

ÖFFNUNG EINER Fe–Fe-BINDUNG IN $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})]^-$ DURCH ELEKTROPHILE REAGENZIEN AUS DER FÜNFTEN UND SECHSTEN HAUPTGRUPPE

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 2. November 1982)

Summary

The anions of the cluster salt $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})][\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]$ ($\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$ (I); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ (II)) react with monohalides XCl ($\text{X} = \text{PR}'_2, \text{AsR}'_2, \text{SbR}'_2, \text{SR}', \text{SeR}'$; $\text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$) to give the neutral complexes $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})(\mu_2\text{-X})$ (III–XII).

X-ray analyses show that in these products one of the Fe–Fe bonds is opened and bridged by the μ_2 -ligand X. In some cases, the synthesis of the trinuclear clusters is accompanied by formation of the dinuclear species $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-SR})(\mu_2\text{-X})$ ($\text{X} = \text{PPh}_2$, (XIII); $\text{X} = \text{SPh}$, (XIV)) as by-products. In a formal sense this corresponds to loss of an $\text{Fe}(\text{CO})_3$ group from the trinuclear complexes. The geometry of $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\mu_2\text{-PPh}_2)$ (XIII) has been elucidated by X-ray analysis.

Zusammenfassung

Die Clusteranionen von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})][\text{t-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]$ ($\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$ (I); $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$ (II)) reagieren mit Monohalogenverbindungen XCl ($\text{X} = \text{PR}'_2, \text{AsR}'_2, \text{SbR}'_2, \text{SR}', \text{SeR}'$; $\text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$) zu den Neutralkomplexen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})(\mu_2\text{-X})$ (III–XII).

Röntgenstrukturanalysen belegen, dass in diesen Produkten eine Fe–Fe-Bindung geöffnet und durch den μ_2 -Liganden X überbrückt ist. Neben diesen dreikernigen Clustern entstehen in einigen Fällen zweikernige Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-SR})(\mu_2\text{-X})$ ($\text{X} = \text{PPh}_2$, (XIII); $\text{X} = \text{SPh}$ (XIV)) als Nebenprodukte. Ihre Bildung entspricht formal der Abspaltung einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe aus den dreikernigen Komplexen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})(\mu_2\text{-X})$. Der Bau von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\mu_2\text{-PPh}_2)$ (XIII) wurde strukturanalytisch gesichert.

* Korrespondenz-Autor.

Einleitung

Die Clusteranionen $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})]^-$ erweisen sich als flexible Nucleophile:

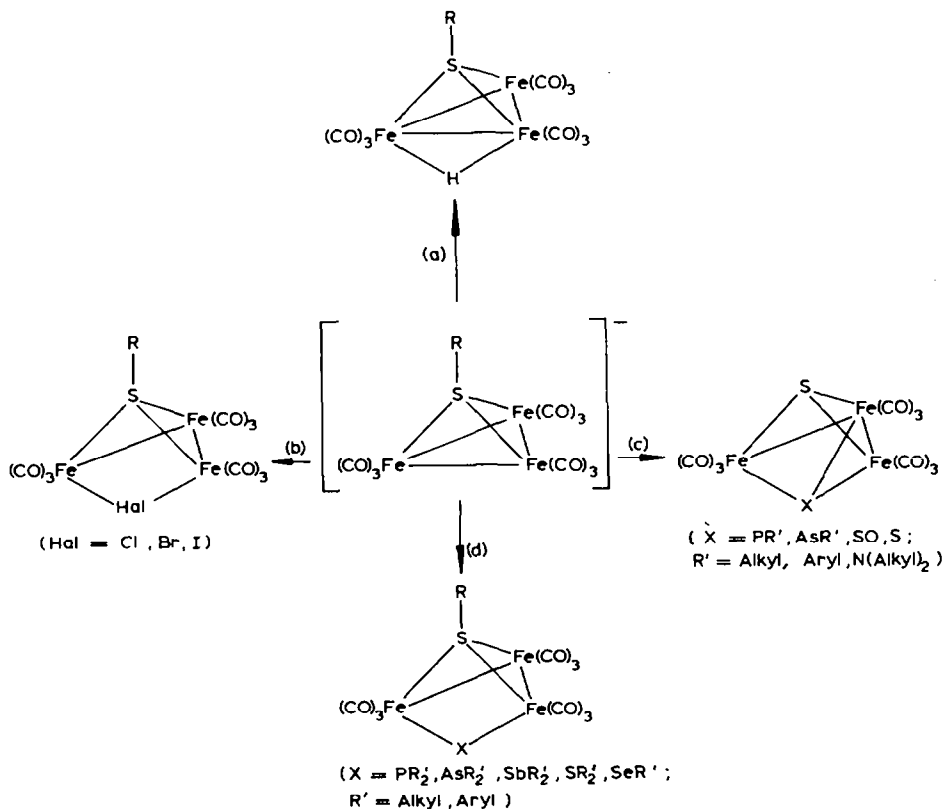
(a) Mit Protonen setzen sie sich zu den aus Arbeiten von Haines [1] bekannten Neutralkomplexen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-SR})$ um, aus denen sie umgekehrt durch Deprotonierung leicht zugänglich sind [2].

