonyl-Ein-

heit bestätigte sich auch bei im Mikro-Maßstab (NMR-Röhrchen) durchgeführten Umsetzungen von **4a** mit überschüssigem $P(OMe)_3$. Mit zwei Äquivalenten des Phosphits entstanden nebeneinander die substituierten Derivate **8a/10a** und das unsubstituierte Abbauprodukt **12a**. Mit drei Äquivalenten Phosphit führte die Reaktion nahezu quantitativ zu **12a**. Es liegt nahe anzunehmen, daß die abgelöste Eisencarbonyl-Einheit in Form von $Fe(CO)_5$ oder einem substituierten Derivat davon anfällt. Klare spektroskopische Indizien dafür ergaben sich jedoch nicht. Der Abbau der Cluster **4–6** durch Donorliganden unterscheidet sich vom Verhalten ihrer Stammsubstanzen **1–3** gegenüber Donoren, die zu Addition bzw. mehrfacher Substitution führt^{1,2)}. Aus diesem Grunde wurde auch die Reaktion von **5a** und **b** mit Iod untersucht, die bei **1** glatt den Abbau zu $Fe_3(CO)_9(\mu_3-PPh)_2$ auslöst³⁾. In diesem Fall war das Verhalten analog: aus **5a** und **b** entstanden mit Iod die um eine Eisencarbonyl-Einheit ärmeren Cluster **13a** und **b**. Da die Ausbeuten an **13a** und **b** auf diesem Wege aber schlechter waren als beim Abbau mit CO, wurde diese Reaktions-Variante nicht weiter verfolgt.



	R	R'
12a	Ph	Me
b	Ph	Ph
c	Ph	C ₄ H ₉
d	Ph	COOMe

	R	R'
13a	<i>p</i> -Tol	Me
b	<i>p</i> -Tol	Ph
14a	<i>t</i> -Bu	Me
b	<i>t</i> -Bu	Ph



	L	R
15	$P(OMe)_3$	Me
16	<i>t</i> -BuNC	Ph

Die IR-Spektren der Abbauprodukte (Tab. 7) bewiesen ihre Verwandtschaft und zeigten Ähnlichkeit zu denen der Cluster $Fe_3(CO)_9(\mu_3-PR)_2$ ¹⁾. Die wesentlichen Hinweise darauf, daß hier ein neuer Strukturtyp vorliegt, ergaben sich aus den NMR-Spektren (Tab. 8). Das Signal für die Alkin-CH-Einheit zeigte durch seine Lage, daß diese Einheit nicht mehr (wie in den Typ-A-Isomeren) nur an Eisen koordiniert ist, und durch seine Doppeldublett-Struktur, daß sie sich in der Nachbarschaft von zwei Phosphor-Atomen befindet. Daraus ergaben sich mehrere Strukturmöglichkeiten, die alle ungewöhnlich sind, und von denen wir zunächst⁹⁾ eine falsche bevorzugten.

Die Identifizierung des neuen Dreikern-Strukturtyps ergab sich durch die Strukturanalyse von **12a**, deren wichtigste Ergebnisse in Abb. 3 sowie in Tab. 9 zusammengefaßt sind. Bei der Abbaureaktion hat also gleichzeitig mit der Herauslösung einer Eisencarbonyl-Einheit die Verknüpfung des noch freien Alkin-Kohlenstoff-Atoms mit dem zweiten Phosphor-Atom stattgefunden. Auf diese Weise ist aus dem Phosphidovinyl-Liganden ein Diphosphidoalken-Ligand

Tab. 7. IR-Daten (C_6H_{12}) [cm^{-1}] der Cluster-Abbauprodukte

Komplex	$\nu(CO)$
12a	2070s 2040sst 2018st 2008st 1990sst 1972st 1960s 1950s 1930s
12b	2061s 2038sst 2018st 2002st 1993sst 1975st 1965s 1952s 1930s
12c	2070s 2050s 2035sst 2017st 2008st 1991sst 1977st 1960st 1948s 1930s
12d	2070s 2040sst 2015st 2003st 1998sst 1985st 1970Sch 1965s 1935s 1715s
13a	2062s 2035sst 2012st 2000st 1989st 1970st 1960s 1950s 1935s
13b	2070s 2040sst 2021st 2010st 1992sst 1975st 1968s 1954s 1930s
14a	2052s 2030sst 2010st 1995st 1982sst 1968sst 1965Sch 1952s 1930s
14b	2062s 2038sst 2017st 2003st 1984sst 1969st 1969s 1951s 1940s
15	2060s 2041m 2022Sch 2014sst 1985Sch 1982Sch 1975sst 1958st 1950st 1922s
16^{a)}	2050st 2024m 2018sst 1996sst 1985Sch 1980sst 1979sst 1958st 1947m 1917s

^{a)} $\nu(CN) = 2155\text{ m}$.

