

GEZIELTE SYNTHESSEN VON ZWEIFACH μ_3 -VERBRÜCKTEN DREI-KERNIGEN EISENCLUSTERN $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-X})$ (X = PR, AsR, SO) AUS $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$

ANDREAS WINTER, LASZLO ZSOLNAI und GOTTFRIED HUTTNER *

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. März 1982)

Summary

The cluster anion $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$, which is easily obtained by deprotonation from the cluster compound $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$, reacts with XCl_2 by elimination of $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ and Cl^- to give the clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-X})$ (X = PR: I, X = AsR: II, X = SO: III), in which one edge of the iron triangle is opened. The μ_3 -PR-bridged clusters I can also be obtained by reactions of SCl_2 with the anions $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})]^{2-}$, prepared from $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-PR})$ by deprotonation. The geometry of I and II is exemplified by X-ray structure analyses. Experimental evidence for a reaction pathway, proposed for the high yield syntheses of I, is discussed.

Zusammenfassung

Das durch Deprotonierung des Clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ leicht zugängliche Anion $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$ reagiert mit XCl_2 unter Eliminierung von Cl^- und $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ zu den einseitig kantengeöffneten Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-X})$ (X = PR: I, X = AsR: II, X = SO: III). Die μ_3 -PR-verbrückten Cluster I können auch durch Umsetzung von SCl_2 mit $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})]^{2-}$ dargestellt werden, das aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-PR})$ durch Deprotonierung erhalten wird. Die Strukturen von I und II werden röntgenstrukturanalytisch belegt; Hinweise auf den Ablauf der mit guten Ausbeuten verlaufenden Reaktionen werden diskutiert.

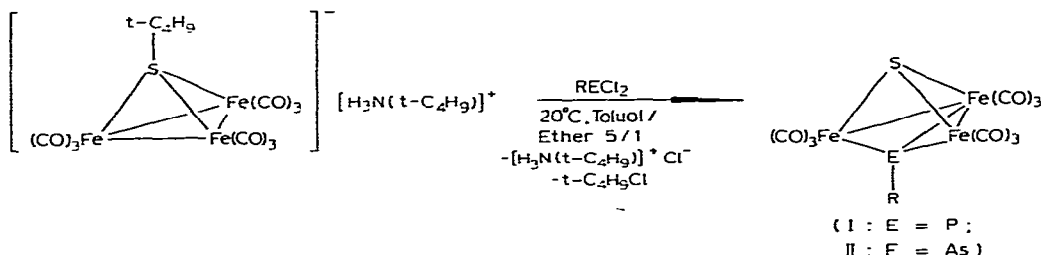
* Korrespondenzautor.

Einleitung

μ_3 -Ligandenverbrückte dreikernige Cluster sind für die Untersuchung der Reaktivität von Metallclustern besonders geeignete Modellverbindungen. Mit drei Metallen stellen sie die kleinsten Clusteraggregate mit einem geschlossenen Metalldreieck als Strukturelement dar, wobei die Verbrückung der Metalle durch einen μ_3 -Liganden unerwünschte Fragmentierungen, die bei Clustern mit 3d-Metallen das Reaktionsgeschehen häufig komplizieren, weitgehend verhindert. Wir berichten hier über die Umsetzung des Clustersalzes $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)] \cdot [\text{H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]^+$, das aus dem von Haines erstmals dargestellten Neutralkomplex $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ [2] leicht erhalten werden kann [1], mit den Dihalogenverbindungen RECl_2 (R = Alkyl, Aryl; E = P, As), zu den Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ (I: E = P, II: E = As) sowie über einen alternativen Zugang zu diesen Clustern aus den Edukten $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PR}]^{2-}$ [3] und SCl_2 . Weiter wird die gezielte Darstellung des $(\mu_3\text{-SO})$ -verbrückten Clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SO})$, III, beschrieben.

Präparative und strukturanalytische Ergebnisse

Vor kurzem konnten wir zeigen, dass Salze des Clusteranions $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$ mit Halogenen sowie mit Verbindungen, die positiviertes Halogen enthalten, unter Halogen-Addition zu den Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Hal})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ führen [4]. Als Beispiele für koordinationsfähige Substrate mit negativ polarisierten Halogensubstituenten haben wir jetzt Dihalogenphosphine und -arsine RECl_2 (E = P, As) mit dem Clustersalz $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)] \cdot [\text{H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]^+$ umgesetzt. Die Reaktionen ergeben in Ausbeuten zwischen 42 und 79% die Cluster I bzw. II, in denen das einseitig kantengeöffnete Eisendreieck der $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Gruppierung von einer Seite durch einen $\mu_3\text{-S}$ -Liganden und von der anderen durch einen $\mu_3\text{-ER}$ -Liganden verbrückt wird.



- Ia: E = P; R = t-C₄H₉;
 Ib: E = P; R = p-OCH₃C₆H₄;
 Ic: E = P; R = C₆H₅;
 Id: E = P; R = (C₂H₅)₂N;
 Ie: E = P; R = CH₃;
 If: E = P; R = c-C₆H₁₁;
 Ig: E = P; R = p-BrC₆H₄.
 IIa: E = As; R = c-C₆H₁₁;
 IIb: E = As; R = t-C₄H₉;
 IIc: E = As; R = C₆H₅

Der Bau der Produkte wurde durch Röntgenstrukturanalysen von Ic und IIc nachgewiesen.

Röntgenstrukturanalyse

Geeignete Einkristalle mit einer maximalen Abmessung von 0.5 mm wurden für Ic und IIc aus n-Pentan/Toluol bei -30°C erhalten. Auf einem Syntex-P3-Diffraktometer wurden die Beugungsdaten bestimmt (Mo- K_{α} , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator; ω -scan $\Delta\omega = 1.1^{\circ}$, $1.7^{\circ} \leq \dot{\omega} \leq 29.3^{\circ} \text{ min}^{-1}$, $2 \leq 2\theta \leq 38^{\circ}$). Die Lösung (direkte Methoden) und Verfeinerung der Strukturen wurde mit dem Programmsystem SHELXTL durchgeführt.

Ic: $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PS}$, Molmasse 559.78, $P\bar{1}$, a 1149(2), b 1217(2), c 2249(3) pm, α 104.0(1), β 98.6(1), γ 90.5(1) $^{\circ}$, V 3013 $\cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 6$, d_{ber} 1.85 gcm $^{-3}$, μ -Mo- K_{α} 24.2 cm $^{-1}$, T 211 K, 4409 unabhängige signifikante ($I > 4\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.057$.

IIc: $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{AsFe}_3\text{O}_9\text{S}$, Molmasse 603.72, $P\bar{1}$, a 896.0(6), b 1520(1), c 1533(1) pm, α 109.14(6), β 96.12(6), γ 87.31(6), V 1960 $\cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, d_{ber} 1.80 gcm $^{-3}$, μ -Mo- K_{α} 41.3 cm $^{-1}$, T 233 K, 2940 unabhängige signifikante ($I > 4\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.039$.

