

JOM 23165

Photochemisch induzierte Addition von Alkinen und Phosphaalkinen an die Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$; $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$)

W. Imhof und G. Huttner

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)

(Eingegangen den 20. August 1992)

Abstract

The square-pyramidal clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ (**1**) ($\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$; $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) react on photochemical activation with alkynes to give the compounds $\text{Fe}_3(\text{CO})_9[(\text{R})\text{P}-\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R}'')-\text{X}]$ (**2**). The clusters **2** contain the alkyne in a position bridging the main group centres of **1**. With terminal alkynes **1** reacts selectively in such a way that in the products **2** the CH group of the alkyne is bonded to the PR fragment. Treatment of $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^i\text{Pr})(\mu_3\text{-Se})$ (**1a**) with phenylacetylene as the terminal alkyne yields $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[({}^i\text{Pr})\text{P}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Ph})-\text{Se}]$ (**3**) as an additional product. **3** has one $\text{Fe}(\text{CO})_3$ group less than **2a**.

The analogous reaction of the cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$ (**1b**) with the phosphalkyne ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ does not lead to a product which, in the place of the alkyne in **2**, would contain its heteroanalogon ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$. The cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_7\text{Se}(\text{P}^t\text{Bu})({}^t\text{BuC}\equiv\text{P})_3$ (**4**) is formed instead, in which the constituents of **1b** incorporate an unconventional trimer of ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$. Reaction of $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Se}(\text{P}^t\text{Bu})({}^t\text{BuC}\equiv\text{CH})$ (**2c**) with ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ leads to the cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_7\text{Se}(\text{P}^t\text{Bu})({}^t\text{BuC}=\text{CH})(\mu_3\text{-P}-\text{C}(\text{C}=\text{O})({}^t\text{Bu}))$ (**5**), in which a ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ entity is transformed into a bridging $\mu_3\text{-P}-\text{C}(\text{C}=\text{O})({}^t\text{Bu})$ group.

These conclusions are supported by spectroscopic, analytical and electrochemical data as well as by X-ray analyses.

Zusammenfassung

Die quadratisch-pyramidalen Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ (**1**) ($\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$; $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) bilden mit Alkinen bei photochemischer Aktivierung die Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9[(\text{R})\text{P}-\text{C}(\text{R}')=\text{C}(\text{R}'')-\text{X}]$ (**2**). Die Cluster **2** enthalten das Alkin in einer die Hauptgruppenzentren von **1** überbrückenden Position. Mit terminalen Alkinen reagiert **1** selektiv so, daß in den Produkten **2** die CH-Gruppe des Alkins an das PR-Fragment gebunden ist. Bei der Reaktion von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^i\text{Pr})(\mu_3\text{-Se})$ (**1a**) mit Phenylacetylen als terminalem Alkin wird zusätzlich die Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[({}^i\text{Pr})\text{P}-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Ph})-\text{Se}]$ (**3**) isoliert. **3** enthält eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe weniger als **2a**.

Die analoge Umsetzung des Clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$ (**1b**) mit dem Phosphaalkin ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ führt nicht zu Verbindungen, die an der Stelle des Alkins in **2** dessen Heteroanalogon ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ enthielten. Statt dessen bildet sich der Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_7\text{Se}(\text{P}^t\text{Bu})({}^t\text{BuC}\equiv\text{P})_3$ (**4**), in dem die Bausteine von **1b** ein ungewöhnliches Trimeres von ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ aufgenommen haben. Die Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Se}(\text{P}^t\text{Bu})({}^t\text{BuC}=\text{CH})$ (**2c**) mit ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ ergibt den Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_7\text{Se}(\text{P}^t\text{Bu})({}^t\text{BuC}=\text{CH})(\mu_3\text{-P}-\text{C}(\text{C}=\text{O})({}^t\text{Bu}))$ (**5**), in dem eine ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ -Einheit in eine verbrückende $\mu_3\text{-P}-\text{C}(\text{C}=\text{O})({}^t\text{Bu})$ -Gruppe umgewandelt ist.

Die beschriebenen Resultate werden durch spektroskopische, analytische und elektrochemische Daten sowie durch Einkristallstrukturanalysen belegt.

1. Einleitung

1.1. Addition von Alkinen an **1**

Die Reaktivität der Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})$ (**1**) ($\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$; $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) gegenüber Alkinen konnte hier erstmals untersucht werden, nachdem diese

Verbindungen kürzlich zugänglich gemacht worden waren [1]. Sie erschien vor dem Hintergrund der relativ detaillierten Kenntnisse über die Addition von Alkinen an zweifach symmetrisch verbrückte, strukturell und elektronisch zu **1** analoge Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Y})_2$ ($\text{Y} = \text{PR}, \text{AsR}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) interessant: Die dreikernigen zweifach μ_3 -verbrückten Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})_2$ addieren unter photochemischer oder thermischer Aktivierung Alkine an ihre Brückenelemente zu den Ad-

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.

dukten $Fe_3(CO)_9[(R)P-C(R')=C(R'')-P(R)]$ [2–4]. Wird ein großer Alkinüberschuß eingesetzt, so beobachtet man den Einbau eines zweiten Alkinmoleküls unter Eliminierung von CO [2,3]. Die so entstehende Verbindungsklasse konnte aber nur im Fall der zweifach $PNet_2$ -verbrückten Eduktcluster strukturell charakterisiert werden [3]. Diese Befunde lassen sich auch auf die isoelektronischen Cluster $Fe_3(CO)_9(\mu_3-AsR)_2$ übertragen [2]. Die primär gebildeten Addukte $Fe_3(CO)_9[(R)P-C(R')=C(R'')-P(R)]$ eliminieren bei thermischer Aktivierung eine $Fe(CO)_3$ -Gruppe und ergeben so Verbindungen, die als Fe_2P_2 -Butterflystrukturen beschrieben werden können, deren Hauptgruppenelementzentren weiterhin durch das Alkin überbrückt werden [2]. Verbindungen dieser Art wurden auf anderem Wege schon früher erhalten [5]. Die Cluster $Fe_3(CO)_9(\mu_3-X)_2$, in denen die RP-Bausteine durch Chalkogenzentren ($X = S, Se, Te$) ersetzt sind, geben unter vergleichbaren Bedingungen keine entsprechenden Additionsreaktionen, sondern führen für $X = Se, Te$ bei thermischer Aktivierung sofort zu den oben erwähnten Butterfly-Verbindungen [4], die für $X = S$ auch auf anderem Wege erhältlich sind [6], während die Umsetzung von $Fe_3(CO)_9(\mu_3-S)_2$ mit Alkinen kein isolierbares Additionsprodukt ergibt [4].

An $Fe_3(CO)_9(\mu_3-PR)(\mu_3-X)$ (**1**) sollte nun geprüft werden, wie das Vorhandensein zweier verschiedener Brückenbausteine (μ_3-PR und μ_3-X) die Reaktivität gegenüber Alkinen beeinflusst.

1.2. Addition des Phosphaalkins 'BuCP an **1**

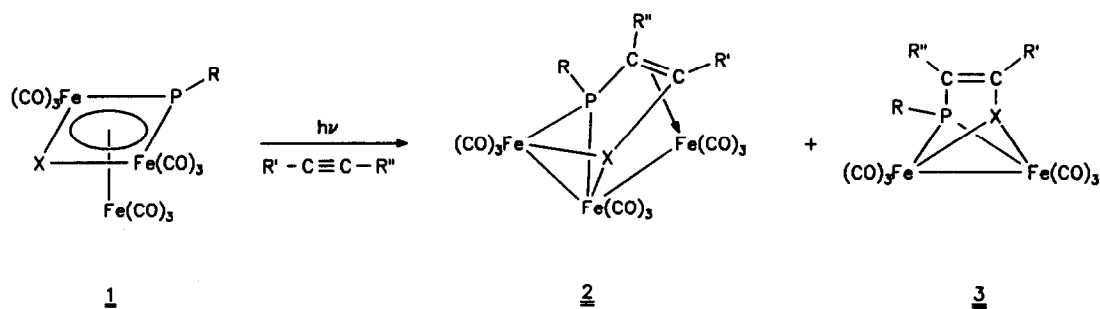
Da Alkine und Phosphaalkine häufig ähnliches Reaktionsverhalten aufweisen [7], erschien es angezeigt, das Reaktionsverhalten von **1** auch gegenüber Phosphaalkinen zu untersuchen.

Die vielfältige Reaktivität von Phosphaalkinen gegenüber metallorganischen Substraten ist an zahlreichen Beispielen belegt [7]. Bereits Verbindungen, in denen nur ein Phosphaalkin an ein metallorganisches Fragment gebunden ist, zeigen ein breites Spektrum von Bindungsformen [8–10]. Zusätzlich wird das Koordinationsverhalten durch die Bildung meist cyclischer Phosphaalkin-Oligomere kompliziert, die in verschiedener Weise als Liganden auftreten [11]. Die Vielfalt des Komplexierungsverhaltens von Phosphaalkinen spiegelt die für Alkine seit langem bekannte Fülle von Koordinationsmöglichkeiten wieder [12]. Die Untersuchung der Reaktivität von **1** gegenüber Phosphaalkinen erschien daher auch im Vergleich mit den Experimenten zur Reaktionsweise von **1** gegenüber Alkinen lohnend.