Tab. 8. ¹H-NMR-Daten (CD_2Cl_2 , int. TMS, ppm, Hz) der Cluster-Abbauprodukte

Komplex	Rest	δ	J
12a	C-H	2,95 DD	39,6/12,1
	C-CH ₃	1,75 D	13,2
	P-Ph	7,55-7,95 M	
12b	C-H	3,55 DD	37,4/11,7
	C-Ph	7,06 br	
	P-Ph	7,31-7,60 M	
12c	C-H	3,13 DD	37,8/11,7
	Alkyl-H	0,70 M; 0,79 M 1,42 M; 1,95 M	
	P-Ph	7,58-7,83 M	
	C-H	3,84 DD	33,1/8,8
12d	-OCH ₃	3,42 S	
	P-Ph	7,52-7,59 M	
	C-H	2,92 DD	39,6/12,5
13a	C-CH ₃	1,74 D	13,0
	Tol-CH ₃	2,43 S	
	P-Ph	7,42-7,99 M	
13b	C-H	3,59 DD	37,4/11,7
	Tol-CH ₃	2,32 S u. 2,41 S	
	C-Ph	7,06 br	
	P-Ph	7,29-7,72 M	
14a	C-H	2,49 DD	36,2/11,8
	C-CH ₃	1,98 D	10,7
	<i>t</i> -Bu	1,46 D	17,2
	<i>t</i> -Bu	1,54 D	17,0
14b	C-H	3,02 DD	29,7/11,9
	C-Ph	7,31 br	
	<i>t</i> -Bu	1,22 D	16,9
	<i>t</i> -Bu	1,64 D	17,5

geworden. Dieser Ligand überbrückt und verbindet die beiden Seiten des Eisen-Dreiecks. Im Prinzip ist damit die Struktur von **12a** mit ihrem offenen Fe_3P_2 -Gerüst mit der der Cluster $Fe_3(CO)_9(PR)_2$ ²³⁾ zu vergleichen. Letztere ist jedoch symmetrisch mit spiegelbildlich gleichen Fe-Fe- und Fe-P-Abständen. In **12a** dagegen ist die olefinische C₂-Einheit nur an eines der äußeren Eisen-Atome gebunden. Die damit einhergehende Verzerrung des Moleküls zeigt sich am deutlichsten in den um 20 pm verschiedenen Fe-Fe-Abständen. Bezüglich der Fe₃-Ebene ist das Molekül **12a** allerdings symmetrisch, wenn man von den beiden verschiedenen Alkin-Substituenten absieht: die Fe-P-Bindungen sind praktisch gleich lang, ebenso wie die Alkin-C-Fe- und Alkin-C-P-Bindungen. Die Alkin-C-C-Bindung ist wie-

der 143 pm lang, was zu der erstaunlichen Feststellung führt, daß ihre sehr verschiedene Koordination in **5a**, **7a** und **12a** keinen Effekt bezüglich ihrer Länge hat. Nach Abschluß unserer Untersuchungen wurde die zu der von **12a** vollkommen analoge Struktur von $Fe_3(CO)_9[\mu_3-P(An)CHCPhAn]$ (An = Anisyl) publiziert²⁴, als Vertreter einer zu **12–14** analogen Verbindungsklasse, die auf anderem Wege gewonnen wurde.

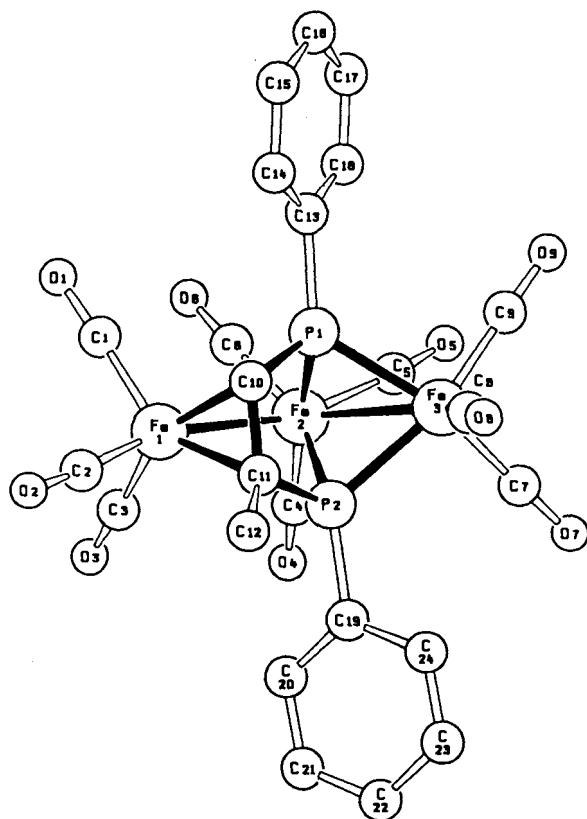


Abb. 3. Molekülstruktur von **12a**

Tab. 9. Wichtigste Atomabstände [pm] in **12a**

Fe1-Fe2	282.1(1)	Fe2-P2	225.1(2)	P1-C13	179.6(4)
Fe2-Fe3	262.2(1)	Fe3-P1	224.9(1)	P2-C19	179.9(4)
Fe1-C10	203.1(6)	Fe3-P2	224.0(1)	C10-C11	143(1)
Fe1-C11	206.3(5)	P1-C10	176.9(1)	C11-C12	151(1)
Fe2-P1	225.5(2)	P2-C11	179.4(6)		

vorgestellten Phosphidovinyl- und Diphosphidoalken-Einheiten müßten dazu vom Cluster abgelöst oder im Cluster für weitere Reaktionen genutzt werden.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie*, vom *Land Baden-Württemberg* im Rahmen des Schwerpunktprogramms FR-NW 31 und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn *Dr. K. Steinbach*, Marburg, und Herrn *H. Bantel* für die Massenspektren und Herrn *Claude-de-Méric-de-Bellefon*, Straßburg, und Herrn *W. Deck* für die 200-MHz-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Alle experimentellen Techniken waren wie beschrieben²⁵. Die Ausgangscluster **1–3** wurden nach unserer verbesserten Methode⁴ gewonnen. Alle analysenrein erhaltenen neuen Komplexe werden in Tab. 12 charakterisiert.