Die Strukturparameter der untersuchten Verbindungen sind in Tab. 1, 2 aufgeführt. Fig. 1 gibt jeweils eine Ansicht der Moleküle. Die wichtigsten Abstände und Winkel sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Die Verbindungen I und II gehören zu einer Serie isostruktureller und isoelektronischer Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$, in denen die $4e^-$ -Brückenliganden X und Y ein einseitig offenes Dreieck von Eisenatomen von beiden Seiten her dreifach überbrücken. Als erste Vertreter dieser Reihe wurden die Verbindungen mit $X = Y = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ bereits vor mehr als 20 Jahren von Hieber et al. dargestellt [5]; ihre Struktur wurde am Beispiel von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Se})_2$ bereits 1963 von Dahl und Sutton bestimmt [6]. Von den Verbindungen mit $X = Y$ wurden neben den Chalkogenderivaten Komplexe mit $\mu_3\text{-NR}$ [7], $\mu_3\text{-PR}$ [8] und $\mu_3\text{-AsR}$ [9] Liganden beschrieben. Ein Beispiel für Verbindungen mit zwei verschiedenen $4e^-$ -Brückenliganden ist der Komplex $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SO})$ [10], dessen gezielte Darstellung auch in dieser Arbeit beschrieben wird. Mit den Verbindungen I und II sind gemischt μ_3 -verbrückte Komplexe dieser Reihe nunmehr gezielt zugänglich. Das grundlegende Strukturmuster ist für alle Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$ gleich. Ein einseitig offenes, aus drei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen aufgebautes Eisendreieck ist durch die $4e^-$ -Liganden von beiden Seiten her überbrückt. Die Bindungsabstände zwischen den Eisenatomen ändern sich parallel zu den Radien der Brückenelemente und steigen von $X = Y = \text{NMe}$ (Mittelwert 246 pm [7]) bis auf 277 pm [9] für $X = Y = \text{AsPh}$. In Ic findet man die Fe—Fe-Bindungsabstände für die drei kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall im Bereich von 264.1(5) bis 266.4(5) pm (Mittelwert 265.0 pm); die zwei kristallographisch unabhängigen Moleküle im Kristall von IIc zeigen Bindungsabstände zwischen 265.8(3) und 267.9(3) pm (Mittelwert 266.8 pm).

Der Unterschied zwischen den Kovalenzradien von Phosphor und Arsen, der sich in deutlich unterschiedlichen Eisen—Phosphor- und Eisen—Arsen-Bindungslängen (Tab. 3) für Ic und IIc dokumentiert, schlägt sich in den Eisen—Eisen-Bindungslängen kaum nieder. Die Fe—Fe-Bindungslänge von 266.8 pm für IIc liegt ziemlich genau in der Mitte zwischen den Fe—Fe-Abständen in $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$ (259 pm [11]) und denen in $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-AsPh})_2$ (277 pm [9]). Auch der Fe—Fe-Bindungsabstand in Ic liegt genau beim arithmetischen Mittel der

TABELLE 1
STRUKTURPARAMETER VON Ic

Atom-Parameter ^a

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i>
Fe(1)	0.8647(2)	0.4082(2)	0.3522(1)	
Fe(2)	0.8385(2)	0.3121(2)	0.2310(1)	
Fe(3)	0.6967(2)	0.2560(2)	0.34909(9)	
S(1)	0.8655(3)	0.2216(3)	0.3089(2)	
P(1)	0.6958(3)	0.3650(3)	0.2840(2)	
C(1)	0.579(1)	0.457(1)	0.2670(7)	0.022(4)
C(2)	0.600(1)	0.556(1)	0.2480(8)	0.034(5)
C(3)	0.505(2)	0.622(2)	0.2329(8)	0.042(5)
C(4)	0.391(2)	0.587(2)	0.2374(9)	0.044(5)
C(5)	0.371(2)	0.491(2)	0.2570(8)	0.040(5)
C(6)	0.464(1)	0.424(1)	0.2712(7)	0.034(4)
C(11)	1.015(2)	0.436(2)	0.3481(9)	0.056(5)
O(11)	1.115(1)	0.451(1)	0.3460(6)	0.079(4)
C(12)	0.882(2)	0.408(2)	0.4301(8)	0.063(5)
O(12)	0.898(1)	0.411(1)	0.4839(6)	0.088(4)
C(13)	0.828(2)	0.548(2)	0.3641(9)	0.048(5)
O(13)	0.806(1)	0.644(1)	0.3710(6)	0.070(4)
C(21)	0.985(2)	0.279(2)	0.2153(9)	0.058(6)
O(21)	1.080(1)	0.257(1)	0.2060(6)	0.077(4)
C(22)	0.763(2)	0.208(2)	0.173(1)	0.065(6)
O(22)	0.707(1)	0.136(1)	0.1343(7)	0.101(5)
C(23)	0.828(2)	0.418(2)	0.1906(9)	0.051(5)
O(23)	0.824(1)	0.491(1)	0.1634(7)	0.076(4)
C(31)	0.587(1)	0.325(1)	0.3914(8)	0.038(4)
O(31)	0.518(1)	0.368(1)	0.4199(6)	0.053(3)
C(32)	0.753(1)	0.192(1)	0.4117(8)	0.035(4)
O(32)	0.789(1)	0.153(1)	0.4517(5)	0.050(3)
C(33)	0.608(2)	0.142(2)	0.3022(9)	0.047(5)
O(33)	0.550(1)	0.064(1)	0.2718(6)	0.072(4)
Fe(4)	0.0455(2)	0.8920(2)	0.3609(1)	
Fe(5)	0.1893(2)	1.0161(2)	0.3188(1)	
Fe(6)	0.2688(2)	1.0988(2)	0.4379(1)	
P(2)	0.2334(3)	0.9186(3)	0.3923(2)	
S(2)	0.0780(3)	1.0834(3)	0.3926(2)	
C(24)	0.334(1)	0.807(1)	0.3960(7)	0.027(4)
C(25)	0.452(1)	0.820(1)	0.3844(7)	0.034(4)
C(26)	0.528(1)	0.732(1)	0.3919(7)	0.044(4)
C(27)	0.493(2)	0.639(2)	0.4117(8)	0.052(5)
C(28)	0.378(2)	0.627(2)	0.4221(8)	0.051(5)
C(29)	0.297(1)	0.712(1)	0.4138(7)	0.037(4)
C(41)	-0.105(2)	0.911(1)	0.3255(8)	0.038(5)
O(41)	-0.199(1)	0.9250(9)	0.3047(5)	0.049(3)
C(42)	0.054(1)	0.756(1)	0.3134(8)	0.041(4)
O(42)	0.065(1)	0.666(1)	0.2824(6)	0.061(3)
C(43)	0.008(1)	0.850(1)	0.4255(7)	0.040(4)
O(43)	-0.014(1)	0.816(1)	0.4667(6)	0.055(3)
C(51)	0.072(1)	1.003(1)	0.2540(7)	0.034(4)
O(51)	-0.001(1)	0.9966(9)	0.2136(5)	0.047(3)
C(52)	0.286(1)	0.926(1)	0.2757(7)	0.034(4)
O(52)	0.3476(9)	0.8684(9)	0.2482(5)	0.042(3)
C(53)	0.254(2)	1.146(2)	0.3155(8)	0.041(5)
O(53)	0.296(1)	1.2307(9)	0.3106(5)	0.056(3)
C(61)	0.266(1)	1.251(1)	0.4528(7)	0.039(4)
O(61)	0.261(1)	1.349(1)	0.4641(6)	0.063(3)
C(62)	0.256(1)	1.087(1)	0.5142(7)	0.033(4)
O(62)	0.2531(9)	1.0802(9)	0.5635(5)	0.044(3)
C(63)	0.426(1)	1.099(1)	0.4461(7)	0.031(4)