2. Synthese und Spektroskopie von 2–5

2.1. Darstellung von 2 und 3

Verbindungen vom Typ **1** addieren bei photochemischer Aktivierung Alkine zu den Clustern **2** und **3** (Schema 1). Die Abspaltung einer $Fe(CO)_3$ -Gruppe aus Verbindungen des Typs **2** unter Bildung von Clu-



	R	X
<u>1a</u>	^t Pr	Se
<u>1b</u>	^t Bu	Se
<u>1c</u>	^t Bu	Te

	R	X	R'	R''
<u>2a</u>	^t Pr	Se	Ph	H
<u>2b</u>	^t Pr	Se	^t Bu	H
<u>2c</u>	^t Bu	Se	^t Bu	H
<u>2d</u>	^t Bu	Se	CO ₂ Me	CO ₂ Me
<u>2e</u>	^t Bu	Te	^t Bu	H
<u>3</u>	^t Pr	Se	Ph	H

Schema 1. Darstellung der Verbindungen **2a–e** und **3**.

stern, die 3 entsprechenden, erfolgt bei den hier beschriebenen Verbindungen offenbar sehr viel schwerer als bei zweifach $\mu_3\text{-PR}$ -verbrückten Clustern; der einzige Komplex vom Typ 3 entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese von 2a. Die Cluster 2 sind rote kristalline Festkörper, die sich bereits in unpolaren Lösungsmitteln (Petrolether) lösen. Sie sind dabei jedoch schlechter löslich als die ebenso roten Ausgangsverbindungen 1 und als die orangefarbene Verbindung 3.

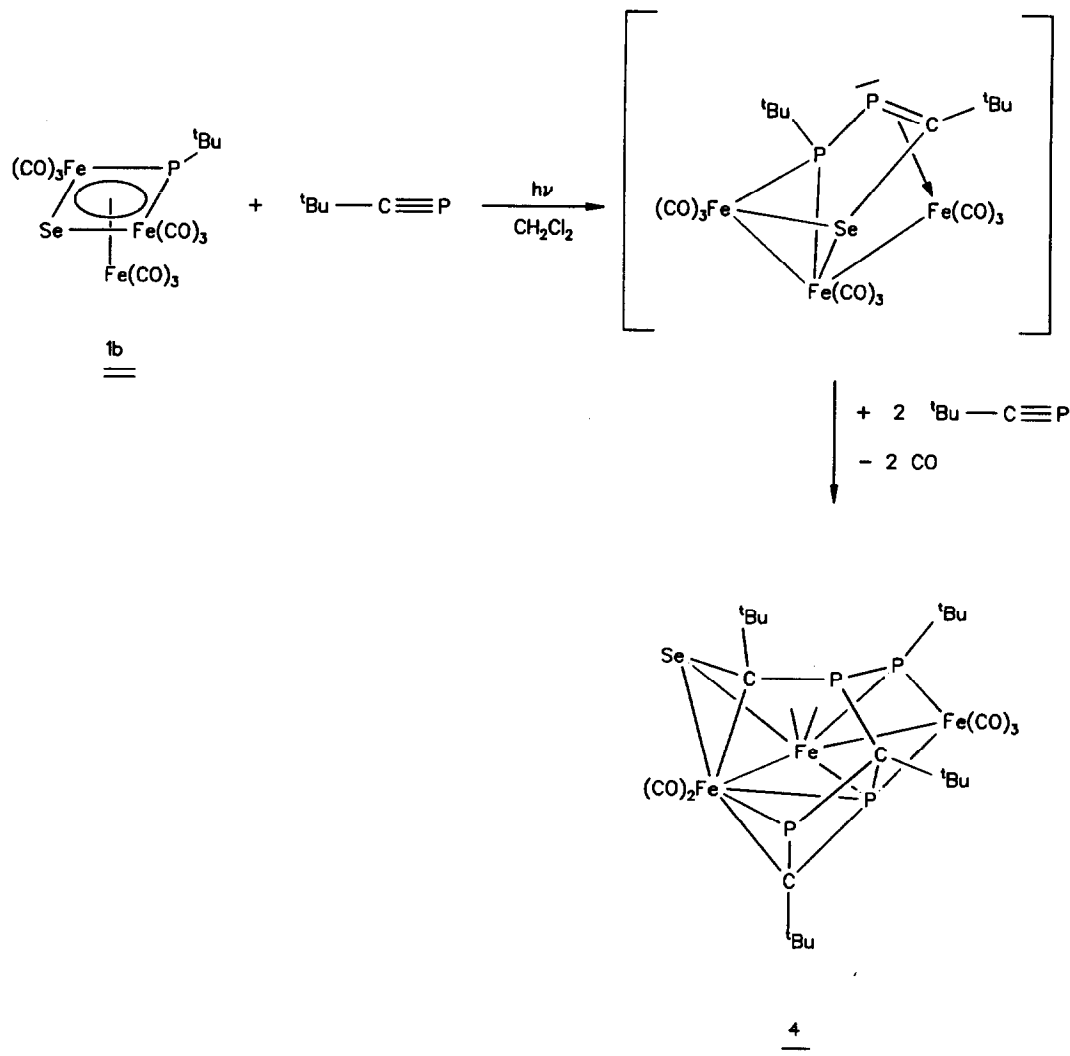
2.2. Darstellung von 4 und 5

Die Versuche zur Umsetzung von ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ mit 1 wurden mit 1b als Ausgangscluster durchgeführt. 1b reagiert bei photochemischer Aktivierung mit ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ unter Bildung von 4 (Schema 2). Die in Schema 2 angegebene Konnektivität von 4 ergibt sich aus der

Strukturanalyse (s.u.). Es erscheint plausibel, als Zwischenstufe für die Bildung von 4 ein Intermediat anzunehmen (Schema 2), in dem die Heteroalkin-Einheit die Hauptgruppenbrücken-Bausteine von 1b in ganz ähnlicher Weise überbrückt, wie dies für die Alkinbrücken in 2 gezeigt wird. In den Cluster 4 sind zwei weitere Phosphaalkine integriert, die einen viergliedrigen P_2C_2 -Ring bilden, der sowohl an die drei Eisenzentren, als auch an den Phosphor der verbrückenden ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ -Einheit gebunden ist (Schema 2).

Das in Schema 2 aufgeführte Intermediat, das als Heteroanalogon zu den Verbindungen 2 (vgl. Schema 1) gesehen wird, legt den Versuch der Umsetzung von 2c mit ${}^t\text{BuC}\equiv\text{P}$ nahe. In kleiner Ausbeute entsteht hierbei der Cluster 5 (Schema 3).

Eine direkte Verknüpfung zwischen dem Alkin-Baustein und dem in den Cluster integrierten Phos-



Schema 2. Darstellung der Verbindung 4 (| steht für eine Carbonylgruppe, d.h. >Fe steht für $\text{Fe}(\text{O})_2$).

phaalkin wird nicht beobachtet [11d,13]. Statt dessen ist nur das Phosphorzentrum dieses Bausteins Bestandteil des Clustergerüsts, während der Alkin-

Kohlenstoff des ${}^tBuC\equiv P$ -Fragmentes eine CO-Gruppe unter Bildung einer nicht komplexierten Keten-Einheit aufgenommen hat (Schema 3).

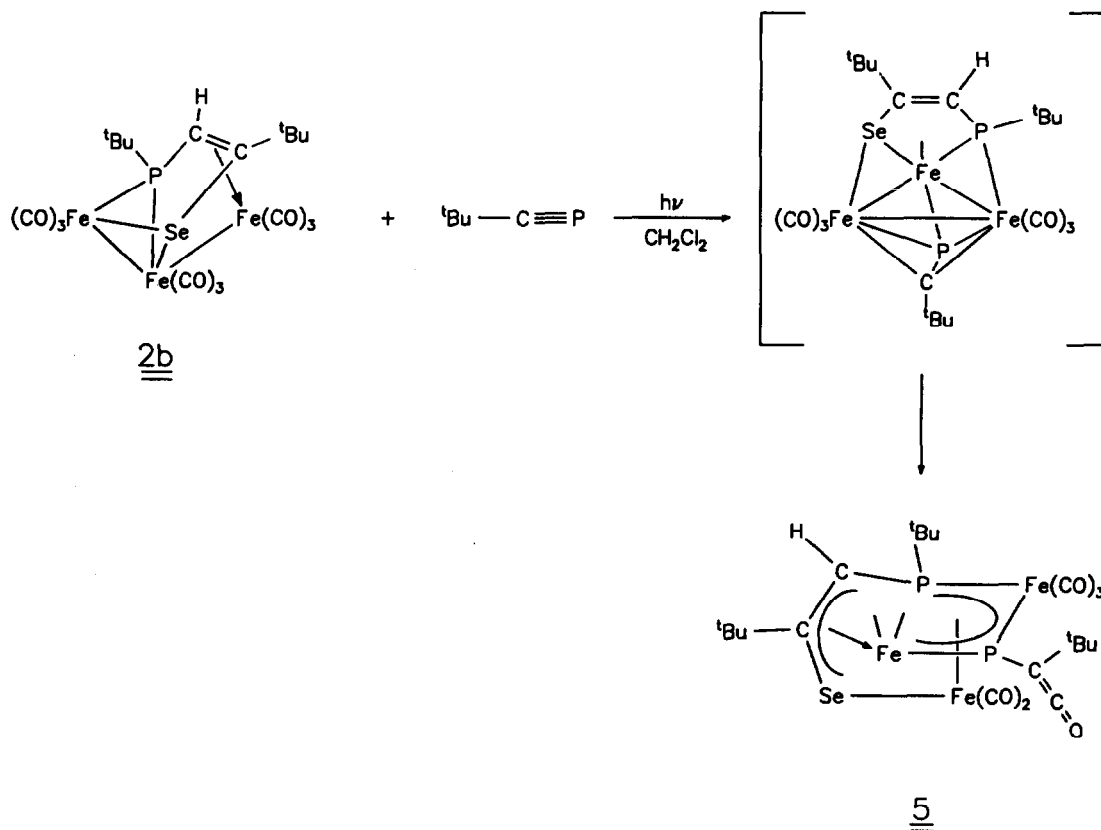
TABELLE 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen 2a–e, 3, 4 und 5