(b) Mit Halogenen oder Halogenverbindungen, welche positiviertes Halogen enthalten, bilden sie μ_2 -halogenverbrückte Neutralkomplexe $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Hal})(\mu_3\text{-SR})$, (Hal = Cl, Br, I) [3].

(c) Mit Dihalogenverbindungen XCl_2 reagieren sie, soweit X nicht zu elektronegativ ist (X = PR', AsR', SO, S), unter Eliminierung von RCl und Cl^- zu beidseitig μ_3 -verbrückten, einfach kantengeöffneten Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-X})$ [4].

(d) Die bei der Reaktion nach (c) erwartete Zwischenstufe $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})(\mu_2\text{-XCl})$ konnte nicht gefasst werden [4]. Einen Hinweis auf ihr intermediäres Auftreten bildet die Entstehung stabiler Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})(\mu_2\text{-X})$ aus $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})][t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]$ und XCl (X = PR', AsR', SbR', SR', SeR'; R' = Alkyl, Aryl), über die hier berichtet wird (Schema 1).

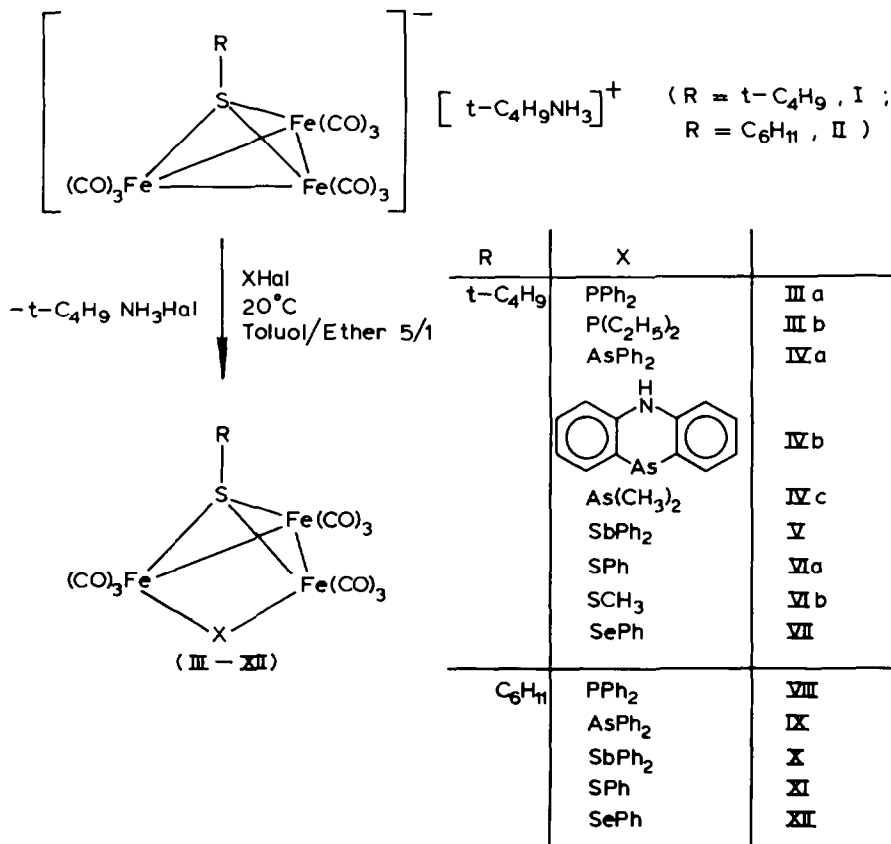
SCHEMA 1



Präparative, spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse

Monohalogenverbindungen XHal ($R'_2E\text{Hal}$, $E = \text{P, As, Sb}$ bzw. $R'\text{SCl}$ oder $R'\text{SeCl}$) reagieren mit $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})][t\text{-C}_4\text{H}_9\text{NH}_3]$ ($R = t\text{-C}_4\text{H}_9$, (I); $R = \text{C}_6\text{H}_{11}$, (II)) in guten Ausbeuten zu den kantengeöffneten Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})(\mu_2\text{-X})$ ($X = R'_2E$ bzw. $R'\text{S, R}'\text{Se}$) (siehe Schema 2).