(Fortgesetzt)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Atom-Parameter ^a				
Atom	x/a	y/b	z/c	U
O(63)	0.5262(9)	1.0971(9)	0.4512(5)	0.045(3)
Fe(7)	0.2519(2)	0.4163(2)	0.05584(9)	
Fe(8)	0.0307(2)	0.2328(2)	-0.0424(1)	
Fe(9)	0.2441(2)	0.2951(2)	-0.0594(1)	
S(3)	0.1074(3)	0.4131(3)	-0.0257(2)	
P(3)	0.1938(3)	0.2380(3)	0.0219(2)	
C(34)	0.251(1)	0.125(1)	0.0549(6)	0.024(4)
C(35)	0.265(1)	0.017(1)	0.0184(7)	0.034(4)
C(36)	0.308(1)	-0.070(1)	0.0461(8)	0.038(4)
C(37)	0.334(1)	-0.048(1)	0.1105(7)	0.042(4)
C(38)	0.321(1)	0.058(1)	0.1476(7)	0.042(4)
C(39)	0.280(1)	0.146(1)	0.1204(7)	0.033(4)
C(71)	0.390(1)	0.380(1)	0.0947(7)	0.033(4)
O(71)	0.4754(9)	0.3529(9)	0.1175(5)	0.043(3)
C(72)	0.168(1)	0.451(1)	0.1174(7)	0.038(4)
O(72)	0.110(1)	0.4728(9)	0.1560(5)	0.051(3)
C(73)	0.303(1)	0.556(1)	0.0578(8)	0.042(4)
O(73)	0.336(1)	0.649(1)	0.0598(6)	0.062(4)
C(81)	-0.070(1)	0.249(1)	-0.1096(8)	0.039(5)
O(81)	-0.135(1)	0.2583(9)	-0.1521(5)	0.055(3)
C(82)	0.015(1)	0.082(1)	-0.0636(6)	0.030(4)
O(82)	0.0063(9)	-0.0151(9)	-0.0762(5)	0.044(3)
C(83)	-0.064(2)	0.257(1)	0.0142(8)	0.042(5)
O(83)	-0.120(1)	0.275(1)	0.0535(6)	0.059(3)
C(91)	0.345(2)	0.401(1)	-0.0640(8)	0.047(5)
O(91)	0.411(1)	0.472(1)	-0.0677(6)	0.070(4)
C(92)	0.181(2)	0.260(1)	-0.1378(8)	0.042(5)
O(92)	0.142(1)	0.243(1)	-0.1901(6)	0.069(4)
C(93)	0.347(2)	0.191(2)	-0.0661(9)	0.066(6)
O(93)	0.414(1)	0.199(1)	-0.0714(6)	0.096(4)

Anisotrope Temperaturfaktoren ^{a, b}

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Fe(1)	0.022(1)	0.034(2)	0.035(2)	0.008(1)	0.008(1)	-0.001(1)
Fe(2)	0.036(2)	0.039(2)	0.033(2)	0.011(1)	0.021(1)	0.012(1)
Fe(3)	0.023(1)	0.032(1)	0.029(1)	0.009(1)	0.009(1)	-0.000(1)
S(1)	0.029(2)	0.035(2)	0.039(2)	0.012(2)	0.015(2)	0.008(2)
P(1)	0.022(2)	0.032(2)	0.024(2)	0.003(2)	0.009(2)	0.003(2)
Fe(4)	0.019(1)	0.042(2)	0.022(1)	0.005(1)	0.008(1)	-0.000(1)
Fe(5)	0.025(1)	0.033(2)	0.022(1)	0.005(1)	0.010(1)	0.003(1)
Fe(6)	0.022(1)	0.033(2)	0.025(1)	0.002(1)	0.010(1)	0.003(1)
P(2)	0.019(2)	0.035(2)	0.022(2)	0.006(2)	0.009(2)	0.003(2)
S(2)	0.021(2)	0.042(2)	0.028(2)	0.003(2)	0.011(2)	0.011(2)
Fe(7)	0.024(1)	0.031(1)	0.032(1)	0.006(1)	0.007(1)	-0.001(1)
Fe(8)	0.019(1)	0.036(1)	0.024(1)	0.006(1)	0.008(1)	0.000(1)
Fe(9)	0.023(1)	0.038(2)	0.030(1)	0.012(1)	0.014(1)	0.001(1)
S(3)	0.028(2)	0.034(2)	0.031(2)	0.010(2)	0.009(2)	0.003(2)
P(3)	0.019(2)	0.032(2)	0.025(2)	0.007(2)	0.008(2)	0.002(2)

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

^b Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} beziehen sich auf: $T = \exp(-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots])$; $U_{(ij)}$ in 10^4 pm^2 .

TABELLE 2
STRUKTURPARAMETER VON Hc

Atom-Parameter ^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U
As(1)	0.3198(1)	0.72265(7)	-0.05753(7)	
Fe(1)	0.4207(2)	0.77122(9)	0.09913(9)	
Fe(2)	0.3000(2)	0.88036(9)	0.00310(9)	
Fe(3)	0.5727(2)	0.69822(9)	-0.04913(9)	
S(1)	0.5476(3)	0.8512(2)	0.0345(2)	
C(1)	0.164(1)	0.6324(7)	-0.1112(7)	0.026(3)
C(2)	0.047(1)	0.6537(7)	-0.1695(7)	0.027(3)
C(3)	-0.061(1)	0.5866(7)	-0.2125(7)	0.032(3)
C(4)	-0.056(1)	0.5015(8)	-0.1966(8)	0.039(3)
C(5)	0.063(1)	0.4812(8)	-0.1382(8)	0.040(3)
C(6)	0.175(1)	0.5467(7)	-0.0959(7)	0.031(3)
C(11)	0.569(1)	0.7166(7)	0.1464(7)	0.030(3)
O(11)	0.6622(8)	0.6812(5)	0.1826(5)	0.043(2)
C(12)	0.286(1)	0.7023(7)	0.1173(7)	0.032(3)
O(12)	0.1968(8)	0.6574(5)	0.1314(5)	0.045(2)
C(13)	0.391(1)	0.8651(7)	0.1984(7)	0.037(3)
O(13)	0.3725(9)	0.9264(5)	0.2661(5)	0.053(2)
C(21)	0.104(1)	0.8833(7)	0.0044(7)	0.031(3)
O(21)	-0.0252(8)	0.8859(5)	0.0035(5)	0.046(2)
C(22)	0.3218(4)	0.9935(7)	0.0843(7)	0.032(3)
O(22)	0.3249(8)	1.0689(5)	0.1370(5)	0.048(2)
C(23)	0.311(1)	0.9073(7)	-0.0994(7)	0.030(3)
O(23)	0.3242(8)	0.9241(5)	-0.1655(5)	0.041(2)
C(31)	0.601(1)	0.7104(7)	-0.1552(7)	0.034(3)
O(31)	0.6195(9)	0.7191(5)	-0.2253(5)	0.052(2)
C(32)	0.563(1)	0.5780(8)	-0.0850(8)	0.042(3)
O(32)	0.554(1)	0.4965(6)	-0.1109(6)	0.068(3)
C(33)	0.763(1)	0.6973(7)	-0.0027(7)	0.029(3)
O(33)	0.8867(8)	0.6955(5)	0.0265(5)	0.043(2)
As(2)	0.1142(1)	0.25168(7)	0.55977(7)	
Fe(4)	0.1625(2)	0.1861(1)	0.40286(9)	
Fe(5)	0.3002(2)	0.3317(1)	0.5296(1)	
Fe(6)	-0.0867(2)	0.2754(1)	0.4653(1)	
S(2)	0.1087(3)	0.3352(2)	0.4216(2)	
C(24)	0.122(1)	0.1825(7)	0.6440(7)	0.027(3)
C(25)	0.236(1)	0.1164(7)	0.6449(7)	0.034(3)
C(26)	0.240(1)	0.0685(8)	0.7084(8)	0.040(3)
C(27)	0.132(1)	0.0856(8)	0.7705(8)	0.038(3)
C(28)	0.019(1)	0.1526(8)	0.7698(8)	0.039(3)
C(29)	0.013(1)	0.2011(7)	0.7055(7)	0.032(3)
C(41)	0.144(1)	0.0785(8)	0.4185(8)	0.043(3)
O(41)	0.1246(9)	0.0071(6)	0.4274(6)	0.061(2)
C(42)	0.076(1)	0.1494(7)	0.2895(7)	0.036(3)
O(42)	0.0209(8)	0.1251(5)	0.2131(5)	0.049(2)
C(43)	0.348(1)	0.1686(7)	0.3759(7)	0.036(3)
O(43)	0.4691(9)	0.1504(5)	0.3531(5)	0.049(2)
C(51)	0.269(1)	0.4372(9)	0.6115(9)	0.053(4)
O(51)	0.247(1)	0.5100(7)	0.6653(7)	0.084(3)
C(52)	0.442(1)	0.2940(8)	0.5955(8)	0.044(3)
O(52)	0.538(1)	0.2686(6)	0.6414(6)	0.065(3)
C(53)	0.423(1)	0.3701(7)	0.4664(7)	0.034(3)
O(53)	0.5009(9)	0.3985(5)	0.4267(5)	0.048(2)
C(61)	-0.196(1)	0.2725(7)	0.3603(7)	0.030(3)
O(61)	-0.2673(8)	0.2728(5)	0.2930(5)	0.043(2)
C(62)	-0.169(1)	0.3741(8)	0.5387(7)	0.038(3)
O(62)	-0.2266(9)	0.4392(6)	0.5870(6)	0.060(2)