Verb.	IR ^a	¹ H-NMR ^b	³¹ P(¹ H)-NMR ^b	¹³ C(¹ H)-NMR ^b
2a	2069m, 2039vs, 2016s, 2001s 1985sh, 1962w	1.70(dd, 3H) ³ J(HH) = 7 Hz ³ J(PH) = 20 Hz 1.96(dd, 3H) ³ J(HH) = 7 Hz ³ J(PH) = 17 Hz 3.12–3.29(m, 1H) 3.93(d, 1H) ² J(PH) = 15 Hz 7.20–7.46(m, 5H)	133.3(s)	21.5(s) 23.8(s) 30.3(d), ¹ J(PC) = 31 Hz 33.0(d), ² J(PC) = 16 Hz 53.1(d), ¹ J(PC) = 22 Hz 127.4(s) 127.7(s) 128.8(s) 141.7(d), ³ J(PC) = 13 Hz 211.0(s)
2b	2067m, 2035vs 2013s, 1997s, 1978w, 1970m 1958m	1.14(s, 9H) 1.75(dd, 3H) ³ J(HH) = 7 Hz ³ J(PH) = 20 Hz 1.94(dd, 3H) ³ J(HH) = 7 Hz ³ J(PH) = 17 Hz 3.09–3.18 (m, 1H) 3.58(d, 1H) ² J(PH) = 17 Hz	122.3(s)	22.2(s) 24.2(s) 30.9(d), ¹ J(PC) = 36 Hz 31.3(s) 34.1(d), ³ J(PC) = 16 Hz 38.1(d), ² J(PC) = 8 Hz 73.0(d), ¹ J(PC) = 15 Hz 212.0(s) 213.0(s)
2c	2066m, 2034vs, 2011s, 1997s, 1979w, 1968w, 1955w	1.14(s, 9H) 1.77(d, 9H) ³ J(PH) = 17 Hz 3.49(d, 1H) ² J(PH) = 15 Hz	142.5(s)	31.4(s) 31.9(s) 34.5(d), ¹ J(PC) = 26 Hz 38.0(d), ³ J(PC) = 7 Hz 41.0(d), ² J(PC) = 9 Hz 72.9(d), ¹ J(PC) = 14 Hz 213.1(s)
2d	2077w, 2051vs, 2030vs, 2005vs, 1998m, 1974w, 1944w	1.66(d, 9H) ³ J(PH) = 18 Hz 3.76(s, 6H)	167.3(s)	14.2(d), ¹ J(PC) = 14 Hz 22.5(d), ¹ J(PC) = 13 Hz 31.0(s) 41.6(d), ¹ J(PC) = 25 Hz 53.2(d), ¹ J(PC) = 7 Hz 171.2(s) 206.9(d), ¹ J(PC) = 32 Hz 208.9(s) 214.3(s)
2e	2060m, 2029vs, 2017w, 2007s, 1992s, 1976m, 1965w, 1955w	1.17(s, 9H) 1.78(d, 9H) ³ J(PH) = 17 Hz 4.30(d, 1H) ² J(PH) = 19 Hz	166.6(s)	31.7(s) 32.3(s) 38.0(d), ³ J(PC) = 8 Hz 39.4(d), ¹ J(PC) = 28 Hz 42.7(d), ² J(PC) = 9 Hz 53.0(d), ¹ J(PC) = 17 Hz 213.2(s) 215.6(s)
3	2063vs, 2025vs, 1995vs, 1981vs, 1963vw	1.48(dd, 6H) ³ J(HH) = 7 Hz ³ J(PH) = 17 Hz 2.19(h, 1H) ³ J(HH) = 7 Hz 7.14(d, 1H) ² J(PH) = 27 Hz 7.31–7.45(m, 5H)	182.4(s)	21.3(d), ² J(PC) = 5 Hz 31.0(d), ¹ J(PC) = 14 Hz 61.6(s) 125.4(s) 128.6(s) 129.8(s) 130.7(s) 131.6(s)

TABELLE 1. (Fortsetzung)

Verb.	IR ^a	¹ H-NMR ^b	³¹ P{ ¹ H}-NMR ^b	¹³ C{ ¹ H}-NMR ^b
4	2044s, 2016vs 1985s, 1978sh, 1967m, 1945w	1.32–1.38(m)	67.8(dd) ² J(PP) = 20 Hz ¹ J(PP) = 288 Hz 78.9(dd) ³ J(PP) = 8 Hz ² J(PP) = 33 Hz 199.3(ddd) ² J(PP) = 20 Hz ² J(PP) = 33 Hz ³ J(PP) = 74 Hz 236.0(ddd) ³ J(PP) = 8 Hz ³ J(PP) = 74 Hz ¹ J(PP) = 288 Hz	
5	2137s, 2044s, 2009vs, 1992vs, 1989vs, 1975w, 1959w, 1952m	1.28(d, 9H) ³ J(PH) = 16 Hz 1.44(s, 9H) 1.57(s, 9H) 4.32(d, 1H) ² J(PH) = 10 Hz	253.0(d) ² J(PP) = 17 Hz 533.2(d) ² J(PP) = 17 Hz	

^a In Petrolether. ^b In CDCl₃, Raumtemperatur.



Schema 3. Darstellung der Verbindung 5.

In Schema 3 wird vorgeschlagen, daß 5 durch Umlagerung eines Zwischenproduktes entstehen könnte; der postulierte Bau dieses Zwischenproduktes steht in Analogie zur Struktur verwandter Cluster, in denen die Position des Phosphaalkins durch ein Alkin eingenommen wird [2,3]. Weiter wird die in Schema 3 postulierte Zwischenstufe dadurch wahrscheinlich, daß die für sie vorgeschlagene Bindungsweise des ${}^1\text{BuC}\equiv\text{P}$ -Liganden im Cluster $[(\text{diphos})\text{PtFe}_2(\text{CO})_6({}^1\text{BuCP})]$ verwirklicht ist [14]. Die in Schema 3 nahegelegte Umwandlung eines komplexgebundenen Phosphaalkins in die μ_3 -Ketenyl-Phosphiniden-Einheit von 5 gewinnt durch die Beobachtung an Plausibilität, daß $[(\text{diphos})\text{PtFe}_2(\text{CO})_6({}^1\text{BuCP})]$ mit $[\text{Re}_2\text{H}_2(\text{CO})_8]$ ebenso zu einem Komplex mit einer μ_3 -Ketenyl-Phosphiniden-Einheit reagiert [15,16].

3. Spektroskopie der Verbindungen 2–5

Die ν -CO-IR-Spektren der Cluster 2a–e und 3 zeigen jeweils den für diese Verbindungstypen charakteristischen Habitus (Tabelle 1) [2–6].

Die NMR-Spektren (${}^1\text{H}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{13}\text{C}$; Tabelle 1) zeigen, daß die Alkinaddition an 1 streng regioselektiv verläuft. Bei terminalen Alkinen wird das CH-Ende stets an das Phosphoratom addiert (Schema 1). Diese Orientierung entspricht dem, was man erwartet, wenn der räumliche Anspruch des Substituenten am Alkin die Orientierung bestimmt: Das Alkinkohlenstoffatom mit dem kleineren Substituenten addiert an den Phosphor, der bereits einen Substituenten trägt. In den ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen 2 und 3 findet man jeweils die erwarteten Signale (Tabelle 1). Da die Cluster chiral sind, sind die beiden Methylgruppen des phosphorständigen Isopropylrestes in 2a und 2b magnetisch nicht äquivalent, sodaß für jede von ihnen eine Signalgruppe auftritt (Tabelle 1). 3 ist achiral (Schema 1); seine Isopropylgruppe liefert daher nur einen Signalsatz für die Methylprotonen. Die am Alkinbaustein gebundenen Wasserstoffatome führen für Verbindungen vom Typ 2 zu Resonanzen um 3.5 ppm; für 3 findet man die entsprechende Resonanz bei 7.1 ppm. Diese stärkere Abschirmung des entsprechenden Wasserstoffatoms in 3 ist offensichtlich auf das Fehlen einer Koordination der C–C-Mehrfachbindung an ein Eisenzentrum des Clusters in 3 zurückzuführen.

Die ${}^{31}\text{P}$ -Resonanzsignale (Tabelle 1) liegen für 2 und 3 in dem Bereich, der für zweifach metallverbrückenden Phosphor charakteristisch ist [17] und sind damit gegenüber den für 1 (μ_3 -gebundene PR-Gruppe) gefundenen ${}^{31}\text{P}$ -Signalen zu hohem Feld verschoben.

Schon das IR-Spektrum von 4 (Schema 2, Tabelle 1) zeigt, daß es sich bei 4 nicht um eine Verbindung handeln kann, die den Clustern vom Typ 2 isostruk-

turell ist, da es sich sowohl in Bandenzahl als auch in der Lage der Absorptionen im ν -CO-Bereich signifikant von den Spektren unterscheidet, die man für 2 findet (s. Tabelle 1 und lit. 2,3).

Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 4 ist wenig aussagekräftig, da es nur ${}^1\text{H}$ -Resonanzen von vier an der Peripherie des Clusters gebundenen tert-Butylgruppen zeigt. Auf dem verwendeten 200 MHz-Gerät ist eine Auflösung dieser ${}^1\text{H}$ -Resonanzen in einzelne Signale bzw. Signalgruppen nicht möglich; beobachtet wird ein komplexes Signalmuster mit einem Schwerpunkt bei 1.35 ppm.