Primäre Alkin-Einschiebungen: Die Umsetzungen mit Propin wurden so durchgeführt, daß zu Beginn und nach 1 h für ca. 30 sec Propin durch die Reaktionslösung gerührt wurde. Die anderen Alkine wurden als 0.1 M, benzolische Maßlösungen in äquimolaren Mengen eingesetzt. Chromatographie erfolgte über Kiesegel-Säulen (2 × 60 cm). Neue Produkte wurden anschließend aus Benzol/Hexan (1:5) bei -27°C kristallisiert. Tab. 10 enthält alle Reaktionsdetails. Die Reaktionskomponenten wurden bei den dort genannten Temp. für die angegebene Zeit gerührt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, im Elutionsmittel aufgenommen und chromatographiert. Bei der Umsetzung von **1** mit 1-Hexin war **12a** das Hauptprodukt und auf diese Weise am leichtesten zu erhalten. Gleiches gilt für die Entstehung von **7a** und **b** bei diesen Reaktionen.

Tab. 10. Darstellung der alkinhaltigen Fe_4P_2 -Cluster⁴⁾

Nr.	[mg]	Edukt	Alkin	[mmol]	Reakt.-Temp.	Dauer	Benzol [ml]	Chrom. Fraktion	Hexan/Benzol	Produkt Nr.	[mg]	[%]
1	200	0,26	a	18°C	3h	100	1 (schwarz)	10:1	1	wenig		
							2 (braun)	8:1	4a	176	86	
1	188	0,25	b	30°C	4h	100	1 (schwarz)	6:1	1	Spuren		
		(0,25)					2 (braun)	4:1	4b	155	73	
1	120	0,16	c	18°C	1d	50	1 (orange)	10:1	12c	54	48	
		(0,16)					2 (orange)	10:1	12c	54	48	
							3 (braun)	10:1	1	wenig		
							4 (braun)	10:1	4c	Spuren		
1	60	0,08	d	30°C	4h	50	1 (schwarz)	7:1	1	wenig		
		(0,08)					2 (braun)	5:1	4d	32	48	
2	124	0,16	a	18°C	3h	50	1 (schwarz)	10:1	2	Spuren		
							2 (braun)	8:1	2a	103	79	
2	74	0,09	b	40°C	4h	50	1 (schwarz)	6:1	2	Spuren		
		(0,09)					2 (braun)	4:1	2b	6	81	
2	113	0,16	a	18°C	12h	100	1 (schwarz)	8:1	2	Spuren		
							2 (braun)	7:1	6a	24	20	
							3 (schwarz)	5:1	7a	56	51	
2	136	0,19	b	35°C	12h	100	1 (schwarz)	7:1	2	Spuren		
		(0,19)					2 (braun)	5:1	6b	36	23	
							3 (schwarz)	4:1	7b	70	48	

4) a = Propin (im Überschuß), b = Phenylacetylen, c = 1-Hexin, d = Propargylsäure-methylester.

Isomerenanreicherung bei 4a: 117 mg (0.14 mmol) **4a** wurden in 50 ml Benzol gelöst und mit 3 Tropfen frisch destilliertem Triethylamin **2 d** bei 15°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels durch Gefriertrocknung wurde der Rückstand mit Benzol/Hexan (1:5) über eine Säule (2 × 70 cm) mit basischem Aluminiumoxid (Alumina Woelm B, Super I) bei 10°C chromatographiert. – Frak-

tion 1 (braun): **4a**, 50 mg (46%), übliches Isomer. — Fraktion 2 (grün): Nach Entfernen des Lösungsmittels durch Gefriertrocknung wurde der Rückstand bei 10°C in CH₂Cl₂/Pentan (1:5) gelöst und bei -27°C zur Kristallisation gebracht. Es fielen 42 mg (38%) **4a** in der braunen Form an. Es gelang in keinem Fall, die grüne Spezies zur Kristallisation zu bringen.

Donorsubstituierte Cluster. — **8a**: 74 mg (0.09 mmol) **4a** in 40 ml CH₂Cl₂ wurden bei 15°C mit 0.9 ml (0.09 mmol) einer 0.1 M Maßlösung von P(OMe)₃ versetzt. Nach 2min. Rühren wurde das Lösungsmittel mit Stickstoff verblasen, der Rückstand in Benzol/Hexan (1:3) aufgenommen, filtriert und rasch über eine Lobar-Säule (Merck) bei Mitteldruck chromatographiert. Die erste, braune Fraktion enthielt wenig **4a**, die zweite, braune Fraktion wenig **10a**. Aus der dritten, grünen Fraktion fielen nach Entfernen des Lösungsmittels durch Gefriertrocknen und Kristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan (1:4) bei -27°C 46 mg (56%) **8a** in nicht analysenreiner Form an.