(Fortgesetzt)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

Atom-Parameter ^a						
Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i>		
C(63)	−0.194(1)	0.1887(7)	0.4810(7)	0.036(3)		
O(63)	−0.2641(9)	0.1321(6)	0.4916(6)	0.057(2)		
Anisotrope Temperaturfaktoren ^{a,b}						
Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
As(1)	0.0207(6)	0.0191(6)	0.0249(6)	0.0068(5)	0.0003(5)	0.0008(5)
Fe(1)	0.0213(8)	0.0239(9)	0.0226(9)	0.0080(7)	0.0021(7)	0.0009(7)
Fe(2)	0.0227(9)	0.0202(8)	0.0267(9)	0.0086(7)	0.0021(7)	0.0024(7)
Fe(3)	0.0217(9)	0.0227(9)	0.0278(9)	0.0088(7)	0.0035(7)	0.0025(7)
S(1)	0.022(2)	0.022(2)	0.026(2)	0.008(1)	0.000(1)	−0.001(1)
As(2)	0.0262(6)	0.0315(7)	0.0228(6)	0.0107(5)	0.0014(5)	0.0017(5)
Fe(4)	0.0278(9)	0.0300(9)	0.0220(9)	0.0089(7)	0.0023(7)	0.0028(7)
Fe(5)	0.0281(9)	0.0314(9)	0.0280(9)	0.0071(7)	0.0040(7)	−0.0016(7)
Fe(6)	0.0261(9)	0.031(1)	0.0277(9)	0.0111(8)	0.0015(7)	0.0037(7)
S(2)	0.034(2)	0.033(2)	0.032(2)	0.0016(1)	0.004(1)	0.001(1)

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

^b Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} beziehen sich auf: $T = \exp(-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots 2hka^*b^*U_{12} + \dots])$; U_{ij} in 10^4 pm^2 .

TABELLE 3

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) ^{a,b,c} DER VERBINDUNGEN Ic UND IIc

Abstände/Winkel	Ic	IIc
Fe(1)—Fe(2)	266.4(5)	267.9(3)
Fe(1)—Fe(3)	264.6(5)	266.7(3)
Fe(3) . . . Fe(2)	351.1(6)	355.0(3)
Fe(1)—S(1)	224.4(5)	221.7(4)
Fe(2)—S(1)	227.0(6)	227.3(3)
Fe(3)—S(1)	226.0(5)	227.1(3)
Fe(1)—E(1)	225.9(5)	235.9(2)
Fe(2)—E(1)	218.9(5)	227.5(2)
Fe(3)—E(1)	219.9(6)	227.6(2)
S(1) . . . E(1)	271.3(5)	281.6(3)
Fe—C(CO) (Mittelwert)	175.7	175.1
C—O (Mittelwert)	116.9	115.9
E(1)—C(1)	181(2)	192(1)
C(Ph)—C(Ph) (Mittelwert)	139.8	139.7
Fe(2)—Fe(1)—Fe(3)	82.8(1)	83.2(1)
Fe(1)—Fe(2) . . . Fe(3)	48.4(1)	48.3(1)
Fe(1)—Fe(3) . . . Fe(2)	48.8(2)	48.5(1)
Fe(1)—E(1)—C(1)	128.7(5)	125.6(3)
Fe(2)—E(1)—C(1)	126.8(6)	129.3(3)
Fe(3)—E(1)—C(1)	125.4(6)	128.1(3)
S(1)—Fe(1)—E(1)	74.1(2)	75.9(1)
S(1)—Fe(2)—E(1)	75.1(2)	76.5(1)
S(1)—Fe(3)—E(1)	74.9(2)	76.5(1)
Fe—C—O	177(2)—179(2)	175(1)—180(1)
C(CO)—Fe—C(CO)	91.4(8)—98.9(8)	92.3(5)—99.3(5)

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. ^b E = P für Ic; E = As für IIc. ^c Einander entsprechende Abstände und Winkel in den drei kristallographisch unabhängigen Molekülen im Kristall von Ic bzw. den beiden unabhängigen Molekülen für IIc stimmen fast durchwegs jeweils innerhalb von drei Standardabweichungen überein; die Tabelle gibt daher nur die Werte für jeweils das Molekül an, das in Fig. 1 dargestellt ist.

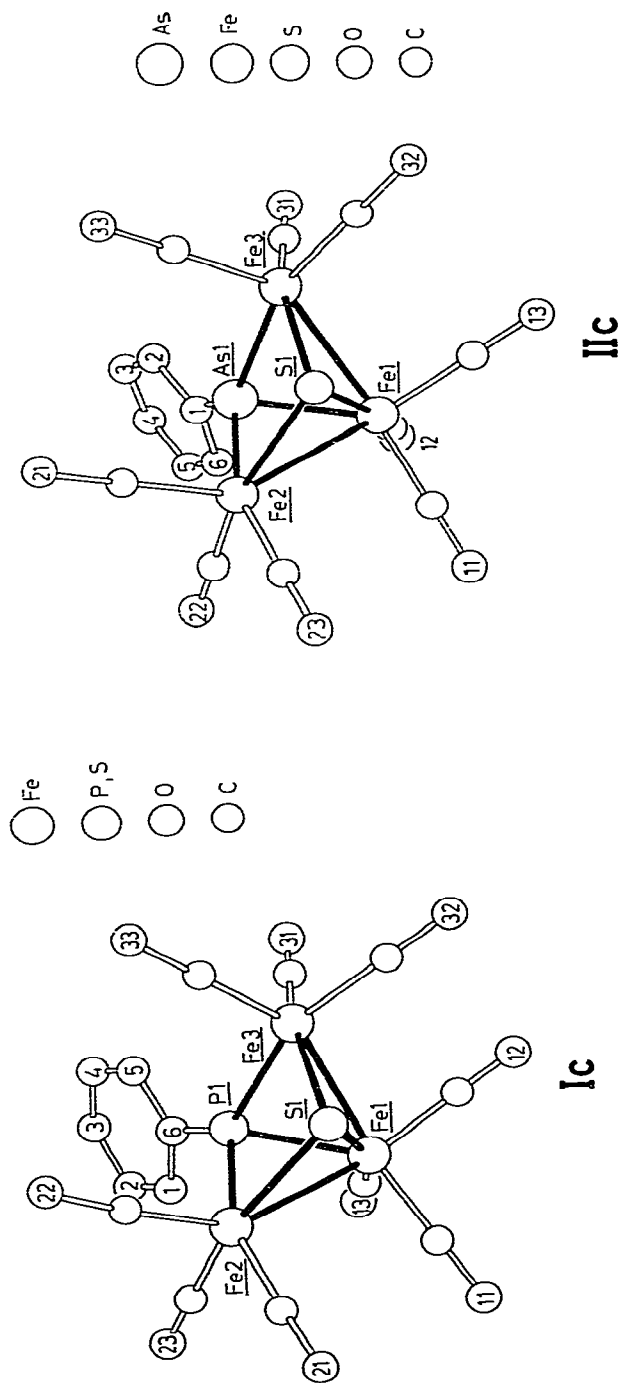


Fig. 1. Ansicht der Strukturen von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-P}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (Ic) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-As}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ (IIc).

entsprechenden Bindungsabstände in $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})_2$ (271 pm [12]). Gemeinsames Charakteristikum der Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$ ist ein kurzer Kontaktabstand zwischen den brückenbildenden Atomen [13]. Auch hier liegen die Abstände $\text{S}\cdots\text{P}$ (271.3(5) pm) in Ic und $\text{S}\cdots\text{As}$ (281.6(3) pm) für Iic sehr nahe beim arithmetischen Mittel aus $\text{S}\cdots\text{S}$ (286 pm [11]) und $\text{P}\cdots\text{P}$ (260 pm [12]) bzw. $\text{As}\cdots\text{As}$ (279 pm [9]) Kontakten.