Das ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von 4 zeigt für jedes der vier chemisch verschiedenen Phosphor-Zentren ein wohl separiertes Signalmuster (Tabelle 1). Die beiden direkt miteinander verknüpften Phosphoratome (s. Schema 2) führen zu Signalen mit einer erwartungsgemäß großen Kopplungskonstanten (${}^1J(\text{PP}) = 288$ Hz, Tabelle 1). Eines dieser beiden Phosphoratome verbrückt zwei Eisenatome, während das andere nur mit Hauptgruppenzentren in Verbindung steht (Schema 2); daraus folgt die Zuordnung der Signalgruppe bei 236 ppm zum clusterständigen Phosphor [17] und der Signalgruppe bei 67.8 ppm zum nicht koordinativ gebundenen Phosphoratom. Dem μ_3 -verbrückenden Phosphor (Schema 2) ist das Signal bei 199.3 ppm zuzuordnen. Der verbleibende Phosphor steht nur mit einem Eisenzentrum in koordinativer Wechselwirkung (Schema 2); ihm entspricht das Signal bei 78.9 ppm. Mit den in Tabelle 1 angegebenen Kopplungskonstanten läßt sich das beobachtete Spektrum sehr gut simulieren [18].

Der Bau von 5 ist ebenso wie der von 4 durch Strukturanalyse belegt (s.u.). Eine chemisch relevante Deutung der spektroskopischen Ergebnisse (Tab. 1) ist entsprechend auch bei 5 nur anhand der Kenntnis von dessen Struktur (s.u. und Schema 3) möglich: Die >C=C=O -Gruppierung in 5 führt zu einer prominenten IR-Bande bei 2137 cm^{-1} (vgl.: $\text{H}_2\text{C=C=O}$: 2049 cm^{-1} [19]).

Die drei chemisch verschiedenen tert-Butylgruppen von 5 führen im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz) zu drei gut voneinander getrennten Signalgruppen (Tabelle 1). Der phosphorständigen tert-Butylgruppe entspricht das Signal bei 1.28 ppm. Die beiden anderen tert-Butylgruppen zeigen entsprechend ihrer größeren Entfernung zu Phosphorkernen (Schema 3) jeweils Singulett-Signale. Die dem Phosphor benachbarte CH-Gruppe des Alkinbausteins führt zu einem Dublett bei 4.32 ppm (${}^2J(\text{PH}) = 10$ Hz).

Im ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man je ein Dublett (${}^2J(\text{PP}) = 17$ Hz). Nach seiner Lage ist das Signal bei 533.2 ppm dem μ_3 -verbrückenden, Ketenyl-substituierten Phosphor (Schema 3) zuzuordnen [17].

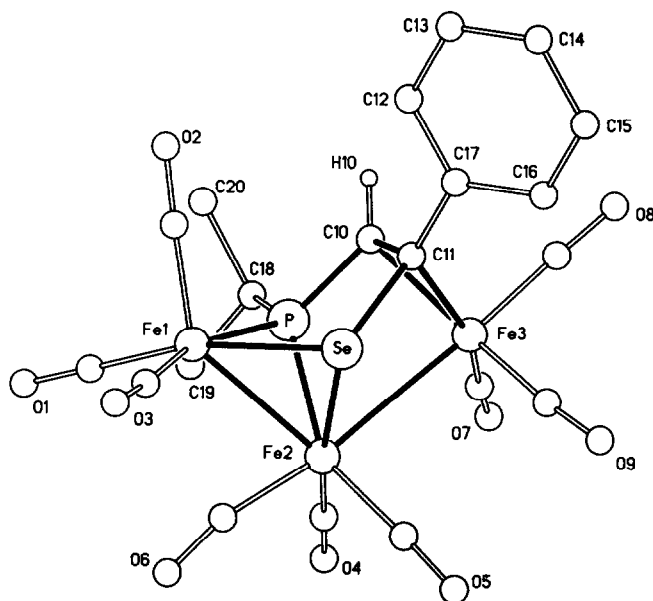


Abb. 1. Struktur von 2a.

4. Strukturen

4.1. Strukturen von 2a, c, e und 3

Der Bau der Verbindungen 2a, c und e wurde ebenso wie der von 3 röntgenstrukturanalytisch ermittelt [20*]. Da die Geometrie der verschiedenen Verbindungen 2 sich kaum unterscheidet, gibt Abb. 1 stellvertretend nur den Bau von 2a wieder. In Tabelle 2 sind die geometrischen Parameter sowohl für 2a als auch für 2c und e aufgeführt. Die Struktur und die geometrischen Daten von 3 zeigen Abb. 2 bzw. Tabelle 3.

Abbildung 1 verdeutlicht die Verwandtschaft der Cluster 2 mit den eingesetzten Ausgangsverbindungen $Fe_3(CO)_9(\mu_3-PR)(\mu_3-X)$ (1). Die Atome Fe1, Fe3, Se und P liegen in einer Ebene. Die entsprechende ebene Anordnung dieser vier Zentren findet man auch in den Verbindungen 1, in denen jedoch im Gegensatz zu 2 die vier Bausteine zu einem Ring verknüpft sind, der facial an eine $Fe(CO)_3$ -Gruppe koordiniert ist (Schema 1 und Lit. 1). Bei der Addition eines Alkins an 1 unter Bildung von 2 (Schema 1, Abb. 1) bleibt die Bindung dieser vier Bausteine an die $Fe(CO)_3$ -Gruppe (Fe2 in Abb. 1) erhalten. Von den vier Bindungen, welche diese Bausteine bei 1 in einem Ring zusammenhalten, sind zwei unter Insertion des Alkins gebrochen (Abb. 1). Die $Fe(CO)_3$ -Gruppe an Fe3 (Abb. 1) ist durch äquatoriale Koordination mit dem Alkin-Baustein und

TABELLE 2. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von 2a, c und e^a

	2a (X = Se)	2c (X = Se)	2e (X = Te)
Fe1-Fe2	261.5(3)	260.2(2)	264.2(1)
Fe2-Fe3	284.7(3)	281.3(2)	287.1(1)
Fe1-X	239.1(3)	238.8(2)	254.2(1)
Fe1-P	227.3(3)	229.1(2)	228.9(2)
Fe2-X	239.1(2)	239.1(2)	255.6(1)
Fe2-P	226.1(3)	225.6(2)	227.8(2)
Fe3-C10	201.7(7)	204.7(5)	206.2(7)
Fe3-C11	203.3(6)	206.8(5)	209.6(7)
X-C11	197.8(7)	196.6(5)	218.9(6)
P-C10	173.6(7)	176.4(5)	177.1(7)
C10-C11	143.2(9)	141.6(6)	142.3(9)
C10-H10	96(5)	98(5)	99(6)
C11-R ^a	149.0(8)	153.6(6)	152.3(9)
Fe-C _{CO}	179	179	179
Fe2-Fe1-X	56.8(1)	57.1(1)	59.0(1)
Fe2-Fe1-P	54.6(1)	54.4(1)	54.5(1)
X-Fe1-P	77.0(1)	76.5(1)	77.8(1)
X-Fe2-P	77.2(1)	77.2(1)	77.7(1)
Fe2-Fe3-C10	82.8(1)	83.9(2)	84.2(2)
Fe2-Fe3-C11	82.5(3)	83.1(2)	87.4(2)
P-C10-C11	113.7(5)	113.0(3)	117.3(5)
X-C11-C10	111.8(4)	112.5(3)	109.8(4)
C10-C11-R ^a	123.1(6)	123.7(4)	125.6(6)
Fe3-C10-C11	69.9(4)	70.7(3)	71.3(4)

Abweichungen von der Ebene durch Fe1, Fe3, X, P (pm)

2a: Fe1 -6.8, Fe3 -5.0, Se 4.9, P 6.9

2c: Fe1 -8.3, Fe3 -6.2, Se 6.1, P 8.4

2e: Fe1 -9.4, Fe3 -7.1, Te 6.4, P 10.1

^a R bezeichnet jeweils das *ipso*-Kohlenstoffatom des alkinständigen organischen Restes (Phenyl für 2a, ^tBu für 2c und 2e); die Nummerierung einzelner Atome von 2 entspricht der, die in Abb. 1 für 2a angegeben ist.

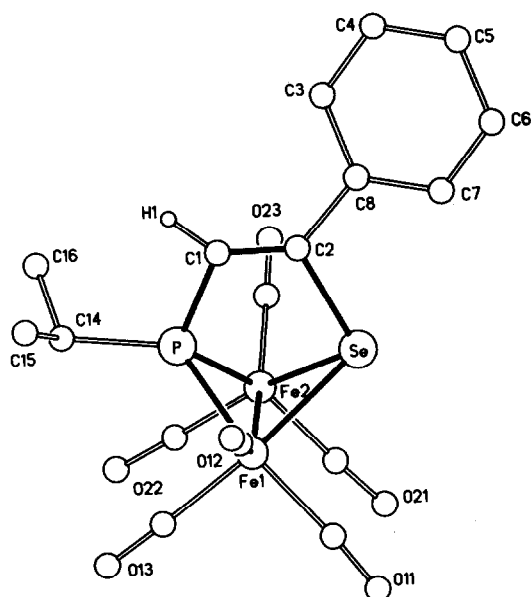


Abb. 2. Struktur von 3.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

TABELLE 3. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von 3

Fe1-Fe2	257.3(4)	Fe1-Se	242.8(3)
Fe2-Se	240.8(3)	Fe1-P	219.6(4)
Fe2-P	221.2(4)	P-C1	178(1)
Se-C2	203(1)	C1-C2	128(2)
C1-H1	96(16)	C2-C8	151(2)
Fe-C _{CO}	174(2)-184(2)		
Se-Fe1-Fe2	57.5(1)	Se-Fe1-P	76.6(1)
Se-Fe2-P	76.9(1)	Fe1-Se-Fe2	64.3(1)
Fe1-P-Fe2	71.4(1)	P-Fe1-Fe2	54.6(1)
Fe1-P-C1	109.2(5)	P-C1-C2	116(1)
C1-C2-C8	133(1)	C1-C2-Se	114(1)
Fe1-Se-C2	97.0(3)		

apikale Koordination an Fe2 Bestandteil eines idealisierten trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders geworden. Der Abstand Fe2-Fe3 ist in allen Clustern 2 (Tabelle 2) sehr viel länger als der Abstand Fe1-Fe2, der den für beobachteten Fe-Fe-Bindungslängen entspricht [1].