SCHEMA 2



Nach chromatographischer Aufarbeitung erhält man die Produkte in Ausbeuten zwischen 44 und 89% in Form braunroter kristalliner Festkörper. Die Verbindungen sind an Luft beständig und zersetzen sich ohne zu schmelzen erst bei Temperaturen oberhalb 120°C. IR-Spektren der Zersetzungsprodukte lassen auf das Vorliegen von zweikernigen Komplexen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-SR})(\mu_2\text{-X})$ [5] schliessen. Diese Komplexe entstehen im Falle von $X = \text{PPh}_2$ und SPh bereits bei der Darstellung der dreikernigen Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SC}_6\text{H}_{11})(\mu_2\text{-X})$ in grösseren Mengen (14–20%) als Nebenprodukte (siehe Schema 3).

Die dreikernigen Verbindungen III–XII haben ebenso wie die zweikernigen Verbindungen XIII und XIV jeweils sehr ähnliche IR-Spektren (vgl. Tab. 1). Bei den dreikernigen Clustern beobachtet man ein charakteristisches Muster von 6–7 schar-

(Fortsetzung s. S. 416)

TABELLE I
SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN I–XIV

Verbindung		IR ($\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen) ^a	¹ H-NMR	³¹ P-FT-NMR
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]\{\text{H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)\}$	(I)	2032m, 1961s, 1943vs, 1918s	1.64 (S,9H,Anion); 1.39 (S,9H) 3.74 (breit, 3H) ^b	
$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-C}_6\text{H}_{11})]\{\text{H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)\}$	(II)	2032m, 1966s, 1944vs, 1918s	0.7–3.0 (M,11H,Anion); 1.42 (S,9H) 3.78 (breit,3H) ^b	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-PPh}_2)$	(IIIa)	2067m, 2034vs, 2013vs, 1996vs, 1978m, 1962w, 1955w	1.80 (S,9H), 7.60 (M,10H) ^b	– 45.9
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-P(C}_2\text{H}_5)_2)$	(IIIb)	2065m, 2031vs, 2006vs, 1994vs, 1973m, 1954w	1.17 (S,9H), 0.66,1.15 (DT, 3H, $J(\text{HH})$ 7.5 Hz, $J(\text{PH})$ 15.5 Hz); 1.52, 1.68 (DQ, 2H, $J(\text{HH})$ 7.5 Hz, $J(\text{PH})$ ~ 4 Hz) ^c	– 50.7
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-AsPh}_2)$	(IVa)	2066m, 2032vs, 2012vs, 1994vs, 1976m, 1961w, 1955w	1.75 (S,9H), 7.50 (M,10H) ^b	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-As(C}_{12}\text{H}_9\text{N)})$	(IVb)	2064m, 2031vs, 2007vs, 1992s, 1977m, 1955w	1.83 (S,9H), 6.9–8.9 (M,8H), 8.7 (breit, 1H _{NH}) ^b	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-As(CH}_3)_2)$	(IVc)	2065m, 2031vs, 2007vs, 1993vs, 1974m, 1955w	1.07 (S,9H), 0.83 (S,3H), 1.13 (S,3H) ^c	

$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-SbPh}_2)$	(V)	2063m, 2028vs, 2009vs, 1991vs, 1973m, 1960w, 1955w	1.70 (S,9H), 7.60 (M,10H) ^b	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-SPh})$	(VIa)	2076m, 2047vs, 2017vs, 2006s, 1988m, 1966w, 1957w	1.75 (S,9H), 7.45 (M,3H), 7.95 (M,2H) ^b	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-SCH}_3)$	(VIb)	2076m, 2045vs, 2014vs, 2006s, 1998m, 1984m, 1966w, 1957w	1.65 (S,9H), 1.95 (S,3H) ^b 1.07 (S,9H), 1.42 (S,3H) ^c	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-SePh})$	(VII)	2073m, 2043vs, 2016vs, 2002s, 1987m, 1964w, 1957w	1.72 (S,9H), 7.50 (M,3H), 8.05 (M,2H) ^b	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-C}_6\text{H}_{11})(\mu_2\text{-PPh}_2)$	(VIII)	2067m, 2033vs, 2013vs, 1996vs, 1978m, 1963w, 1955w	0.75–3.25 (M,11H), 7.65 (M,10H) ^c	– 48.7
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-C}_6\text{H}_{11})(\mu_2\text{-AsPh}_2)$	(IX)	2067m, 2033vs, 2012vs, 1994vs, 1978m, 1963w, 1955w	0.6–3.25 (M,11H), 7.65 (M,10H) ^c	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-C}_6\text{H}_{11})(\mu_2\text{-SbPh}_2)$	(X)	2063m, 2029vs, 2009vs, 1991vs, 1973m, 1962w, 1955w	0.8–3.5 (M,11H), 7.50 (M,10H) ^b 0.75–3.0 (M,11H), 7.2,7.6 (M,10H) ^c	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-C}_6\text{H}_{11})(\mu_2\text{-SPh})$	(XI)	2076m, 2047vs, 2017vs, 2005s, 1989m, 1966w, 1956w	0.6–3.25 (M,11H), 7.1 (M,3H), 7.8 (M,2H) ^c	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-C}_6\text{H}_{11})(\mu_2\text{-SePh})$	(XII)	2073m, 2043vs, 2016vs, 2002s, 1987m, 1964w, 1956w	0.75–3.0 (M,11H), 7.5 (M,3H), 8.05 (M,2H), ^b	
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-S-C}_6\text{H}_{11})(\mu_2\text{-PPh}_2)$	(XIII)	2061m, 2024vs, 1992s, 1982s	0.7–2.5 (M,11H), 7.4 (M,10H) ^d	144.8
$\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-S-C}_6\text{H}_{11})(\mu_2\text{-SPh})$	(XIV)	2071m, 2037vs, 2001s, 1991s	0.7–2.5 (M,11H), 7.5 (M,10H) ^d	