Mit den Strukturanalysen an Ic und Iic ist der Aufbau der Verbindungen vom Typ I bzw. II gesichert, da die Verbindungen Ia–Ig und Iia–Iic im IR-Spektrum jeweils sehr ähnliche Bandenmuster im $\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungsbereich aufweisen. Alle Verbindungen zeigen sechs $\nu(\text{CO})$ -Banden (Tab. 4). Analog substituierte Phosphorverbindungen I und Arsenverbindungen II zeigen Spektren, die innerhalb von 3 cm^{-1} übereinstimmen; ebenso hat der Austausch phosphorständiger Substituenten R in I einen nur geringen Einfluss auf die Bandenlage, die selbst beim Übergang von $\text{R} = \text{NEt}_2$ (Id) nach $\text{R} = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (Ig) nur um im Mittel 8 cm^{-1} kurzweilig verschoben wird.

Für die Verbindungen I beobachtet man ^{31}P -NMR-Resonanzsignale in dem für μ_3 -Brückenphosphor charakteristischen Bereich. Die Signale liegen zwischen 438.3 ppm für $\text{R} = t\text{-C}_4\text{H}_9$ (Ia) und 354.1 ppm für $\text{R} = p\text{-BrC}_6\text{H}_4$ (Ig). Eine einfache Korrelation der für Ia–Ig beobachteten chemischen Verschiebung mit den elektronischen Eigenschaften der Substituenten R lässt sich nicht erkennen; insgesamt deuten die Daten in Tab. 4 jedoch an, dass elektronenliefernde Substituenten das Signal nach tiefem Feld verschieben. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass die Lage der ^{31}P -NMR-Resonanz in den Clustern I wie in anderen μ_3 -PR-verbrückten Komplexen wesentlich durch die Eigenschaften des Metall–Metall-Bindungssystems und nur in zweiter Linie durch die anderen phosphorständigen Substituenten bestimmt wird.

Die ^1H -NMR-Spektren der Komplexe Ia–Ig und Iia–Iic zeigen jeweils die erwarteten Verschiebungen und Kopplungsmuster (Tab. 4). In den Massenspektren der Cluster I und II findet man übereinstimmend jeweils Signale für das Molekülion sowie für die durch sukzessive Abspaltung von bis zu 9 CO-Gruppen entstehenden Fragmentionen. Die Abspaltung des phosphor- bzw. arsenständigen Restes führt zu Fe_3SE^+ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$). Weitere charakteristische Signale findet man für die Ionen Fe_2SE^+ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) und Fe_2S^+ (Tab. 5).

Hinweise auf den Bildungsweg, auf dem die Cluster I aus dem Anion $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$ und RPCl_2 entstehen, geben folgende Beobachtungen:

1. Der $t\text{-C}_4\text{H}_9$ -Rest des Eduktes findet sich im Produktgemisch als $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ nahezu quantitativ wieder (GC).

2. Der Zusatz von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ zur Reaktionsmischung führt zur Bildung von $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ neben $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (GC).

Die Geschwindigkeit der Bildung von I aus den Edukten wird durch den Zusatz von $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ nicht deutlich beeinflusst (IR). Unter den gleichen Bedingungen entsteht aus $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, RPCl_2 und $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBr}$ weder $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ noch RPClBr oder RPBr_2 (GC, ^{31}P -NMR).

3. Monochlorphosphine R_2PCl reagieren mit $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$ unter Bildung stabiler Derivate $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-PR}_2)(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ [14], in denen eine der Eisen–Eisen-Bindungen geöffnet und von R_2P -Liganden überbrückt ist.

4. IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich, die von der Reaktionsmischung während der Umsetzung aufgenommen werden, zeigen die rasche Bildung eines Zwischen-

TABELLE 4
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN Ia-Ig, IIa-IIc UND III

Verbindung	¹ H-NMR	³¹ P-FT-NMR	IR (ν(CO)-Stretschwingungen) ^a
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -P- <i>i</i> -C ₄ H ₉)	Ia 1.50 (D, 9H, <i>J</i> (PH) 18 Hz) ^b	438.3	2086w, 2055vs, 2032vs, 2014s, 2001m, 1991m
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -P- <i>p</i> -OCH ₃ C ₆ H ₄)	Ib 7.13 (M, 2H), 7.73 (M, 2H) 3.88 (S, 3H) ^b	361.3	2086w, 2055vs, 2034vs, 2015s, 2001m, 1994m
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -PC ₆ H ₅)	Ic 7.68 (M, 5H) ^b	360.0	2087w, 2056vs, 2034vs, 2014s, 2002m, 1995m
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -PN(C ₂ H ₅) ₂)	Id 2.88 (Dq, 4H, <i>J</i> (HH) 6Hz, ^c <i>J</i> (PH) 10 Hz), 0.76 (T, 6H, <i>J</i> (HH) 6 Hz)	406.2	2082w, 2052vs, 2029vs, 2012s, 1992m, 1987m
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -PCH ₃)	Ie 1.60 (D, 3H, <i>J</i> (PH) 14 Hz) ^c	364.4	2088vw, 2057vs, 2036vs, 2016s, 2001m, 1994m
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -PC ₆ H ₁₁)	If 0.75-1.65 (M, 10H) ^c 1.85 (M, 1H)	403.3	2086w, 2055vs, 2033vs, 2014s, 2000m, 1990m
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -P- <i>p</i> -BrC ₆ H ₄)	Ig 7.7 (M, 2H) 7.9 (M, 2H) ^b	354.1	2089w, 2059vs, 2037vs, 2019s, 2004m, 1994m
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -AsC ₆ H ₁₁)	IIa 0.75-1.60 (M, 10 H) ^c 1.80 (M, 1H)		2083w, 2052vs, 2030vs, 2010s, 1998m, 1989sh
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -As- <i>t</i> -C ₄ H ₉)	IIb 1.13 (S, 9H) ^c		2083w, 2052vs, 2031vs, 2010s, 1999m, 1992sh
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -AsC ₆ H ₅)	IIc 7.69 (M, 5H) ^b		2086w, 2055vs, 2035vs, 2014s, 2002m, 1995m
Fe ₃ (CO) ₉ (μ ₃ -S)(μ ₃ -SO)	III		2072vs, 2053vs, 2037s, 2027m, 2019w

^a n-Pentan. ^b Aceton-*d*₆. ^c Benzol-*d*₆.

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter.