Die nur relativ lockere Einbindung der $Fe(CO)_3$ -Gruppe an Fe3 (Abb. 1) in den Cluster ist an den zu 2 chemisch eng verwandten Verbindungen $Fe_3(CO)_9[(R)P-C(R')=C(R'')-P(R)]$ [2,3] dadurch belegt, daß dort diese $Fe(CO)_3$ -Gruppe leicht thermisch unter Bildung von $Fe_2(CO)_6[(R)P-C(H)=C(Ph)-P(R)]$ abgespalten werden kann. Die zweikernigen Produktkomplexe $Fe_2(CO)_6[(R)P-C(H)=C(Ph)-P(R)]$ weisen eine Struktur auf, die ganz der von 3 entspricht [2,3]. Ein Vergleich von Abb. 1 und Abb. 2 zeigt, daß nach Abspaltung der $Fe(CO)_3$ -Gruppe an Fe3 nur relativ geringe Änderungen in der Orientierung der verbleibenden Clusterbausteine (vor allem Einstellung der Sägebockanordnung [23] auch an Fe2) notwendig sind, um die für 3 in Abb. 2 skizzierte Butterfly-Anordnung zu erhalten. Bei der Synthese von 2 (s.o.) wird nur in einem Fall eine Verbindung vom Typ 3, nämlich 3, gebildet. Die Komplexe 2 sind unter den angewendeten Bedingungen (s.u.) gegenüber der Abspaltung einer $Fe(CO)_3$ -Gruppe stabil (vgl. aber Lit. 2-5). Verbindung 3 gehört im weiteren Sinne zur Klasse der Komplexe $Fe_2(CO)_6[X-C(H)=C(Ph)-Y]$, deren Vertreter für $X = Y = PR$ [2,5], $X = Y = S$ [6a] bzw. $X = Y = Te$ [4] auch strukturell charakterisiert sind. Alle diese Cluster haben die am Beispiel von 3 in Abb. 2 aufgezeigte Butterfly-Geometrie mit der für solche Verbindungen typischen Sägebock-Struktur der $Fe_2(CO)_6$ -Einheiten (Abb. 2, Tabelle 3, [23]).

4.2. Die Struktur von 4 und 5

Der ungewöhnliche Bau von 4 (Abb. 3) konnte nur durch eine Röntgenstrukturanalyse sicher abgeleitet werden (Tabelle 4, Abb. 3, [20*]). 4 enthält alle Gerüstbausteine des Eduktclusters 1b (Fe1, Fe2, Fe3,

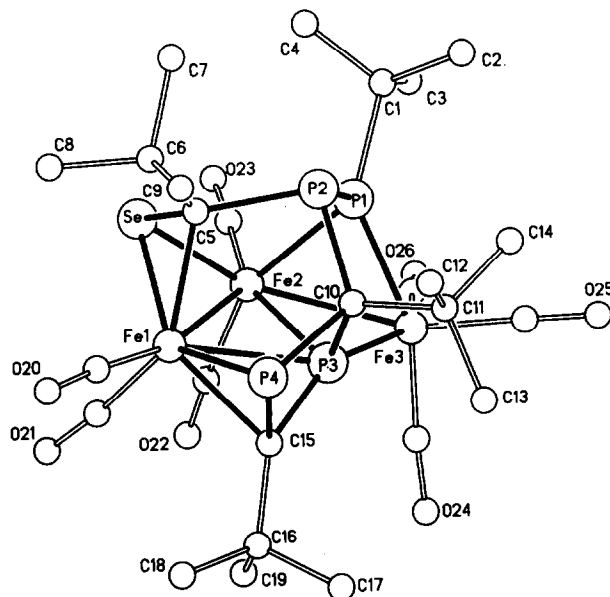


Abb. 3. Struktur von 4.

Se, P1). Während in 1b alle drei Eisenzentren jeweils drei Carbonylgruppen tragen, findet man an Fe1 und Fe2 von 4 nur mehr jeweils zwei CO-Liganden (Abb. 3). Die Hauptgruppenatome Selen und Phosphor verbrücken in 1b jeweils alle drei Metalle so, daß die Fe_3 -Einheit von beiden Seiten her μ_3 -verbrückt ist. In 4 verbrücken sie nun jeweils zwei Metallatome auf der gleichen Seite der von den drei Eisenzentren aufgespannten Ebene (Abb. 3, 4). Mit jeweils einer weiteren Bindung fixieren sie einen aus drei $tBuC=P$ -Einheiten entstandenen ungewöhnlichen Liganden (Abb. 3, 4).

TABELLE 4. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von 4

Fe1-Fe2	282.7(5)	Fe1-Se	231.7(3)
Fe2-Fe3	259.2(4)	Fe2-Se	231.4(3)
Fe2-P1	220.8(4)	Fe3-P1	231.0(4)
P1-P2	225.4(4)	P2-C5	191(1)
Se-C5	192(1)	Fe1-C5	215(1)
Fe1-P3	255.7(4)	Fe2-P3	237.6(4)
Fe3-P3	220.5(4)	Fe1-P4	230.8(4)
P3-C10	187(1)	P4-C10	190(1)
P3-C15	179(1)	P4-C15	179(1)
P2-C10	185.1(9)	Fe-C _{CO}	172(2)-187(2)
Fe1-Fe2-Fe3	110.6(1)	Fe1-Fe2-Se	52.4(1)
Se-Fe2-Fe3	146.4(1)	Se-Fe2-P1	95.8(1)
Fe3-Fe2-P1	56.9(1)	Fe1-Fe2-P3	58.1(1)
P1-P2-C5	102.9(3)	P2-C5-Se	117.8(5)
P2-C5-C6	111.1(8)	Fe1-C5-P2	110.6(4)
Fe1-P3-Fe2	69.8(1)	Fe2-P3-Fe3	68.8(1)
P4-Fe1-C15	47.1(3)	P3-C10-P4	87.4(5)
C10-P4-C15	87.8(5)	P4-C15-P3	93.7(6)
C15-P3-C10	88.5(5)	P4-C15-C16	127.4(8)
P3-C10-C11	122.6(6)		

Von den drei Phosphaalkin-Einheiten sind zwei zu einem viergliedrigen Ring zusammengetreten (P3, C10, P4, C15, Abb. 3, 4). Die dritte Einheit überbrückt die beiden, schon im Edukt **1b** vorhandenen Hauptgruppenbausteine (P1, Se) und ist zugleich mit dem viergliedrigen C_2P_2 -Ring (s.o., Abb. 3, 4) verknüpft. Drei Zentren dieses viergliedrigen Ringes sind zusätzlich an $Fe(CO)_x$ -Bausteine gebunden; außerdem steht das Kohlenstoffatom C5 der bezogen auf den viergliedrigen Ring exocyclischen $^tBuC\equiv P$ -Einheit mit Fe1 in direkter Bindungsbeziehung (Abb. 3, 4). Die vielfältige Einbindung des Phosphaalkin-Oligomeren in kovalente und koordinative Bindungsbeziehungen führt zu Bindungsabständen innerhalb des Oligomeren, die im Bereich von P–C-Einfachbindungen liegen (Tabelle 4). Die feste Einbindung des $^tBuC\equiv P$ -Trimeren in den Cluster führt zu ungewöhnlichen Koordinationspolyedern sowohl für die Übergangsmetalle (vgl. Fe1, Abb. 3, 4) als auch der Hauptgruppenbausteine: Das Phosphoratom P3 des viergliedrigen C_2P_2 -Rings (s.o. und Abb. 3, 4) steht mit fünf Nachbaratomen in engerer Wechselbeziehung. Faßt man P3 als Zentrum eines R_2P -Liganden auf, mit C10 und C15 als Substituentenatom, dann erfüllt dieser Baustein gegenüber Fe2 und Fe3 die normale Funktion eines R_2P -Brückenliganden. Dieser Betrachtung entspricht die Beobachtung, daß der Abstand Fe1–P3 mit 255.7(4) pm sehr lang ist (Tabelle 4, vgl. z.B. andere Fe–P-Abstände in dieser Arbeit); der Kontakt zwischen P3 und Fe1 ist damit am ehesten als Folge sterischen Zwanges im Cluster **4** zu sehen.

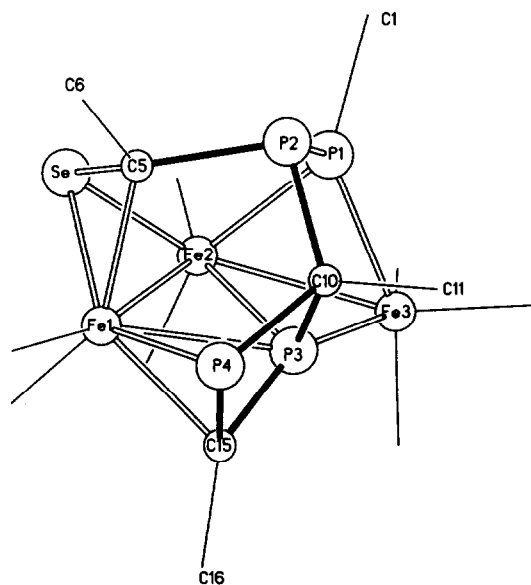


Abb. 4. Gerüststruktur von **4** unter Hervorhebung des Trimerisierungsproduktes von tBuCP .