8b: Wie **8a** aus 84 mg (0.10 mmol) **4a** und 0.10 mmol einer 0.1 M *t*BuNC-Maßlösung. — Ausb. 58 mg (71%) nicht analysenreines **8b**.

9a und 9b: Konnten nur IR-spektroskopisch aus den Reaktionslösungen zur Darstellung von **11a** und **11b** identifiziert werden.

10a: 115 mg (0.14 mmol) **4a** in 50 ml Benzol wurden mit 1.4 ml (0.14 mmol) einer 0.1 M Maßlösung von P(OMe)₃ versetzt und 1 h bei 40°C gerührt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, in Benzol/Hexan (1:5) aufgenommen und mit diesem Eluens über eine Kieselgel-Säule (2 × 50 cm) chromatographiert. Die erste, braune Fraktion enthielt Spuren von **4a**. Aus der zweiten, braunen Fraktion fielen nach Einengen zur Trockne i. Vak. und Kristallisation aus CH₂Cl₂/Pentan (1:4) bei -27°C 86 mg (67%) **10a** an.

10b: Wie **10a** aus 66 mg (0.08 mmol) **4a** und 0.08 mmol *t*BuNC. — Ausbeute 50 mg (70%).

11a: Wie **10a** aus 112 mg (0.13 mmol) **4b** und 0.13 mmol P(OMe)₃. — Ausbeute 86 mg (69%).

11b: Wie **10a** aus 76 mg (0.08 mmol) **4b** und 0.08 mmol *t*BuNC. — Ausbeute 50 mg (68%).

Cluster-Abbaureaktionen mit CO: Die Details dieser Umsetzungen sind in Tab. 11 zusammengefaßt. Es wurde jeweils der Ausgangscluster in Benzol vorgelegt und bei Raumtemp. 24 h unter CO gerührt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, in Benzol/Hexan (1:5) bei 60°C aufgenommen und bei -27°C kristallisiert. Zur Gewinnung von **15** und **16** wurden zunächst die rohen Isomerengemische **8a/10a** und **9b/11b** durch 1stdg. Reaktion von **4a** mit P(OMe)₃ bzw. **4b** mit *t*BuNC gewonnen (wobei für die stöchiometrischen Rechnungen von quantitativer Umsetzung ausgegangen wurde) und diese dann 24 h unter CO gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte hierbei durch Chromatographie über eine Kieselgelsäule (2 × 50 cm) mit Benzol/Hexan (1:8).

Tab. 11. Darstellung der Fe₃P₂-Cluster durch Abbau

Nr.	Edukt		Benzol ml	Produkte		
	mg	mmol		Nr.	mg	%
4a	86	0.11	50	12a	70	96
4b	80	0.09	50	12b	65	94
4c	ca. 1	ca. 0.01	1	12c	ca. 1	-
4d	60	0.07	50	12d	48	88
2a	64	0.08	30	13a	52	94
2b	45	0.05	30	13b	35	90
6a	35	0.04	30	14a	27	91
6b	52	0.06	50	14b	42	93
8a/10a	92	0.10	50	12a	62	89
				15	2	2
2b/11b	135	0.15	80	12b	100	84
				16	2	2

Abbau der Cluster mit Iod: 64 mg (0.08 mmol) **5a** in 40 ml Benzol wurden mit 20 mg (0.08 mmol) I₂ versetzt und 24 h gerührt. Dann wurde filtriert, i. Vak. zur Trockne eingengt, in Benzol/Hexan aufgenommen und über eine Kieselgel-Säule (2 × 50 cm) chromatographiert. Die erste, orangefarbene Fraktion enthielt 16 mg (28%) **13a**. Auf gleiche Weise entstanden aus 45 mg (0.05 mmol) **5b** und 13 mg (0.05 mmol) I₂ 15 mg (39%) **13b**.