TABELLE 5
 MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN Ia-IIg UND Ila-IIc
 m/e (rel. Intensität in %)

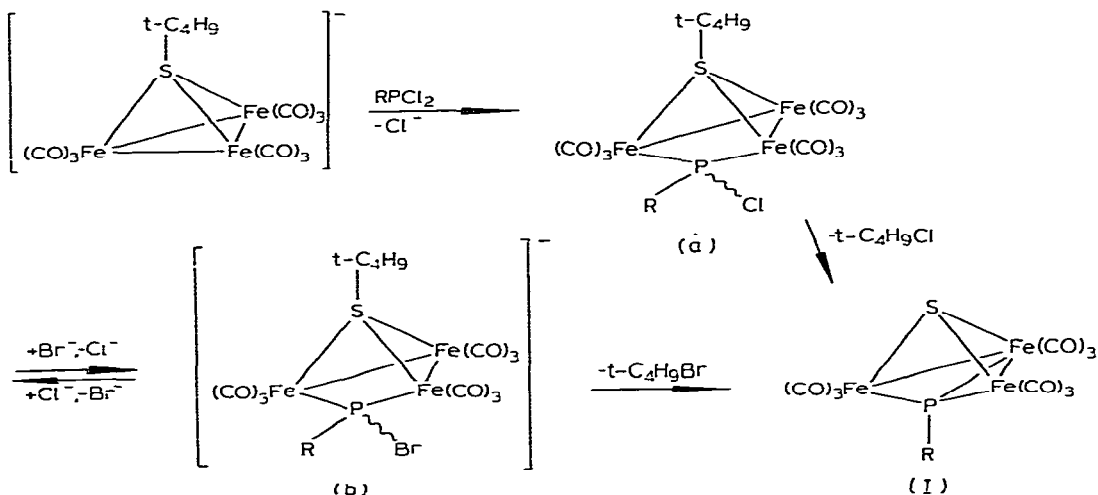
Ion ^a	Ia	Ib	Ic	Id	Ie	If	Ig ^b	Ila	Ilb	Ilc
M ⁺	540(13)	590(3)	560(36)	555(5)	498(7)	565(3)	640(4)	610(9)	584(9)	604(26)
M ⁺ -CO	512(53)	562(40)	532(87)	527(41)	470(66)	538(40)	612(48)	582(73)	558(48)	576(52)
M ⁺ -2CO	484(30)	534(26)	504(80)	499(12)	442(39)	510(37)	584(48)	554(61)	528(26)	548(29)
M ⁺ -3CO	456(28)	506(12)	476(51)	471(28)	414(16)	482(38)	556(30)	526(15)	500(6)	520(12)
M ⁺ -4CO	428(35)	478(18)	448(69)	443(24)	386(23)	454(22)	528(27)	498(46)	472(28)	492(21)
M ⁺ -5CO	400(53)	450(22)	420(85)	415(45)	358(59)	426(38)	500(31)	470(57)	444(44)	464(21)
M ⁺ -6CO	372(60)	422(58)	392(82)	387(55)	330(75)	398(67)	472(67)	442(91)	416(58)	436(52)
M ⁺ -7CO	344(28)	394(40)	364(84)	359(64)	302(25)	370(42)	444(46)	414(98)	388(59)	408(48)
M ⁺ -8CO	316(20)	366(34)	336(84)	331(32)	274(21)	342(25)	416(40)	386(59)	360(36)	380(33)
M ⁺ -9CO	288(40)	338(100)	308(100)	303(100)	246(100)	314(53)	388(100)	358(75)	332(50)	352(100)
Fe ₃ SE ⁺	231(100)	231(16)	231(92)	231(50)	231(29)	231(100)	231(58)	275(100)	275(75)	275(34)
Fe ₃ SE ⁺	175(25)	175(6)	175(51)	175(13)	175(10)	175(17)	175(10)	219(32)	219(32)	219(10)
Fe ₂ SE ⁺	144(13)	144(10)	144(51)	144(11)	144(11)	144(7)	144(8)	144(14)	144(15)	144(6)

^a E = P für Ia-Ig, E = As für Ila-IIc, ^b Massen bezogen auf ⁸¹Br.

produktes an, dessen Absorptionen im Verlauf der Reaktion verschwinden.

Diese Beobachtungen sind mit der Reaktionsfolge wie in Schema 1 gezeigt zu vereinbaren.

SCHEMA 1.



In den ersten Reaktionsschritten sollte danach aus dem Clusteranion und RPhCl_2 der kantengeöffnete Cluster a entstehen. Dieses Zwischenprodukt wird durch die Isolierung analoger Cluster mit R_2P -Brücken nach 3. wahrscheinlich gemacht; ebenso sprechen die IR-Spektren der Reaktionslösung nach 4. für das Auftreten dieses Intermediats. Trotz wiederholter Versuche gelang bisher die Isolierung von a nicht.

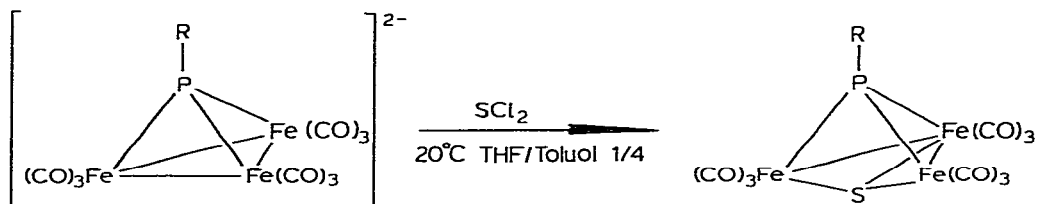
Die intramolekulare Abspaltung von $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ aus a sollte dann zu I führen.

Die Bildung von $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Br}$ beim Zusatz von Bromid-Ionen zur Reaktionslösung ist am einfachsten über ein Gleichgewicht $a \rightleftharpoons b$ zu deuten, da nach 2. ein Chlor-Brom-Austausch im freien Halogenphosphin unter den angewendeten Reaktionsbedingungen ausscheidet. Das vorgeschlagene Reaktionsschema wird weiter dadurch wahrscheinlich gemacht, dass während der ganzen Reaktionsphase gut aufgelöste NMR-Spektren erhalten werden können, so dass freie Radikale zumindest nicht in höherer Konzentration vorliegen dürften. In der gaschromatographischen Produktanalyse findet man ausserdem keine C_4 -Alkene oder -Alkane, die man dann erhalten sollte, wenn während der Reaktion freie $\text{t-C}_4\text{H}_9$ -Ionen oder -Radikale gebildet würden.

Die angeführten Beobachtungen lassen das angegebene Reaktionsschema als plausible Reaktionshypothese erscheinen, mit der sich zwanglos auch die Bildung der Verbindungen II erklären lässt.

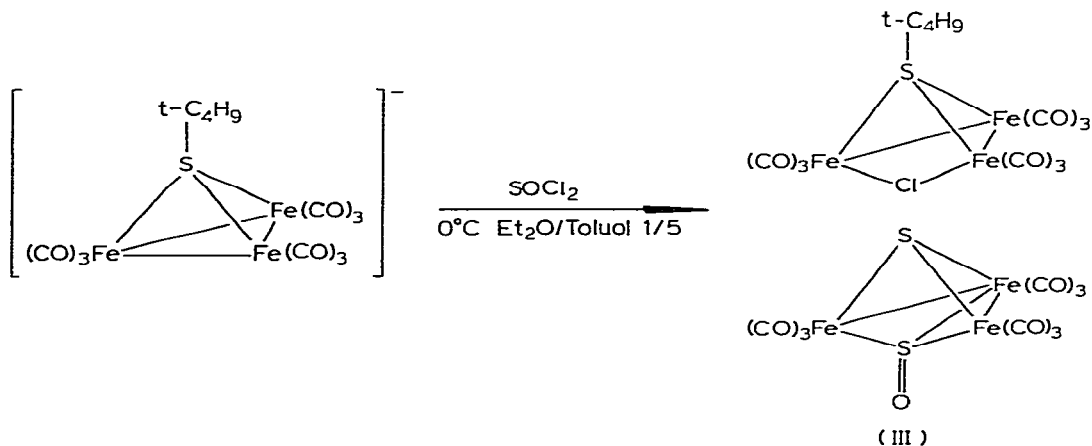
Einen anderen Zugang zu den Clustern I bietet die Umsetzung von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})]^{2-}$, das aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-PR})$ [15] durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium [3] leicht zugänglich ist, mit SCl_2 .