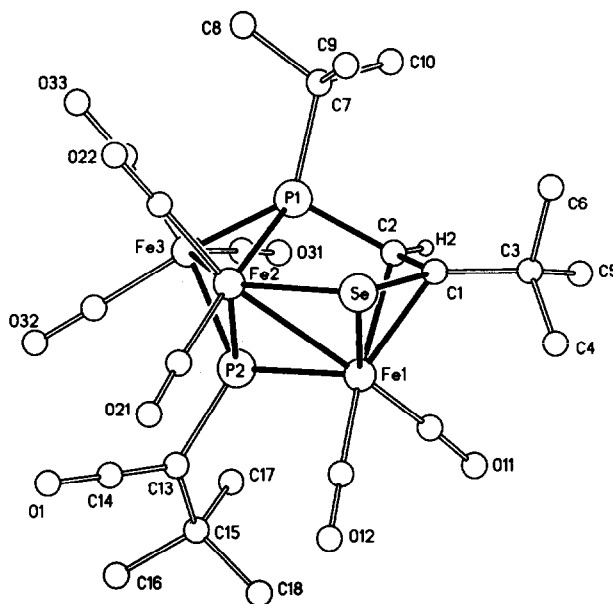


Abb. 5. Struktur von **5**.

Der Bau von **5** wurde ebenso wie der von **4** (s.o.) röntgenstrukturanalytisch ermittelt [20*]. Eine Ansicht von **5** zeigt Abb. 5, die wichtigsten Abstände und Winkel enthält Tabelle 5.

Der Cluster **5** (Abb. 5) enthält ein an einer Kante geöffnetes Dreieck von Eisenzentren, das von beiden Seiten her verbrückt wird. Auf der einen Seite bildet eine RP-Einheit $[P-C(CO)(^tBu)]$, die sich aus dem Phosphaalkin $^tBuC\equiv P$ ableitet, eine μ_3 -Brücke aus.

TABELLE 5. Abstände (pm) und Winkel ($^\circ$) von **5**

Fe1–Fe2	267.1(1)	Fe2–Fe3	278.1(1)
Fe1–Se	235.5(1)	Fe2–Se	234.8(1)
Fe2–P1	222.4(1)	Fe3–P1	222.2(1)
Fe2–P2	223.7(1)	Fe3–P2	220.6(1)
Se–C1	191.8(3)	C1–C2	140.3(5)
P1–C2	181.9(4)	Fe1–C1	208.6(4)
Fe1–C2	212.4(4)	P2–C13	181.9(4)
C13–C14	128.2(6)	C14–O1	117.8(6)
Fe–C _{CO}	179		
Se–Fe1–Fe2	55.3(1)	Se–Fe1–P2	109.0(1)
Se–Fe2–Fe3	132.9(1)	Fe1–Fe2–Fe3	89.7(1)
Fe1–P2–Fe3	122.4(1)	P2–Fe3–P1	80.4(1)
Fe1–Fe2–P2	51.9(1)	P2–Fe2–Fe3	50.7(1)
Fe3–Fe2–P1	51.2(1)	Fe1–Fe2–P1	76.9(1)
Fe3–P1–C2	117.8(1)	P1–C2–C1	118.6(3)
C2–C1–C3	128.2(3)	C2–C1–Se	112.9(3)
Se–Fe1–C1	50.7(1)	P2–C13–C14	116.1(3)
P2–C13–C15	123.8(3)	C13–C14–O1	178.8(6)

Abweichungen von der Ebene durch P2, C13, C14, C15 (pm): P2 0.9, C13 –3.1, C14 1.2, C15 1.1. Abweichungen von der Ebene durch Fe2, Se, C1, C2 (pm): Fe2 1.1, Fe3 6.6, Se –1.9, C1 2.7, C2 –1.9, C3 0.6.

TABELLE 6. Redoxpotentiale ^a der Verbindungen 2a–e und 3

Verb.	X	R	R'	R''	Reduktion		Oxidation	
					$E_{1/2}$	ΔE (mV)	$E_{1/2}$	ΔE (mV)
2a	Se	ⁱ Pr	Ph	H	-0.88	265	0.96	irr.
2b	Se	ⁱ Pr	^t Bu	H	-1.18	irr.	0.82	139
2c	Se	^t Bu	^t Bu	H	-1.35	irr.	0.44	133
2d	Se	^t Bu	CO ₂ Me	CO ₂ Me	-0.79	265	1.26	irr.
2e	Te	^t Bu	^t Bu	H	-1.22	irr.	0.73	120
3	Se	ⁱ Pr	Ph	H	-1.15	192	1.15	irr.

^a Cyclovoltammogramme: Substanz 10^{-3} molar in 0.1 molarer ${}^nBu_4NPF_6/CH_2Cl_2$ -Lösung, Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV s^{-1} , Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomelektrode an Glassy Carbon Elektrode, $25^\circ C$. Das Redoxpaar Cp_2Fe/Cp_2Fe^+ zeigt unter den angewendeten Bedingungen – jeweils am Ende einer Messreihe ermittelt – ein Potential von 0.39 V bei einem mittleren ΔE von 120 mV.

Auf der anderen Seite des Dreiecks ist eine der beiden Eisen–Eisen-Kanten (Fe₂–Fe₃) durch eine R₂P-Einheit, die andere durch eine RSe-Einheit überbrückt (Abb. 5). Die beiden μ_2 -Brückenbausteine sind Bestandteil des (^tBu)P–C(H)–C(^tBu)–Se-Liganden, der, in anderer Bindungsform, bereits im Edukt 2c vorhanden war (Schema 1, 3, Abb. 1). Charakteristisch für die Struktur von 5 ist die nahezu koplanare Anordnung der Atome C2, C1 und Se dieses Liganden mit dem Substituentenatom C3 und den beiden Eisenatomen Fe2 und Fe3 (Tabelle 5, Abb. 5). Die Zusammensetzung der μ_3 -PR-Gruppe belegt, daß diese aus ^tBuC≡P durch Anlagerung eines CO-Bausteins entstanden ist. Das so gebildete Keten-Derivat (Schema 3, Abb. 5) ist durch trigonal-planare Koordination von C13 (Tabelle 5) und durch kurze Abstände C13–C14 sowie C14–O1 gekennzeichnet (Tabelle 5).

5. Elektrochemie der Verbindungen 2 und 3

Das elektrochemische Verhalten der Verbindungen 2 und 3 läßt sich nicht so einfach deuten, wie das der Cluster 1 [24] von denen 2 und 3 abgeleitet sind (Schema 1). Die Reduktion der Cluster 2 ist, abhängig von der Art der Substituenten am Phosphor und am Alkin (Tabelle 6), vollständig irreversibel oder allenfalls quasireversibel; die Oxidationspotentiale unterscheiden sich nur wenig (Tabelle 6). Irreversibel ist die Oxidation von 2a und die von 2d, deren Alkinbausteine gegenüber dem ^tBuCCCH-Baustein von 2b, 2c und 2e keine induktiv elektronenliefernden Substituenten tragen (Tabelle 6).

6. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln

durchgeführt. Der Terminus Petrolether bezeichnet in dieser Arbeit die Fraktion Petrolether 40/60.

Chromatographie: Verwendet wurden kühlbare Säulen mit einem Innendurchmesser von 3 cm. Das eingesetzte Kieselgel (70–230 mesh) wurde 5 Tage bei 10^{-2} mbar bei Raumtemperatur entgast und anschließend mit Stickstoff beladen.

Die photochemischen Umsetzungen wurden in kühlbaren Duran-50-Glasapparaturen mit Quecksilberhochdrucklampen (Typ Hanau TQ 150) durchgeführt.

IR-Spektren: Bruker IFS 66; CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur $200^\circ C$.

NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ¹H: TMS intern; ³¹P: P(OMe)₃, $\delta = 139$ ppm; ¹³C: CDCl₃, $\delta = 77$ ppm); CHN-Analysen: Analysator CHN-O-Rapid der Fa. Heraeus; Schmelzpunkte: Melting Point Apparatus MFB 595 010 der Fa. Gallenkamp.

Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter; NMR: S = Singulett, D = Dublett, DD = Dublett von Dublett, T = Triplett, M = Multiplett, br = breit.

Cyclovoltammogramme: Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einem zuvor ausgeheizten "Universal Meß- und Titriergefäß" mit Thermostatmantel (Vol. 5–90 ml) der Fa. Metrohm unter nachgereinigter Argonatmosphäre durchgeführt. CH₂Cl₂ (Fa. Merck, Reinheitsgrad Uvasol) wurde mit Argon gesättigt und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt. Das verwendete Leitsalz ⁿBu₄NPF₆ wurde aus Essigester/Pentan (5 : 1) umkristallisiert, mit Pentan gewaschen, am Hochvakuum (*ca.* 10^{-2} mbar) bei $60^\circ C$ getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Gegen-elektrode: Pt-Draht (\varnothing : 0.8 mm); Die Arbeitselektroden—Scheibenelektrode (\varnothing : 0.3 mm, Platin bzw. Glassy Carbon), Typ RDE 628 der Fa. Metrohm—wurden vor jeder Messung frisch poliert. $E_{1/2}$ und E_p gemessen gegen gesättigte Kalomelektrode (Radiometer K401) mit Elektrolytschlüssel. Das Standardredoxpaar Cp_2Fe/Cp_2Fe^+ besitzt unter den Meßbedingungen an der Platinelektrode gegen die gesättigte Kalomelektrode mit Elektrolytschlüssel das Potential $E_{1/2} = 0.39$ V bei einem mittleren ΔE von 120 mV. Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG & G Princeton Applied Research. X–Y-Schreiber: BBC Goerz, Servagor (XT 733).