Tab. 12. Charakterisierung der neuen Komplexe

Nr.	Farbe	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	X
4a	schwarz	139	C ₂₆ H ₁₄ Fe ₄ O ₁₁ P ₂ (787,7)	Ber. 39,64 Gef. 40,02	1,79 1,45	Fe 28,35 Fe 28,47
4b	schwarz	137	C ₃₁ H ₁₆ Fe ₄ O ₁₁ P ₂ (849,8)	Ber. 43,81 Gef. 43,95	1,89 1,85	Fe 26,28 Fe 26,44
4d	schwarz	187 Zers.	C ₂₇ H ₁₄ Fe ₄ O ₁₃ P ₂ (831,7)	Molmasse 832 (FD-MS)		
2a	schwarz	179	C ₂₈ H ₁₈ Fe ₄ O ₁₁ P ₂ (815,8)	Ber. 41,22 Gef. 41,11	2,22 2,09	Fe 27,38 Fe 27,50
2b	schwarz	142	C ₃₃ H ₂₀ Fe ₄ O ₁₁ P ₂ (877,9)	Ber. 45,15 Gef. 44,87	2,29 2,66	Fe 25,44 Fe 25,58
6a	schwarz	165 Zers.	C ₂₂ H ₂₂ Fe ₄ O ₁₁ P ₂ (747,7)	Ber. 35,34 Gef. 35,07	2,96 3,17	Fe 25,44 Fe 25,58
6b	schwarz	190	C ₂₇ H ₂₄ Fe ₄ O ₁₁ P ₂ (809,7)	Ber. 40,04 Gef. 39,81	2,98 3,04	Fe 25,44 Fe 25,58
				Molmasse M ⁺ -CO 782 (FD-MS)		
7a	schwarz	187	C ₂₀ H ₂₂ Fe ₄ O ₉ P ₂ (691,7)	Molmasse 692 (FD-MS)		
7b	schwarz	195	C ₂₅ H ₂₄ Fe ₄ O ₉ P ₂ (753,8)	Ber. 39,83 Gef. 40,14	3,21 3,14	Fe 29,63 Fe 29,47
				Molmasse 754 (FD-MS)		
8a	schwarz	147	C ₂₈ H ₂₃ Fe ₄ O ₁₃ P ₃ (883,8)	Molmasse 884 (FD-MS)		
8b	schwarz- braun	118	C ₃₀ H ₂₃ Fe ₄ NO ₁₀ P ₂ (842,8)	Molmasse 843 (FD-MS)		
10a	schwarz	163	C ₂₈ H ₂₃ Fe ₄ O ₁₃ P ₃ (883,8)	Ber. 38,05 Gef. 38,15	2,62 2,53	Fe 25,27 Fe 25,12
10b	schwarz	113	C ₃₀ H ₂₃ Fe ₄ NO ₁₀ P ₂ (842,8)	Ber. 42,75 Gef. 43,00	2,75 2,72	N 1,66 N 1,61
11a	schwarz	176	C ₃₃ H ₂₃ Fe ₄ O ₁₃ P ₃ (945,8)	Ber. 41,90 Gef. 42,27	2,66 2,54	Fe 23,62 Fe 23,92
11b	schwarz	132 Zers.	C ₃₅ H ₂₃ Fe ₄ NO ₁₀ P ₂ (904,9)	Molmasse 905 (FD-MS)		
12a	rot	138	C ₂₄ H ₁₄ Fe ₃ O ₉ P ₂ (675,8)	Ber. 42,65 Gef. 42,64	2,08 2,14	Fe 24,78 Fe 24,94
				Molmasse 676 (FD-MS)		
12b	rot	191	C ₂₉ H ₁₆ Fe ₃ O ₉ P ₂ (737,9)	Molmasse 738 (FD-MS)		
12c	rot	127	C ₂₇ H ₂₀ Fe ₃ O ₉ P ₂ (717,9)	Molmasse 718 (EI-MS)		
12d	rot	171	C ₂₉ H ₁₄ Fe ₃ O ₁₁ P ₂ (719,8)	Ber. 41,71 Gef. 41,39	1,96 1,98	Fe 23,27 Fe 23,40
13a	rot	155	C ₂₆ H ₁₈ Fe ₃ O ₉ P ₂ (703,9)	Ber. 44,36 Gef. 44,39	2,57 2,53	Fe 23,80 Fe 23,76
13b	rot	198	C ₃₁ H ₂₀ Fe ₃ O ₉ P ₂ (765,9)	Ber. 48,60 Gef. 48,39	2,63 2,71	Fe 21,87 Fe 22,03
				Molmasse 766 (FD-MS)		
14a	rot	151	C ₂₂ H ₂₂ Fe ₃ O ₉ P ₂ (635,8)	Molmasse 636 (EI-MS)		
14b	rot	139 Zers.	C ₂₉ H ₂₄ Fe ₃ O ₉ P ₂ (697,9)	Ber. 43,02 Gef. 42,98	3,46 3,45	Fe 24,00 Fe 24,11
15	rot	-	C ₂₆ H ₂₃ Fe ₃ O ₁₁ P ₃ (771,9)	Molmasse 772 (EI-MS)		
16	rot	-	C ₃₃ H ₂₃ Fe ₃ NO ₈ P ₂ (793,0)	Molmasse 793 (FD-MS)		

Strukturanalysen²⁶⁾: Die Techniken der Datensammlung und Strukturlösung sowie die benutzten Programme waren wie beschrieben²⁵⁾. Tab. 13 gibt die kristallographischen Details. Die Strukturen wurden ohne Absorptionskorrektur mit den Reflexen

Tab. 13. Kristallographische Details

	Za	Zb	Zc
Molmasse	815,8	691,7	675,8
Kristallabmessungen (mm)	0,55 0,25 0,18	0,43 0,09 0,08	0,45 0,21 0,14
Farbe	schwarz	schwarz	rot
krist. aus	Benzol/Pentan	CH ₂ Cl ₂ /Pentan	Hexan
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$
Z	2	4	2
a (pm)	1214,0(9)	981,4(6)	911,90(6)
b (pm)	1499,7(6)	2025,8(3)	1851,5(1)
c (pm)	927,2(8)	1389,7(2)	868,73(4)
α (°)	107,15(5)	89,98(1)	96,711(4)
β (°)	95,36(7)	103,52(2)	109,096(4)
γ (°)	75,87(4)	89,94(3)	99,106(5)
Zellvol. (nm ³)	1,564	2,686	1,346
$\rho_{\text{ber.}}$ (g/cm ³)	1,754	1,732	1,689
$\rho_{\text{gef.}}$ (g/cm ³)	1,740	1,722	1,700
μ (cm ⁻¹)	10,28	21,78	9,29
2 θ -Bereich (°)	2-34	2-48	2-48
Reflexe gem.	4084	4699	4536
Reflexe verf.	3397	2895	3625
Variable	313	320	259
R-Wert	0,066	0,037	0,048
Restelektro-nendichte (10 ⁻⁶ /pm ³) ^{a)}	+1,0 -1,0	+0,4 -0,4	+0,9 -0,6

^{a)} Extremwerte.