^a Gemessen in Tetrahydrofuran (I, II) und n-Pentan (II–XIV). ^b Aceton-*d*₆. ^c Benzol-*d*₆. ^d CD₂Cl₂.

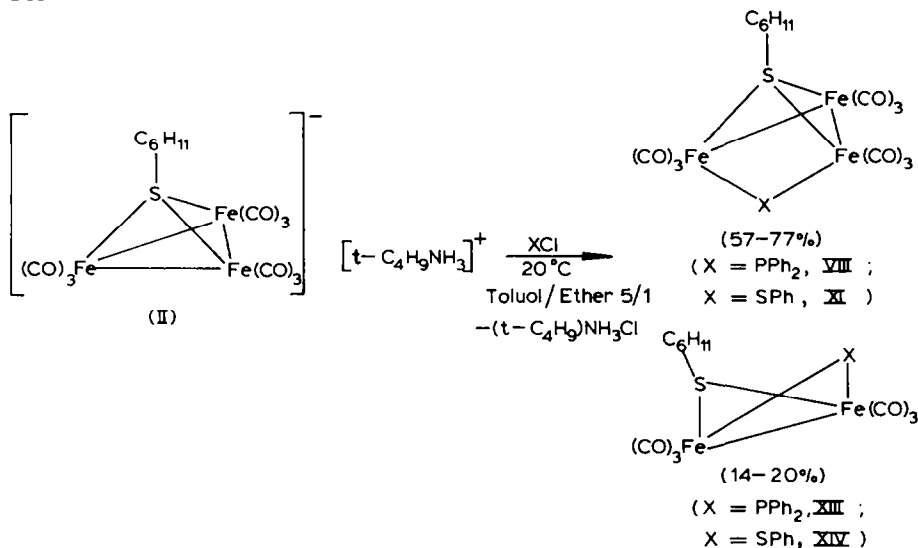
TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN III–XII; m/e (rel. Intensität in %)

Ion	IIIa (E = P, R' = Ph)	IIIb (E = P, R' = C ₂ H ₅)	IVa (E = As, R' = Ph)	IVc (E = As, R' = CH ₃)	V (E = Sb, R' = Ph)	Via (E = S, R' = Ph)	VIIb (E = S, R' = CH ₃)
M^+	694 (2)	598 (7)	738 (15)	614 (19)	785 (–)	618 (1)	556 (2)
$M^+ - CO$	666 (4)	570 (55)	710 (7)	586 (58)	757 (–)	590 (13)	528 (21)
$M^+ - 2CO$	638 (23)	542 (6)	682 (18)	558 (5)	729 (19)	562 (37)	500 (44)
$M^+ - 3CO$	610 (16)	514 (24)	654 (8)	530 (24)	701 (–)	534 (8)	472 (12)
$M^+ - 4CO$	582 (30)	486 (30)	626 (10)	502 (39)	673 (–)	506 (18)	444 (11)
$M^+ - 5CO$	554 (28)	458 (100)	598 (15)	474 (95)	645 (9)	478 (27)	416 (65)
$M^+ - 6CO$	526 (52)	430 (100)	570 (17)	446 (95)	617 (4)	450 (36)	388 (80)
$M^+ - 7CO$	498 (80)	402 (54)	542 (28)	418 (62)	589 (2)	422 (63)	360 (75)
$M^+ - 8CO$	470 (70)	374 (85)	514 (28)	390 (83)	561 (88)	394 (50)	332 (70)
$M^+ - 9CO$	442 (30)	346 (57)	486 (18)	362 (70)	533 (32)	366 (58)	304 (38)
$M^+ - 8CO, - Fe$	414 (65)	318 (70)	458 (50)	334 (70)	505 (29)	338 (7)	276 (18)
$M^+ - 9CO, - Fe$	386	290	430	306	477	310	248
$Fe_3SER'_2^+$	385 (100)	289 (90)	429 (100)	305 (100)	476 (100)	309 (100)	247 (45)
Fe_3SER^+	308 (15)	260 (43)	352 (43)	290 (75)	399 (53)	309	247
Fe_3SE^+	231 (12)	231 (38)	275 (38)	275 (100)	322 (51)	232 (50)	232 (100)
$Fe_2SER'_2^+$	329 (7)	233 (34)	373 (34)	249 (20)	420 (27)	–	–
Fe_2SER^+	252 (10)	204 (24)	296 (24)	234 (54)	343 (66)	253 (38)	191 (14)
Fe_2SE^+	175 (10)	175 (28)	219 (28)	219 (53)	266 (33)	176 (40)	176 (60)
Fe_2S^+	144 (5)	144 (22)	144 (22)	144 (33)	144 (41)	144 (10)	144 (23)