6.1. Darstellung der Verbindungen 2a–e und 3

In einem typischen Experiment wird 1 mmol (μ_3 -PR)(μ_3 -X)Fe₃(CO)₉ (1a, 570 mg; 1b, 590 mg; 1c, 640 mg) zusammen mit 3 mmol des entsprechenden Alkins (Phenylacetylen, 310 mg; tert-Butylacetylen, 250 mg;

Acetylendicarbonsäuredimethylester, 430 mg) in 400 ml CH_2Cl_2 bei $-30^\circ C$ ca. 5 h bestrahlt. Im Verlauf der Reaktion zeigt sich eine Farbveränderung der Reaktionslösung von tiefrot nach braunrot. Nach fünf Stunden wird die Reaktionslösung in ein zuvor mehrmals evakuiertes und wieder unter Schutzgas gesetztes Schlenkrohr verbracht, ca. 5 g silanisierter Kieselgel zugesetzt und am Hochvakuum die flüchtigen Bestandteile bis zur Rieselfähigkeit des Kieselgels abgezogen. Chromatographie über Kieselgel (30 cm, $-30^\circ C$) ergibt mit Petrolether als erste rote Zone nicht umgesetztes Edukt **1** (IR, [1]). Im Falle der Darstellung von **2a** wird mit einem Lösungsmittelgemisch von Petrolether/ CH_2Cl_2 20:1 eine orangefarbene Zone von **3** erhalten. Mit Petrolether/ CH_2Cl_2 7:1 wurden braunrote Zonen eluiert, die die Verbindungen **2a-c** sowie **2e** enthalten. **2d** wird mit Petrolether/ CH_2Cl_2 4:1 eluiert.

Verbindungen vom Typ **3** können aus den Clustern **2** auch durch Erhitzen in Toluol über mehrere Stunden nicht erhalten werden (vgl. aber Lit. 2 und 4). Umgekehrt gelang auch die "Aufstockung" von **3** zu **2a** nicht: Weder Bestrahlung von CH_2Cl_2 -Lösungen von **3** in Gegenwart von $Fe_2(CO)_9$, noch das Erhitzen von Toluol-Lösungen von **3** mit $Fe_2(CO)_9$ führte zu **2a** (vgl. aber Lit. 2). Bei der photochemischen Reaktionsführung hatte sich **3** zersetzt, bei der thermischen Reaktionsführung hatte es nicht reagiert.

Alle Verbindungen außer **2d** werden aus Petrolether bei $-30^\circ C$ umkristallisiert und fallen in Form analysenreiner orangefarbener (**3**) bzw. dunkler (**2a-c**, **2e**) Kristalle an. **2d** ist in Petrolether nicht ausreichend löslich und wird in reiner Form durch Übersichten

einer gesättigten Lösung von **2d** in CH_2Cl_2 mit Petrolether in kristalliner Form an der Grenzschicht der beiden Lösungsmittel erhalten (Ausbeute: 100 mg, 19% (**3**); 270 mg, 40% (**2a**); 400 mg, 61% (**2b**); 440 mg, 66% (**2c**); 590 mg, 81% (**2d**); 480 mg, 67% (**2e**)) (Analyse- und Festpunkte in Tabelle 7).

6.2. Darstellung der Verbindung **4**

In einer Bestrahlungsapparatur werden 290 mg (0.5 mmol) $(\mu_3-P^tBu)(\mu_3-Se)Fe_3(CO)_9$ (**1b**) mit 1.5 mmol tert-Butylphosphorin in Form einer Lösung bekannter Molarität in Hexamethyldisiloxan [25] in 250 ml CH_2Cl_2 vier Stunden bei $-20^\circ C$ bestrahlt. Im Verlauf der Reaktion ist eine deutliche Farbvertiefung der ursprünglich roten Reaktionslösung zu beobachten. Nach vier Stunden kann keine Veränderung des ν -CO-IR-Spektrums der Reaktionslösung mehr beobachtet werden. Die Lösung wird in ein Schlenkrohr überführt und nach Zugabe von ca. 3 g silanisierendem Kieselgel werden die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit des Kieselgels abkondensiert. Chromatographie des Produktgemisches über Kieselgel (20 cm, $-25^\circ C$) ergibt zunächst mit Petrolether eine kleine rote Zone, die IR-spektroskopisch als nicht umgesetztes **1b** identifiziert werden kann. Mit einem Lösungsmittelgemisch Petrolether/ CH_2Cl_2 8:1 eluiert man eine braunrote Lösung, die den Cluster **4** enthält. Ein großer Anteil des Produktgemisches verbleibt als unlöslicher Rückstand auf der Chromatographiesäule. Durch Umkristallisieren aus Petrolether bei $-30^\circ C$ fällt **4** in Form nahezu schwarzer analysenreiner Kristalle an (Ausbeute: 150 mg, 36%). Auch eine Veränderung der Reaktionsbedingungen wie Ab-

TABELLE 7. Charakterisierung der Verbindungen **2a-e**, **3-5**

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analyse (%) ^a		Schmp. ^b
			C	H	
2a	$C_{20}H_{13}Fe_3O_9PSe$	676	36.87 (35.60)	2.08 (1.94)	131
2b	$C_{16}H_{17}Fe_3O_9PSe$	656	33.36 (33.02)	2.74 (2.62)	119
2c	$C_{19}H_{19}Fe_3O_9PSe$	670	34.22 (34.12)	3.02 (2.86)	129
2d	$C_{19}H_{15}Fe_3O_{13}PSe$	730	33.63 (31.31)	2.93 (2.08)	145
2e	$C_{19}H_{19}Fe_3O_9PTe$	718	31.72 (31.81)	2.74 (2.67)	133
3	$C_{17}H_{13}Fe_2O_6PSe$	536	38.18 (38.17)	2.66 (2.45)	115
4	$C_{23}H_{36}Fe_3O_7P_4Se$	832	37.19 (37.58)	4.37 (4.30)	203
5	$C_{23}H_{27}Fe_3O_8P_2Se$	742			153

^a In Klammern berechneter Wert. ^b In $^\circ C$; unkorrigierter Wert.

senken der Reaktionstemperatur, größere Verdünnung der Reaktionslösung oder äquimolarer Ansatz führen zu keiner Änderung der Produktzusammensetzung, sondern nur zu längeren Reaktionszeiten sowie niedrigeren Ausbeuten (Analysendaten, Festpunkt in Tabelle 7).

6.3. Darstellung von Verbindung 5

230 mg **2c** (0.35 mmol) werden in 150 ml CH_2Cl_2 zusammen mit 1.2 mmol tert-Butylphosphaalkin [25], das in Form seiner Lösung in Hexamethyldisiloxan zugegeben wird, fünf Stunden bei $-30^\circ C$ bestrahlt. Im Verlauf der Reaktion ist eine geringfügige Farbaufhellung der ursprünglich tief braunrot gefärbten Lösung zu beobachten. Die Reaktion wird unter IR-Kontrolle durchgeführt und beim Auftreten der für **1b** charakteristischen ν -CO-Absorptionen abgebrochen. Nach Beendigung der Reaktion wird die Lösung in ein Schlenkrohr überführt und nach Zugabe von ca. 3 g silanisierendem Kieselgel werden die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit des Kieselgels abkondensiert. Chromatographie über Kieselgel ergibt mit Petrolether als erste orangefarbene Zone **1b** (IR [1]). Mit einem Lösungsmittelgemisch von Petrolether/ CH_2Cl_2 8:1 eluiert man eine Zone, die nicht umgesetztes **2c** enthält. Weitere Erhöhung der Polarität des Laufmittels auf Petrolether/ CH_2Cl_2 4:1 ergibt eine braune Zone mit **5**, das aus Petrolether/ CH_2Cl_2 25:1 bei $-30^\circ C$ umkristallisiert werden kann (Ausbeute: 70 mg, 27%) (Festpunkt in Tabelle 7).

6.4. Massenspektren: EI, [m/e (Intensität in %)]

2a: M^+ : 676(12); M^+-nCO ($n = 1-9$): 648(5), 620(36), 592(22), 564(33), 536(49), 508(60), 480(52), 452(41), 424(34); $Fe_3Se(PH)(PhCCH)^+$: 382(100); Fe_3SePH^+ : 280(43); Fe_3SeP^+ : 279(58); Fe_3SeH^+ : 249(53); Fe_2SeP^+ : 223(11); Fe_2Se^+ : 192(17); $PhCCH^+$: 102(11); Fe^+ : 56(6).

2b: M^+ : 656(18); M^+-nCO ($n = 1-9$): 628(3), 600(41), 572(74), 544(10), 516(65), 488(100), 460(89), 432(50), 404(55); $Fe_3Se(PH)(^tBuCCH)^+$: 362(72); $Fe_3Se(PH)(HCCH)^+$: 306(52); Fe_3SePH^+ : 280(89); Fe_3SeP^+ : 279(88); Fe_3Se^+ : 248(12); Fe_2SeP^+ : 223(14); Fe_2Se^+ : 192(9); Fe_2P^+ : 143(2); Fe_2^+ : 112(4); $^tBuC_2H_3^+$: 84(2).

2c: M^+ : 670(13); M^+-nCO ($n = 1-9$): 642(1), 614(31), 586(41), 558(11), 530(26), 502(55), 474(52), 446(31), 418(46); $Fe_3Se(PH)(^tBuCCH)^+$: 362(61); $Fe_3Se(PH)(HCCH)^+$: 306(43); $Fe_3SeP(HCCH)^+$: 305(40); Fe_3SePH^+ : 280(88); Fe_3SeP^+ : 279(100); Fe_3Se^+ : 248(8); Fe_2SeP^+ : 223(12); Fe_2Se^+ : 192(3); Fe_2^+ : 112(7); FeH^+ : 57(19).