Tab. 14. Atomparameter für 5a

Atom	X	Y	Z	U _{Eq}
Fe1	0.0598(2)	0.3232(2)	0.1923(2)	0.039(1)
Fe2	0.1666(2)	0.2738(2)	-0.0872(2)	0.035(1)
Fe3	0.2858(2)	0.1162(1)	-0.0253(2)	0.034(1)
Fe4	0.2212(2)	0.1684(2)	0.2689(2)	0.036(1)
P1	0.2455(3)	0.2674(3)	0.1382(4)	0.031(2)
P2	0.0384(3)	0.2117(3)	-0.0231(4)	0.039(2)
C12	0.179(1)	0.072(1)	0.090(2)	0.05(1)
C13	0.105(1)	0.090(1)	-0.032(2)	0.039(9)
C14	0.3539(6)	0.3354(6)	0.212(1)	0.030(3)
C15	0.3354(6)	0.4306(6)	0.211(1)	0.042(4)
C16	0.4225(6)	0.4796(6)	0.255(1)	0.049(4)
C17	0.5281(6)	0.4334(6)	0.301(1)	0.050(4)
C18	0.5466(6)	0.3382(6)	0.303(1)	0.045(4)
C19	0.4595(6)	0.2892(6)	0.259(1)	0.040(4)
C20	0.628(1)	0.484(1)	0.343(2)	0.068(5)
C21	-0.0990(6)	0.2113(8)	-0.122(1)	0.045(4)
C22	-0.2000(6)	0.2458(8)	-0.043(1)	0.057(4)
C23	-0.3040(6)	0.2447(8)	-0.121(1)	0.060(5)
C24	-0.3070(6)	0.2091(8)	-0.278(1)	0.055(4)
C25	-0.2060(6)	0.1745(8)	-0.357(1)	0.063(5)
C26	-0.1020(6)	0.1757(8)	-0.279(1)	0.060(5)
C27	-0.420(2)	0.206(1)	-0.366(2)	0.070(5)
C28	0.072(1)	0.009(1)	-0.149(2)	0.06(1)
C1	-0.039(1)	0.293(1)	0.295(2)	0.06(1)
C2	-0.108(1)	0.277(1)	0.352(1)	0.09(1)
C11	-0.036(1)	0.408(1)	0.116(2)	0.06(1)
C3	-0.101(1)	0.462(1)	0.068(2)	0.08(1)
C0	0.098(1)	0.414(1)	0.342(2)	0.06(1)
C4	0.121(1)	0.476(1)	0.443(2)	0.076(9)
C5	0.270(1)	0.337(1)	-0.109(2)	0.05(1)
C6	0.337(1)	0.372(1)	-0.132(1)	0.08(1)
C7	0.072(1)	0.320(1)	-0.217(2)	0.05(1)
C8	0.015(1)	0.352(1)	-0.305(2)	0.10(1)
C9	0.239(1)	0.159(1)	-0.216(2)	0.04(1)
C10	0.261(1)	0.1171(9)	-0.343(1)	0.066(8)
C11	0.426(1)	0.127(1)	-0.035(2)	0.05(1)
C12	0.517(1)	0.1312(9)	-0.051(1)	0.069(9)
C13	0.327(1)	-0.003(1)	-0.135(2)	0.05(1)
C14	0.352(1)	-0.0798(9)	-0.216(1)	0.072(9)
C15	0.127(1)	0.131(1)	0.364(2)	0.06(1)
C16	0.068(1)	0.103(1)	0.418(1)	0.08(1)
C17	0.347(1)	0.086(1)	0.298(2)	0.05(1)
C18	0.427(1)	0.0340(9)	0.323(1)	0.076(9)
C19	0.257(1)	0.253(1)	0.434(2)	0.05(1)
C20	0.283(1)	0.3057(9)	0.543(1)	0.069(9)

für $I \geq 2\sigma(I)$ anisotrop verfeinert. Aromatische Ringe wurden als starre Körper behandelt, H-Atome wurden mit fixen Abständen und einem gemeinsamen Temperaturfaktor mit einbezogen. Bei 12a ergab sich ein Fehlordnungsproblem bezüglich der Carbonyl-Gruppen an Fe1 und Fe2, das mit Besetzungsdichten von 0.6 für C2-O2, C3-O3, C4-O4 und C5-O5 und 0.4 für ihre Pendants C2'-O2', C3'-O3', C4'-O4' und C5'-O5' berücksichtigt wurde. In Abb. 3 sind die Lagen der stärker besetzten Positionen dargestellt. Die Tab. 14-16 enthalten die Atomparameter.