Ion	VII (E = Se, R' = Ph)	VIII (E = P, R' = Ph)	IX (E = As, R' = Ph)	X (E = Sb, R' = Ph)	XI (E = S, R' = Ph)	XII (E = Se, R' = Ph)
M^+	665 (2)	720 (1)	764 (-)	811 (-)	644 (2)	691 (3)
$M^+ - CO$	637 (4)	692 (1)	736 (-)	783 (-)	616 (2)	663 (5)
$M^+ - 2CO$	609 (22)	664 (13)	708 (6)	755 (13)	588 (3)	635 (15)
$M^+ - 3CO$	581 (9)	636 (8)	680 (2)	727 (-)	560 (1)	607 (7)
$M^+ - 4CO$	553 (12)	608 (5)	652 (3)	699 (-)	532 (2)	579 (12)
$M^+ - 5CO$	525 (23)	580 (20)	624 (23)	671 (12)	504 (24)	551 (14)
$M^+ - 6CO$	497 (43)	552 (18)	596 (13)	643 (8)	476 (7)	523 (12)
$M^+ - 7CO$	469 (29)	524 (46)	568 (13)	615 (-)	448 (44)	495 (30)
$M^+ - 8CO$	441 (38)	496 (24)	540 (51)	587 (53)	420 (25)	467 (32)
$M^+ - 9CO$	413 (45)	468 (7)	512 (8)	559 (16)	392 (26)	439 (36)
$M^+ - 8CO, - Fe$	385 (13)	440 (90)	484 (84)	531 (32)	364 (65)	411 (12)
$M^+ - 9CO, - Fe$	357	412 (84)	456 (100)	503 (53)	336 (80)	383 (30)
$Fe_3SER'_2^+$	(80)	385 (3)	429 (15)	476 (10)	-	-
$Fe_3SER'^+$	356	308 (2)	352 (11)	399 (59)	309 (2)	356 (21)
Fe_3SE^+	279 (100)	231 (2)	275 (7)	322 (22)	232 (6)	279 (100)
$Fe_2SER'_2^+$	-	329 (100)	373 (64)	420 (29)	-	-
$Fe_2SER'^+$	300 (21)	252 (65)	296 (59)	343 (100)	253 (100)	300 (42)
Fe_2SE^+	223 (40)	175 (25)	219 (75)	266 (26)	176 (80)	223 (35)
Fe_2S^+	144 (10)	144 (17)	144 (11)	144 (41)	144 (17)	144 (15)

SCHEMA 3



fen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen, das dem der Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Hal})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ [3] sehr ähnlich ist. Gegenüber den $\nu(\text{CO})$ -Spektren der Eduktanionen I bzw. II sind die Signale jeweils deutlich kurzwellig verschoben; für die Anionen, die nahezu C_{3v} -Symmetrie aufweisen [2], treten jedoch nur 4 $\nu(\text{CO})$ -Banden auf, während in den verbrückten Komplexen III–XII die Gerüstsymmetrie höchstens C_s sein kann und in Einklang damit die Bandenzahl deutlich erhöht ist.