2d: M^+ : 730(13); M^+-nCO ($n = 1-9$): 702(3),

674(40), 646(47), 618(10), 590(69), 562(60), 534(49), 506(100), 478(92); $Fe_3Se(P^tBu)(MeO_2CCCOMe)^+$: 450(8); $Fe_3Se(PH)(MeO_2CCCCO_2Me)^+$ und $Fe_3Se(P^tBu)(MeOCCCOMe)^+$: 422(46); $Fe_3Se(P^tBu)(MeCCMe)^+$: 390(25); $Fe_3Se(PH)(MeOCCCOMe)^+$: 366(38); $Fe_3Se(PH)(MeOCCH)^+$: 336(33); $Fe_3Se(PH)(MeCCMe)^+$: 334(33); $Fe_3Se(PH)(HCCH)^+$: 306(46); Fe_3SeP^+ : 279(34); Fe_2SeP^+ : 223(5); Fe_2^+ : 112(2); FeH^+ : 57(21).

2e: M^+ : 718(4); M^+-nCO ($n = 2-9$): 662(16), 634(24), 606(17), 578(26), 550(41), 522(39), 494(36), 466(46); $Fe_3(CO)_2Te(P^tBu)^+$: 440(13); $Fe_3Te(PH)(^tBuCCH)^+$: 410(60); $Fe_3Te(P^tBu)^+$: 384(19); $Fe_3Te(PH)(HCCH)^+$: 354(38); Fe_3TePH^+ : 328(100); Fe_3Te^+ : 296(11); Fe_2TeP^+ : 271(24); Fe_2Te^+ : 240(6); Fe_2^+ : 112(4); FeH^+ : 57(30).

3: M^+ : 536(26); M^+-nCO ($n = 1-6$): 508(64), 486(41), 452(36), 424(59), 396(41), 368(57); $Fe_2Se(PH)(PhCCH)^+$: 326(100); Fe_2SePH^+ : 224(32); Fe_2Se^+ : 192(19); Fe_2^+ : 112(2); $PhCCH^+$: 102(3); Fe^+ : 56(5).

4: M^+ : 832(2); M^+-nCO ($n = 1-7$): 804(3), 776(6), 748(9), 720(15), 692(12), 636(28); $Fe_3Se(PH)(^tBuCP)_3^+$: 580(44); $Fe_3Se(PH)(^tBuCP)_2(HCP)^+$: 524(12); $Fe_3Se(PH)(^tBuCP)_2^+$: 480(9); $(^tBuCP)_3^+$: 300(45); Fe_3Se^+ : 248(13); $(^tBuCP)_2^+$: 200(21); Fe_2Se^+ : 192(17); Fe_2^+ : 112(19); $^tBuCP^+$: 100(57); FeH^+ : 57(100).

5: M^+ : 742(17); M^+-nCO ($n = 1-7$): 714(19), 686(2), 658(25), 630(43), 602(64), 574(56), 546(41); $Fe_3Se(P^tBu)(^tBuCP)(^tBuCCH)^+$: 518(64); $Fe_3Se(PH)(^tBuC(CO)P)(^tBuCCH)^+$: 490(7); $Fe_3Se(PH)(^tBuCP)(^tBuCCH)^+$: 462(55); $Fe_3Se(PH)(HCP)(^tBuCCH)^+$: 406(19); $Fe_3SeP_2^+$: 310(100); Fe_3SeP^+ : 279(25); Fe^+ : 56(12).

Dank

Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler und Herrn St. Pitter danken wir für die Aufnahme von Massenspektren. Herrn D. Günauer danken wir für die elektrochemischen Messungen. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Literatur und Bemerkungen

- 1 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 25.
- 2 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 237.
- 3 K. Knoll, G. Huttner und K. Evertz, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 97.
- 4 Th. Fässler, D. Buchholz, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1989) 297.

- 5 C. Charrier, J. Guilhem und F. Mathey, *J. Org. Chem.*, **46** (1981) 3.
- 6 (a) H. Weber und R. Bryan, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 182; (b) D. Seyferth und R. Henderson, *J. Organomet. Chem.*, **182** (1979) C39.
- 7 Für eine Übersicht s. M. Regitz und P. Binger, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27** (1988) 1484.
- 8 "side-on"-Koordination: S. I. Al-Reayes, S. I. Klein, H. W. Kroto, M. F. Meidine und J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 930.
- 9 "end-on"-Koordination: P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, J. A. Zora, G. Heffrey-Leigh und M. Abu Bakar, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 474.
- 10 M_2CP -Tetraedrane: (a) J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto und J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 1141; (b) J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, M. F. Meidine und J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.*, **238** (1982) C82; (c) R. Bartsch, J. F. Nixon und N. Sarjudeen, *J. Organomet. Chem.*, **294** (1985) 267; (d) G. Becker, W. A. Herrmann, W. Kalcher, G. W. Kriechbaum, C. Pahl, C. T. Wagner und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22** (1983) 413; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 501; (e) P. B. Hitchcock, M. J. Maah und J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.*, **333** (1987) 337.
- 11 (a) K. Jonas, *Angew. Chem.* **97** (1985) 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **24** (1985) 295; (b) P. B. Hitchcock, M. J. Maah und J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 737; (c) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz und W. Rösch, *Angew. Chem.*, **98** (1986) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25** (1986) 644; (d) P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, Yi-Hung Tsai, E. Raabe, C. Krüger und M. Regitz, *Chem. Ber.*, **121** (1988) 637; (e) M. Driess, D. Hu, H. Pritzkow, H. Schäufele, U. Zenneck, M. Regitz und W. Rösch, *J. Organomet. Chem.*, **334** (1987) C35; (f) A. R. Barron und A. H. Cowley, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 907; (g) R. Milczarek, W. Rüsseler, P. Binger, K. Jonas, K. Angermund, C. Krüger und M. Regitz, *Angew. Chem.*, **99** (1987) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26** (1987) 907.
- 12 vgl. Ch. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, 3. Aufl., 1990, S. 325 ff; E. Sappa, A. Tiripicchio und P. Braunstein, *Chem. Rev.*, **83** (1983) 203.
- 13 P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott und M. Regitz, *J. Organomet. Chem.*, **323** (1987) C35.
- 14 S. I. Al-Reayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine und J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 1080.
- 15 S. I. Al-Reayes, P. B. Hitchcock und J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 928.
- 16 P. B. Hitchcock, M. J. Maah und J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 658.
- 17 Eine Übersicht über ^{31}P -NMR-Resonanzen Phosphor-verbrückter Komplexe gibt A. J. Carty, *Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser.*, **196** (1982) 163.
- 18 Programm PANIC der Fa. Bruker.
- 19 J. Weidler, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981 S. 119.
- 20 **2a:** $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PSe}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Nr. 14 [21], $a = 933.1(8)$, $b = 990.4(8)$, $c = 2593(3)$ pm, $\beta = 97.02(8)^\circ$, $V = 2377(3) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 203$ K, θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 2551 unabhängige Reflexe, 1929 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 302 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0329$, $R_2 = 0.0272$.
- 2c:** $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PSe}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Nr. 14 [21], $a = 946.9(5)$, $b = 1528(1)$, $c = 1721(1)$ pm, $\beta = 75.53(4)^\circ$, $V = 2411(2) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 203$ K, θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 3790 unabhängige Reflexe, 3020 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 303 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0326$, $R_2 = 0.0283$.
- 2e:** $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PTe}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Nr. 14 [21], $a = 936.2(7)$, $b = 1579(2)$, $c = 1744(3)$ pm, $\beta = 74.6(1)^\circ$, $V = 2485(5) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 213$ K, θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.4 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 3864 unabhängige Reflexe, 3281 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 304 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0439$, $R_2 = 0.0402$.
- 3:** $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PSe}$, orthorhombisch, Raumgruppe $Pca2_1$, Nr. 29 [21], $a = 1485(1)$, $b = 837.4(7)$, $c = 1590(1)$ pm, $V = 1977(2) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 213$ K, θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 1799 unabhängige Reflexe, 1403 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 235 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0467$, $R_2 = 0.0406$.
- 4:** $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Fe}_3\text{O}_7\text{P}_4\text{Se}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, Nr. 2 [21], $a = 1017(1)$, $b = 1140(1)$, $c = 1633(2)$ pm, $\alpha = 96.96(9)^\circ$, $\beta = 101.43(8)^\circ$, $\gamma = 111.72(8)^\circ$, $V = 1685(3) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 213$ K, θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.5 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 3817 unabhängige Reflexe, 2902 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 371 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0481$, $R_2 = 0.0438$.
- 5:** $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{Fe}_3\text{O}_8\text{P}_2\text{Se}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, Nr. 14 [21], $a = 1608.2(7)$, $b = 1199.1(5)$, $c = 1556.5(6)$ pm, $\beta = 100.24(4)^\circ$, $V = 2953(2) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 248$ K, θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 4617 unabhängige Reflexe, 3759 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 349 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0290$, $R_2 = 0.0258$.
- Die Messungen erfolgten auf einem Siemens (Nicolet-Syntax) R3m/V-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL-PLUS [22]. Weitere Informationen zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56488, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 21 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 1, 3. Auflage, The Kynoch Press, Birmingham, 1969.
- 22 G. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Göttingen, 1988.
- 23 D. L. Thorn und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 126.
- 24 (a) B. Eber, D. Buchholz, G. Huttner, Th. Fässler, W. Imhof, M. Fritz, J. C. Jochims, J. C. Daran und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, **401** (1991) 49; (b) B. Eber, G. Huttner, D. Günauer, W. Imhof und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **414** (1991) 361.
- 25 (a) G. Becker, G. Gresser und W. Uhl, *Z. Naturforsch. B, Anorg. Chem. Org. Chem.*, **36** (1981) 16; (b) G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Weeber und M. Westerhausen, *Nova Acta Leopold. (NF)*, **59** (1985) 55.