Tab. 15. Atomparameter für 7a

Atom	X	Y	Z	U _{Eq}
Fe1	0.1580(1)	0.6584(1)	0.1630(1)	0.0374(5)
Fe2	0.3694(1)	0.5746(1)	0.2058(1)	0.0345(5)
Fe3	0.4985(1)	0.6918(1)	0.1792(1)	0.0385(5)
Fe4	0.3674(1)	0.6800(1)	0.3163(1)	0.0402(5)
P1	0.2213(2)	0.5976(1)	0.2903(1)	0.043(1)
P2	0.3265(2)	0.6307(1)	0.0733(1)	0.0330(9)
C10	0.3152(8)	0.4941(4)	0.1606(6)	0.051(4)
C11	0.5282(9)	0.5414(4)	0.2798(6)	0.052(4)
C20	0.0221(9)	0.7119(5)	0.1827(6)	0.061(5)
C21	0.0338(8)	0.6045(4)	0.0908(6)	0.049(4)
C30	0.4511(9)	0.6411(5)	0.4291(6)	0.061(5)
C31	0.3139(9)	0.7430(5)	0.3909(6)	0.063(5)
C40	0.5757(9)	0.7669(4)	0.1512(6)	0.057(5)
C41	0.6349(8)	0.6462(4)	0.1479(6)	0.052(4)
C42	0.5812(8)	0.6908(4)	0.3129(6)	0.051(4)
O10	0.2830(8)	0.4420(3)	0.1364(5)	0.082(4)
O11	0.6293(7)	0.5200(4)	0.3258(5)	0.084(4)
O20	-0.0651(7)	0.7443(4)	0.1968(6)	0.107(5)
O21	-0.0435(6)	0.5669(3)	0.0469(5)	0.075(4)
O30	0.5055(7)	0.6185(4)	0.5037(4)	0.090(4)
O31	0.2758(9)	0.7795(4)	0.4406(5)	0.107(5)
O40	0.6246(7)	0.8146(3)	0.1331(5)	0.085(4)
O41	0.7233(6)	0.6171(3)	0.1282(5)	0.086(4)
O42	0.6841(5)	0.6920(3)	0.3750(4)	0.066(3)
C1	0.2925(7)	0.7155(4)	0.0915(5)	0.040(4)
C2	0.3048(7)	0.7370(4)	0.1909(5)	0.041(4)
C3	0.2804(9)	0.8114(4)	0.2022(6)	0.056(4)
C5	0.119(1)	0.5529(5)	0.3668(6)	0.070(6)
C6	0.2987(7)	0.6164(4)	-0.0629(5)	0.041(4)
C51	0.020(1)	0.5058(6)	0.3023(8)	0.093(7)
C52	0.212(1)	0.5167(9)	0.446(1)	0.22(2)
C53	0.036(2)	0.6030(7)	0.408(1)	0.041(6)
C61	0.1459(8)	0.6310(5)	-0.1155(5)	0.060(5)
C62	0.329(1)	0.5445(4)	-0.0783(6)	0.071(6)
C63	0.3982(9)	0.6604(5)	-0.1028(6)	0.067(5)

Tab. 16. Atomparameter für 12a

Atom	X	Y	Z	U _{Eq}
Fe1	0.0597(1)	0.1934(1)	0.0643(1)	0.0569(4)
Fe2	0.3466(1)	0.2738(0)	0.0572(1)	0.0404(3)
Fe3	0.5073(1)	0.3299(0)	0.3703(1)	0.0376(3)
P1	0.2511(2)	0.3310(1)	0.2359(2)	0.0368(5)
P2	0.3786(2)	0.2141(1)	0.2642(2)	0.041(6)
C10	0.1294(6)	0.2610(3)	0.2882(7)	0.049(3)
C11	0.1955(6)	0.1961(3)	0.3079(7)	0.047(2)
C12	0.1636(8)	0.1426(4)	0.4177(9)	0.069(3)
C13	0.1697(4)	0.4132(2)	0.2177(4)	0.038(1)
C14	0.0513(4)	0.4235(2)	0.2817(4)	0.049(1)
C15	0.0020(4)	0.4911(2)	0.2843(4)	0.060(2)
C16	0.0712(4)	0.5483(2)	0.2229(4)	0.058(2)
C17	0.1897(4)	0.5380(2)	0.1589(4)	0.055(1)
C18	0.2389(4)	0.4704(2)	0.1563(4)	0.047(1)
C19	0.4709(4)	0.1330(2)	0.3056(4)	0.049(1)
C20	0.4258(4)	0.0686(2)	0.1862(4)	0.059(2)
C21	0.5031(4)	0.0097(2)	0.2174(4)	0.073(2)
C22	0.6255(4)	0.0153(2)	0.3681(4)	0.081(2)
C23	0.6706(4)	0.0797(2)	0.4876(4)	0.085(2)
C24	0.5933(4)	0.1386(2)	0.4563(4)	0.069(2)
C1	-0.0670(8)	0.2417(4)	-0.0720(8)	0.065(3)
O1	-0.1569(6)	0.2693(3)	-0.1574(7)	0.101(3)
O2	-0.083(2)	0.1269(9)	0.074(2)	0.082(4)
C2	-0.188(1)	0.0854(6)	0.093(1)	0.112(3)
C2'	-0.116(2)	0.155(1)	0.108(2)	0.067(5)
O2'	-0.229(2)	0.129(6)	0.135(2)	0.111(5)
C3	0.087(1)	0.129(6)	-0.095(1)	0.055(3)
O3	0.098(1)	0.0840(6)	-0.209(1)	0.091(3)
C3'	0.046(3)	0.112(1)	0.039(3)	0.083(6)
C4	0.047(2)	0.0601(9)	-0.141(2)	0.109(5)
O4	0.427(1)	0.2120(6)	-0.048(1)	0.047(2)
O4'	0.479(1)	0.1714(5)	-0.118(1)	0.076(2)
C4'	0.356(2)	0.193(1)	-0.070(2)	0.067(5)
O5	0.386(2)	0.1474(8)	-0.154(2)	0.088(4)
C5	0.507(1)	0.3491(7)	0.077(1)	0.056(3)
O5'	0.601(1)	0.3973(5)	0.062(1)	0.089(3)
C5'	0.535(2)	0.317(1)	0.090(2)	0.056(4)
O5''	0.648(1)	0.3562(7)	0.077(1)	0.065(3)
C6	0.2298(8)	0.3035(4)	-0.1196(8)	0.066(3)
O6	0.1591(7)	0.3231(4)	-0.2354(7)	0.120(4)
C7	0.7011(7)	0.3087(3)	0.4108(7)	0.052(3)
O7	0.8247(5)	0.2961(3)	0.4395(6)	0.082(3)
C8	0.4891(7)	0.3279(4)	0.5668(7)	0.056(3)
O8	0.4733(6)	0.3243(3)	0.6904(6)	0.089(3)
C9	0.5745(6)	0.4291(4)	0.3892(7)	0.048(3)
O9	0.6194(5)	0.4912(3)	0.4021(6)	0.069(2)