Insgesamt zeigen die Bandenlagen für III–XII nur eine sehr geringe Substituentenabhängigkeit. In der Reihenfolge der Brückenelemente P, As, Sb verschiebt sich der Schwerpunkt der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen geringfügig langwellig. Der gleiche Effekt ist beim Ersatz von S gegen Se zu beobachten. Dabei zeigen die schwefel- und selenverbrückten Verbindungen deutlich kürzerwellige Absorptionen als ihre Analoga mit Brückenelementen aus der V. Hauptgruppe. Deutet man diese Beobachtung als Folge der unterschiedlichen Elektronegativität der Brückenatome, so fügen sich auch die Spektren der halogenverbrückten Komplexe $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Hal})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ [3] in diese Reihenfolge ein; ebenso entspricht das Spektrum von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-NPh}_2)$ mit Banden bei 2075w, 2043vs, 2015s, 2004m, 1990m, 1972w, 1954w, 1950w cm^{-1} [6] dieser Tendenz. Die $\nu(\text{CO})$ -Spektren der zweikernigen Verbindungen XIII und XIV entsprechen in Lage und Bandenmuster den literaturbekannten Absorptionen von Komplexen des Typs $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-X})_2$ [7]. Für XIII liegen die Schwingungsfrequenzen nahe beim arithmetischen Mittel einander entsprechender Banden von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-SC}_6\text{H}_{11})_2$ [8] und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-PPh}_2)_2$ [9].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entsprechen den Erwartungen (vgl. Tab. 1). Sie sind dadurch kompliziert, dass die Reste R' der Brückengruppierungen ER'_2 (E = P, As, Sb) wegen ihrer *exo*- und *endo*-Position chemisch verschieden sind. Dieser Effekt lässt sich bei den alkylsubstituierten Verbindungen ($R' = \text{Alkyl}$, IIIb und IVc) leicht analysieren. Bei den arylsubstituierten Komplexen ($R' = \text{Aryl}$) geben sich die chemisch unterschiedlichen Arylgruppen nur im Falle von X mit Benzol- d_6 als Lösungsmittel klar zu erkennen. Für die Verbindungen VI, VII, XI und XII liegt das

Epimerengleichgewicht offenbar vollständig auf der Seite des sterisch weniger gehinderten Isomeren, da weder für VIb noch für den analogen literaturbekannten Komplex $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ [1] eine Verdoppelung der Alkylprotonensignale beobachtet wird. Da es denkbar erschien, dass die Verbindungen VI, VII, XI und XII zwischen den Formen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SR})(\mu_2\text{-ER}')$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-ER}')(\mu_2\text{-SR})$ ($\text{E} = \text{S, Se}$) equilibrieren, wurden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe VI im Temperaturbereich von -70 bis 100°C untersucht. Es liessen sich keine Veränderungen feststellen, die auf eine solche Equilibrierung hinweisen. Damit ist auch ausgeschlossen, dass im untersuchten Temperaturbereich die Reste R' am μ_2 -Schwefel zwischen *exo*- und *endo*-Positionen equilibrieren. Die Rigidität der Brückenordnung zeigt sich auch für IVc, wo zwischen -50 und 80°C keine Veränderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums beobachtet wird, die auf einen Austausch *exo*- und *endo*-ständiger Methylgruppen schliessen liesse.

Die Phosphoresonanzen (vgl. Tab. 1) der Komplexe III und VIII, in denen PR'_2 -Gruppen zwei nicht aneinander gebundene Eisenatome verbrücken, liegen wie erwartet [10] bei deutlich höherem Feld (ca. -50 ppm) als die Resonanz des Brückenphosphors von XIII, der eine Metall-Metall-Bindung überbrückt (144.8 ppm). Die Massenspektren der Komplexe III–XII (vgl. Tab. 2) zeigen jeweils ähnliche Fragmentierungsmuster. Das Moleküllion kann ausser für V, IX und X mit jeweils geringer Intensität beobachtet werden. Im niedrigeren Massenbereich schliessen sich Fragmentserien an, die der Abspaltung von bis zu 9 CO-Gruppen entsprechen. Bei den $\text{t-C}_4\text{H}_9$ -Derivaten III–VII schliesst sich an die Abspaltung der CO-Gruppen der Verlust des $\text{t-C}_4\text{H}_9$ -Restes bzw. eines Fe-Atoms an. Bei der gewählten Auflösung liess sich hier nicht zweifelsfrei zwischen den durch Abspaltung eines Fe-Atoms bzw. des $\text{t-C}_4\text{H}_9$ -Restes entstehenden Massenlinien unterscheiden. Für die cyclohexylsubstituierten Verbindungen VIII–XII besteht diese Mehrdeutigkeit nicht. Bei allen Verbindungen III–XII treten als charakteristische Fragmente die Ionen $\text{Fe}_2\text{SER}'^+$, Fe_2SE^+ und Fe_2S^+ auf. Die Verbindung XIII (siehe experimenteller Teil) fragmentiert unter sukzessivem Verlust aller 6 CO-Gruppen. Daran schliessen sich die Abspaltungen des schwefelständigen Restes und der phosphorständigen Phenylgruppen an.