Die auf beiden Wegen unabhängig hergestellten Verbindungen Ic und If stimmen in allen Daten überein. Die Ausbeuten sind bei diesem Verfahren allerdings etwas kleiner (35–46%). Bei der Umsetzung des Clusteranions $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9-$



$(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$ mit höheroxidierten Phosphor- oder Schwefel-Halogenverbindungen, die als Halogenierungsreagenzien reaktiv sind, bilden sich hauptsächlich die halogenverbrückten Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Hal})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ [4]. Demgegenüber reagiert SCl_2 mit $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$ glatt zu $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$. Präparatives Interesse kommt dieser Reaktion jedoch nicht zu, da dieser bereits von Hieber beschriebene Cluster [5] auf anderem Wege einfacher zugänglich ist [16]. Zum Beispiel führt auch die Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit Ph_3CSH in 57% Ausbeute zu dieser Verbindung (siehe experimenteller Teil).

Interessanter erscheint demgegenüber die Beobachtung, dass aus dem Anion $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$ bei schonender Reaktionsführung mit SOCl_2 neben dem halogenverbrückten Cluster [4] entsprechend der Gleichung der $\mu_3\text{-SO}$ -verbrückte Cluster III in 25%iger Ausbeute erhalten wird (spektroskopische Daten siehe Tab. 4).



Formal entspricht die Bildung von III der Reaktion des Anions mit RPCl_2 bzw. RAsCl_2 zu den Clustern I bzw. II. Die Verbindung III wurde vor kurzem aus einem Reaktionsgemisch von $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2$ und Na_2SO_3 als eines der Produkte erhalten und als der erste Cluster mit einem als μ_3 -Liganden gebundenen Schwefelmonoxid charakterisiert [10]. Die aus $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$ und SOCl_2 gezielt darstellbare Verbindung III entspricht in allen Eigenschaften dem beschriebenen [10] Schwefelmonoxid-Komplex.

Die hier vorgestellten Reaktionen zeigen, dass die vergleichsweise selektive Reaktivität und hohe Gerüststabilität dreikerniger μ_3 -verbrückter Cluster einen systematischen Zugang zu sonst nur schwer gezielt zugänglichen Verbindungen erlaubt.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (70–230 mesh) wurde am Hochvakuum (10^{-2} mbar) von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die zu den Synthesen verwendeten Phosphine und Arsine sind entweder im Handel erhältlich oder wurden frisch dargestellt [17]. Die Darstellung des Clustersalzes $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)] [\text{H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]$ folgte der Vorschrift l.c. [4]. Die IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich wurden in CaF_2 -Küvetten in n-Pentan als Lösungsmittelspektren an einem Zeiss IR-Gerät Typ IMR 40 aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Varian MAT 112 Massenspektrometer. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden an einem 80 MHz-Spektrometer Typ WP 80 CW aufgenommen (Standard: intern durch Lösungsmittel; Aceton 2.05 ppm, Benzol 7.27 ppm rel. TMS). Die $^{31}\text{P-FT-NMR}$ -Spektren wurden in Toluol bei 273 K an einem Bruker Multikernspektrometer Typ WP 80 FT, 32.38 MHz, gemessen (Standard: $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ mit $\delta(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)$ 139 ppm rel. H_3PO_4). Bei $^1\text{H-NMR}$ - und $^{31}\text{P-NMR}$ -Daten sind sämtliche angegebenen Werte der chemischen Verschiebung δ -Werte in ppm (positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld). Gaschromatographische Nachweise wurden an einem Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard 5830 A/18850 A durchgeführt (verwendete Säule: 6 FT 10% UCC W 982 Chromosorb W AW DMCS). Die CHN-Elementaranalysen wurden an einem CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba durchgeführt. Eisen und Phosphor wurden nach klassisch colorimetrischen Methoden bestimmt, die Arsenanalysen erfolgten potentiometrisch nach Abtrennung des Arsens als AsCl_3 .

Darstellung der Verbindungen Ia–Ig und IIa–IIc

300 mg (0.51 mmol) $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)] [\text{H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]$ [4] werden in 10 ml Diethylether gelöst und mit 50 ml Toluol versetzt. Nach Zugabe von 0.6 mmol des entsprechenden Dichlorphosphins bzw. Dichlorarsins (genaue Mengenangaben siehe Tab. 6) lässt man 3 h bei Raumtemperatur rühren, wobei die Farbe der Lösung sich von weinrot nach orange ändert und eine leichte Trübung durch ausgefallenes $[\text{H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]\text{Cl}$ auftritt. Nach Zugabe von 5 g Kieselgel trocknet man am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit. Bei -20°C wird über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (60 × 3 cm) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol (genaue Zusammensetzung des Laufmittels siehe Tab. 6) erhält man eine breite orange Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus n-Pentan das Produkt in Form roter Kristalle erhalten wird. Analysendaten, Schmelzpunkte und Molmassen sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Weitere Darstellungsmöglichkeit für die Verbindungen Ic und If

268 mg (0.5 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-P-C}_6\text{H}_{11})$ [15] bzw. 265 mg (0.5 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2(\mu_3\text{-P-C}_6\text{H}_5)$ [15] werden in 50 ml Tetrahydrofuran bei -78°C mit 1 mmol n-Butyllithium 30 Min gerührt, wobei sich $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})]\text{Li}_2$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ bzw. C_6H_5) bildet [3]. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird am Hochvakuum das Lösungsmittel abgezogen und mit n-Pentan gewaschen. In 50 ml THF/Toluol 1/4 wird der Rückstand anschliessend gelöst, mit 0.03 ml (0.5 mmol) SCL_2 versetzt und 3 h gerührt. Nach Abziehen des

TABELLE 6
DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN Ia-Ig UND IIa-IIc

Produkt	Dichlorverbindung	Laufmittel n-Pentan/ Toluol	Ausbeute (mg (%))	Schmelz- punkt (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))			
						C	H	Fe	P/As
Ia	95 mg (t-C ₄ H ₉)PCl ₂	10/1	217(79)	164	C ₁₃ H ₉ Fe ₃ O ₉ PS (539,79)	28,98 (28,93)	1,62 (1,68)	30,46 (31,04)	5,26 (5,74)
Ib	125 mg (p-CH ₃ OC ₆ H ₄)PCl ₂	3/2	162(54)	104	C ₁₆ H ₇ Fe ₃ O ₁₀ PS (589,80)	32,84 (32,58)	1,17 (1,20)	28,32 (28,41)	4,95 (5,25)
Ic	107 mg C ₆ H ₅ PCl ₂	10/1	174(61)	94	C ₁₅ H ₅ Fe ₃ O ₉ PS (559,78)	32,13 (32,19)	0,80 (0,90)	30,00 (29,93)	5,43 (5,53)
Id	104 mg (C ₂ H ₅) ₂ NPCl ₂	10/1	120(42)	95	C ₁₃ H ₁₀ Fe ₃ NO ₉ PS (654,80)	28,26 (28,14)	1,70 (1,82)	29,91 (29,61)	5,40 (5,58)
Ie	70 mg H ₃ CPCl ₂	10/1	190(75)	119	C ₁₀ H ₃ Fe ₃ O ₉ PS (479,71)	24,39 (24,13)	0,55 (0,61)	29,91 (29,61)	6,11 (6,22)
If	111 mg C ₆ H ₁₁ PCl ₂	10/1	216(75)	97	C ₁₅ H ₁₁ Fe ₃ O ₉ PS (565,82)	31,58 (31,84)	1,83 (1,96)	29,91 (29,61)	5,31 (5,47)
Ig	155 mg (p-BrC ₆ H ₄)PCl ₂	5/1	210(64)	106	C ₁₅ H ₄ BrFe ₃ O ₉ PS (638,68)	28,67 (28,21)	0,55 (0,63)	27,27 (27,48)	4,80 (4,85)
IIa	137 mg C ₆ H ₁₁ AsCl ₂	10/1	209(67)	77	C ₁₅ H ₁₁ AsFe ₃ O ₉ S (609,77)	29,69 (29,55)	1,67 (1,82)	27,27 (27,48)	12,40 (12,29)
IIb	122 mg (t-C ₄ H ₉)AsCl ₂	10/1	180(60)	148	C ₁₃ H ₉ AsFe ₃ O ₉ S (583,73)	26,41 (26,75)	1,42 (1,55)	27,60 (27,75)	13,00 (12,83)
IIc	134 mg C ₆ H ₅ AsCl ₂	10/1	210(68)	78	C ₁₅ H ₅ AsFe ₃ O ₉ S (603,72)	29,88 (29,84)	0,77 (0,83)	27,60 (27,75)	12,50 (12,41)