CAS-Registry-Nummern

1: 81534-73-8 / 2: 81534-74-9 / 3: 81534-72-7 / 4aA: 115195-77-2 / 4aB: 115756-57-5 / 4bA: 115756-54-2 / 4bB: 115756-60-0 / 4c: 115756-64-4 / 4d: 115756-63-3 / 5aA: 115756-65-5 / 5aB: 115756-67-7 / 5bA: 115756-66-6 / 5bB: 115756-68-8 / 6a: 115756-69-9 / 6b: 115756-70-2 / 7a: 115756-51-9 / 7b: 115795-76-1 / 8a (Isomer 1): 115756-58-6 / 8a (Isomer 2): 115731-40-3 / 8b: 115756-59-7 / 9a: 115756-61-1 / 9b: 115756-62-2 / 10a: 115756-52-0 / 10b: 115756-53-1 / 11a: 115756-55-3 / 11b: 115756-56-4 / 12a: 115731-30-1 / 12b: 115731-31-2 / 12c: 115731-33-4 / 12d: 115731-32-3 / 13a: 115731-36-7 / 13b: 115731-37-8 / 14a: 115731-38-9 / 14b: 115731-39-0 / 15: 115731-34-5 / 16: 115731-35-6 / Fe₃(CO)₉(PPh)₂: 38903-71-8 / Propin: 74-99-7 / Phenylacetylen: 536-74-3 / 1-Hexin: 693-02-7 / Propargylsäure-methylester: 922-67-8

- ¹⁾ H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, D. Wolters, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1219.
²⁾ T. Jaeger, S. Aime, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **5** (1986) 245.
³⁾ J. T. Jaeger, J. S. Field, D. Collison, G. P. Speck, B. M. Peake, J. Hähnle, H. Vahrenkamp, *Organometallics*, im Druck.
⁴⁾ J. T. Jaeger, H. Vahrenkamp, *Organometallics*, im Druck.
⁵⁾ Vgl. B. F. G. Johnson (Hrsg.) „Transition Metal Clusters“, Wiley, New York 1980.
⁶⁾ Vgl. E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **83** (1983) 203.
⁷⁾ Vgl. E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **65** (1985) 219.
⁸⁾ Vgl. R. D. Adams, I. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 127.
⁹⁾ T. Jaeger, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 789.
¹⁰⁾ J. S. Field, E. Minshall, R. J. Haines, D. N. Smit, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) C69; sowie unveröffentlichte Ergebnisse (Privatmitteilung).

- ¹¹⁾ Y. F. Chu, C. N. Chau, A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4098.
¹²⁾ G. D. Williams, R. R. Whittle, G. L. Geoffroy, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3936.
¹³⁾ D. Seyferth, T. G. Wood, J. P. Fackler, A. M. Mazany, *Organometallics* **3** (1984) 1121.
¹⁴⁾ K. Knoll, G. Huttner, M. Wasucioneck, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **96** (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 739.
¹⁵⁾ D. Mani, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3649.
¹⁶⁾ J. T. Jaeger, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *New J. Chem.*, im Druck.
¹⁷⁾ J. Luniss, S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, E. Sappa, *Organometallics* **4** (1985) 2066.
¹⁸⁾ K. Knoll, G. Huttner, T. Fässler, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **327** (1987) 255; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* **327** (1987) 379.
¹⁹⁾ T. Albiez, W. Bernhardt, C. v. Schnering, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 141.
²⁰⁾ C. P. Casey, M. A. Gohdes, M. W. Meszaros, *Organometallics* **5** (1986) 196.
²¹⁾ DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.
²²⁾ Vgl. H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 169.
²³⁾ S. L. Cook, J. Evans, L. R. Gray, M. Webster, *J. Organomet. Chem.* **236** (1982) 367.
²⁴⁾ K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **307** (1986) 237.
²⁵⁾ W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
²⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können für **7a** und **12a** beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52819, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Die Struktur von **5a** ist schon dokumentiert⁹⁾.

[105/88]