Röntgenstrukturanalysen

Geeignete Einkristalle (maximale Abmessung 0.5 mm) wurden für IVc, XI und XII aus Toluol, für XIII aus n-Pentan bei -30°C erhalten. Auf einem Syntex-P3-Diffraktometer wurden die Beugungsdaten bestimmt (Mo-K_α , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator; ω -scan, $\Delta\omega = 1.1^\circ$, $2 \leq \dot{\omega} \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$). Die Lösung (direkte Methoden) und Verfeinerung der Strukturen wurde mit den Programmsystemen Syntex EXTL (für IVc) bzw. SHELXTL (für XI, XII und XIII) durchgeführt.

IVc: $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{AsFe}_3\text{O}_9\text{S}$, Molmasse 613.80 , $P\bar{1}$, a $924.1(7)$, b $1623(1)$, c $1633(1)$ pm, α $110.55(6)$, β $101.90(6)$, γ $91.61(6)^\circ$, V $2230 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, d_{ber} 1.83 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 36.6 cm^{-1} , T 221 K , 2952 unabhängige signifikante ($I > 4\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.067$.

XI: $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{S}_2$, Molmasse 644.01 , $P2_1/c$, a $1331(2)$, b $1159(2)$, c $2627(3)$ pm, β $141.68(5)^\circ$, V $2514 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, d_{ber} 1.70 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}_\alpha)$ 19.6 cm^{-1} , T 233 K , 1872 unabhängige signifikante ($I > 3\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.054$.

TABELLE 3

ATOMPARAMETER UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON IVc^a

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i>
As	0.3393(2)	0.0996(1)	0.1832(1)	
Fe(1)	0.4370(3)	0.1974(1)	0.1231(1)	
Fe(2)	0.3404(2)	0.2092(1)	0.3252(1)	
Fe(3)	0.2696(2)	0.3074(1)	0.2222(1)	
S	0.4884(4)	0.2782(2)	0.2708(2)	
C(1)	0.150(2)	0.025(1)	0.112(1)	3.6(4)
C(2)	0.465(2)	0.005(1)	0.190(1)	4.1(4)
C(3)	0.660(2)	0.3580(9)	0.335(1)	1.8(3)
C(4)	0.658(2)	0.392(1)	0.434(1)	5.4(5)
C(5)	0.663(3)	0.429(2)	0.299(2)	6.1(5)
C(6)	0.794(3)	0.300(1)	0.322(2)	5.9(5)
C(11)	0.290(2)	0.155(1)	0.027(1)	3.1(4)
O(11)	0.191(2)	0.1265(9)	-0.0348(9)	4.8(3)
C(12)	0.510(2)	0.275(1)	0.087(1)	3.6(4)
O(12)	0.562(2)	0.324(1)	0.059(1)	6.1(3)
C(13)	0.572(2)	0.126(1)	0.092(1)	4.3(4)
O(13)	0.663(2)	0.078(1)	0.073(1)	7.1(4)
C(21)	0.434(2)	0.143(1)	0.381(1)	3.2(4)
O(21)	0.490(2)	0.0952(9)	0.4148(9)	5.1(3)
C(22)	0.154(2)	0.177(1)	0.315(1)	2.9(3)
O(22)	0.028(1)	0.1517(8)	0.3013(8)	4.3(3)
C(23)	0.343(2)	0.295(1)	0.427(1)	2.9(3)
O(23)	0.348(1)	0.3528(9)	0.4975(9)	4.8(3)
C(31)	0.095(2)	0.253(1)	0.158(1)	2.4(3)
O(31)	-0.026(1)	0.2202(8)	0.1164(8)	4.2(3)
C(32)	0.206(2)	0.383(1)	0.309(1)	2.3(3)
O(32)	0.158(1)	0.4356(8)	0.3652(8)	4.2(3)
C(33)	0.290(2)	0.381(1)	0.172(1)	3.8(4)
O(33)	0.300(1)	0.4368(9)	0.1382(9)	5.0(3)
As(1)	0.8845(2)	0.8288(1)	0.3423(1)	
Fe(4)	0.7977(2)	0.6989(1)	0.2128(1)	
Fe(5)	1.0397(2)	0.6428(1)	0.2945(1)	
Fe(6)	1.1417(2)	0.8157(1)	0.3489(1)	
S(1)	1.0386(4)	0.7196(2)	0.2108(2)	
C(14)	0.819(2)	0.839(1)	0.453(1)	4.8(4)
C(15)	0.819(2)	0.938(1)	0.327(1)	5.3(5)
C(16)	1.129(2)	0.700(1)	0.112(1)	2.2(3)
C(17)	1.166(2)	0.787(1)	0.107(1)	3.9(4)
C(18)	1.009(3)	0.641(2)	0.026(2)	6.2(5)
C(19)	1.269(2)	0.653(1)	0.131(1)	4.5(4)
C(41)	0.675(2)	0.760(1)	0.166(1)	3.0(3)
O(41)	0.589(1)	0.8026(8)	0.1388(9)	4.6(3)
C(42)	0.690(2)	0.660(1)	0.274(1)	2.5(3)
O(42)	0.621(1)	0.6318(8)	0.3098(8)	3.8(3)
C(43)	0.740(2)	0.602(1)	0.117(1)	3.4(4)
O(43)	0.693(2)	0.5345(9)	0.0530(9)	5.4(3)
C(51)	0.975(2)	0.533(1)	0.224(1)	2.7(3)
O(51)	0.933(1)	0.4581(8)	0.1815(8)	3.9(3)
C(52)	0.986(2)	0.641(1)	0.391(1)	2.4(3)
O(52)	0.956(1)	0.6344(8)	0.4559(9)	4.7(3)
C(53)	1.220(2)	0.618(1)	0.324(1)	3.1(4)
O(53)	1.342(1)	0.5981(8)	0.3482(9)	4.7(3)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Atom	x/a	y/b	z/c	B
C(61)	1.163(2)	0.923(1)	0.349(1)	3.1(4)
O(61)	1.177(2)	0.9934(9)	0.3451(9)	5.2(3)
C(62)	1.166(2)	0.830(1)	0.465(1)	2.7(3)
O(62)	1.180(1)	0.8356(8)	0.5373(9)	4.4(3)
C(63)	1.328(2)	0.803(1)	0.348(1)	3.4(4)
O(63)	1.458(2)	0.8040(9)	0.352(1)	5.9(3)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
As	1.94(8)	1.96(8)	2.86(8)	0.81(6)	0.84(6)	0.64(6)
Fe(1)	2.2(1)	2.4(1)	1.6(1)	0.78(9)	1.30(9)	0.09(8)
Fe(2)	1.4(1)	2.6(1)	2.0(1)	0.76(8)	0.96(8)	1.28(9)
Fe(3)	1.6(1)	2.2(1)	1.7(1)	0.99(8)	0.84(8)	0.78(8)
S	1.2(2)	2.1(2)	1.6(2)	0.7(1)	0.8(1)	0.7(1)
As(1)	1.41(8)	2.64(8)	2.00(8)	1.25(6)	0.90(6)	-0.42(6)
Fe(4)	1.0(1)	2.1(1)	1.33(9)	0.88(8)	0.75(8)	0.34(8)
Fe(5)	1.2(1)	2.2(1)	1.5(1)	1.06(8)	1.10(8)	0.63(8)
Fe(6)	1.2(1)	2.1(1)	1.8(1)	0.78(8)	0.90(8)	-0.10(8)
S(1)	1.3(2)	1.8(2)	1.1(2)	0.8(1)	1.1(1)	0.2(1)