Lösungsmittels wird der Rückstand mit 50 ml Toluol extrahiert. Der Extrakt wird mit 5 g Kieselgel versetzt und am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bereits oben beschrieben. Ausbeuten: $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-P-C}_6\text{H}_5)$ (Ic) 100 mg (35%); $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-P-C}_6\text{H}_{11})$ (If) 130 mg (46%).

Darstellung der Verbindung III

300 mg (0.51 mmol) $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)][\text{H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]$ [4] werden in 10 ml Diethylether gelöst und mit 50 ml Toluol versetzt. Nach Zugabe von 0.05 ml (0.7 mmol) SOCl_2 lässt man 3 h bei 0°C rühren, versetzt anschliessend mit 5 g Kieselgel und trocknet am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit. Bei -20°C wird über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (60 × 3 cm) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol 3/1 erhält man zunächst eine breite orangebraune Zone, welche das Hauptprodukt $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ [4] enthält. Mit Toluol/Diethylether 10/1 erhält man eine schmale orangerote Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus n-Pentan/Toluol die Verbindung III in Form dunkelroter Kristalle erhalten wird. Ausbeute 65 mg (25%), Zers. P. 120°C .

MS [*m/e* (rel. Int. in %)] : M^+ 500(7); $M^+ - \text{O}$ 484(3); $M^+ - \text{CO}$ 472(34); $M^+ - \text{O}, - \text{CO}$ 456(31); $M^+ - 2 \text{ CO}$ 444(19); $M^+ - \text{O}, - 2 \text{ CO}$ 428(30); $M^+ - 3 \text{ CO}$ 416(5); $M^+ - \text{O}, - 3 \text{ CO}$ 400(15); $M^+ - 4 \text{ CO}$ 388(6); $M^+ - \text{O}, - 4 \text{ CO}$ 382(22); $M^+ - 5 \text{ CO}$ 360(19); $M^+ - \text{O}, - 5 \text{ CO}$ 344(30); $M^+ - 6 \text{ CO}$ 332(16); $M^+ - \text{O}, - 6 \text{ CO}$ 316(62); $M^+ - 7 \text{ CO}$ 304(50); $M^+ - \text{O}, - 7 \text{ CO}$ 288(49); $M^+ - 8 \text{ CO}$ 276(50); $M^+ - \text{O}, - 8 \text{ CO}$ 260(36); $M^+ - 9 \text{ CO}$ 248(84); Fe_3S_2^+ 232(100); Fe_3S^+ 200(30); Fe_2S_2^+ 176(70); Fe_2S^+ 144(32); Fe_2^+ 112(12). Gef.: C, 22.00; H, 0.31; Fe, 33.30; $\text{C}_9\text{Fe}_3\text{O}_{10}\text{S}_2$ (499.76) ber.: C, 21.63; H, —; Fe, 33.52%.

Darstellung der Verbindung $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$

2 g $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (4 mmol) [18] und 2.2 g Ph_3CSH (8 mmol) [19] werden in 150 ml Toluol 4 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen der weinroten Lösung wird über Kieselgel abfiltriert, das Filtrat mit 10 g Kieselgel versetzt und am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei -20°C wird über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (40 × 3 cm) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol 4/1 erhält man eine breite weinrote Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus n-Pentan/Toluol $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})_2$ in Form schwarzer Kristalle erhalten wird. Ausbeute 1.1 g (57%), Schmp. 114°C .

IR-Spektrum ($\nu(\text{CO})$ -Bereich, cm^{-1}): 2064(vs), 2046(vs), 2025(vs), 2019(sh), 2008(m), 1987(w) (vgl. l.c. [5]).

MS [*m/e* (rel. Int. in %)] (vgl. l.c. [20]): M^+ 484(9); $M^+ - n \text{ CO}$ ($n = 1-9$) 456(21), 428(30), 400(18), 372(25), 344(23), 316(75), 288(85), 260(75), 232(100); Fe_2S_2^+ 176(80); Fe_2S^+ 144(65).

Gef.: C, 22.75. $\text{C}_9\text{Fe}_3\text{O}_9\text{S}_2$ (483.76) ber.: C, 22.35%.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M, für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Chem. J. Schnei-

der danken wir für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn Dipl.-Chem. B. Pritzlaff für die Unterstützung bei der Aufnahme der ^{31}P -NMR-Spektren und Frau R. Naserke für die Durchführung der Mikroanalysen.

Literatur

- 1 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 1286.
- 2 J.A. de Beer und R.J. Haines, *J. Organometal. Chem.*, **24** (1970) 757.
- 3 J. Schneider, persönliche Mitteilung.
- 4 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organometal. Chem.*, **232** (1982) 47.
- 5 W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **296** (1958) 91.
- 6 L.F. Dahl und P.W. Sutton, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 1067.
- 7 R.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 570.
- 8 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, **11** (1972) 1609. J.-P. Lampin und F. Mathy, *Compt. Rend. Acad. Sc. Paris Ser. C*, **282** (1976) 979. G. Mohr, Dissertation TU München, 1978.
- 9 G. Huttner, G. Mohr, A. Frank und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, **118** (1976) C73. M. Jacob und E. Weiss, *ibid.*, **131** (1977) 263.
- 10 L. Markó, B. Markó—Monostory, Th. Madach und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 225; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19** (1980) 226.
- 11 Ch.H. Wei und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **4** (1965) 493.
- 12 J.R. Huntsman und L.F. Dahl, zitiert in M. Jacob und E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **131** (1977) 263.
- 13 R.C. Ryan und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 6904.
- 14 A. Winter und G. Huttner, unveröffentlicht.
- 15 G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, *J. Organometal. Chem.*, **191** (1980) 161.
- 16 R. Havlin und G.R. Knox, *J. Organometal. Chem.*, **4** (1965) 247.
- 17 $(t\text{-C}_4\text{H}_9)\text{AsCl}_2$: A. Tzschach und W. Deylig, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **336** (1965) 36. $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{AsCl}_2$: A. Tzschach und V. Kiesel, *J. Prakt. Chem.*, **313** (1971) 259. Et_2NPCl_2 : K. Issleib und W. Seidel, *Chem. Ber.*, **92** (1959) 2681. $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, *p*- $\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{PCl}_2$ und $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{PCl}_2$: Th. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta*, **36** (1953) 1314.
- 18 R.B. King, *Organometallic Syntheses Vol. 1, Transition Metal Compounds*, Academic Press, New York, 1965, S. 95.
- 19 M.P. Balfe, J. Kenyon und C.E. Searle, *J. Chem. Soc.*, (1950) 3309.
- 20 S.R. Smith, R.A. Krause und G.O. Dudek, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29** (1967) 1533.