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. Die anisotropen Temperaturfaktoren B_{ij} beziehen sich auf den Ausdruck $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$; B, B_{ij} in 10^4 pm^2 .

XII: $C_{21}H_{16}Fe_3O_9SSe$, Molmasse 690.91, $P2_1/c$, a 1331(1), b 1167.9(9), c 1746(2) pm, β 110.82(8)°, V $2537 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, d_{ber} 1.81 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 34.1 cm^{-1} , T 243 K, 2355 unabhängige signifikante ($I > 2\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.059$.

XIII: $C_{24}H_{21}Fe_2O_6PS$, Molmasse 580.14, $P2_1/c$, a 1507.1(6), b 1062.3(4), c 1625.9(6) pm, β 99.05(3)°, V $2571 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, d_{ber} 1.50 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 13.3 cm^{-1} , T 238 K, 2405 unabhängige signifikante ($I > 2\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.045$.

Für XI und XII konnten die Festkörperstrukturen wegen einer Fehlordnung der Cyclohexylreste noch nicht abschliessend verfeinert werden. Die wesentlichen Parameter der Gerüstgeometrie liegen jedoch zweifelsfrei fest*.

Die Strukturparameter der Komplexe IVc und XIII sind in Tab. 3 und Tab. 4 aufgeführt. Die wichtigsten Abstände der Verbindungen IVc, XI, XII und XIII sind in Tab. 5, die wichtigsten Winkel in Tab. 6 zusammengestellt. Figur 1 gibt jeweils eine Ansicht der Moleküle.

(Fortsetzung s. S. 424)

* Die Transformationsmatrix $\{1, 0, 0; 0, 1, 0; -2, 0, -1\}$ führt die Zelle von XI unter Erhalt des Raumgruppensymbols in eine Aufstellung über, welche die Isotypie von XI und XII erkennen lässt: a 1331, b 1159, c 1736 pm; β 110.25°. Die Schweratomkoordinaten für XI – Fe(1) 0.4175(2), 0.2215(2), 0.0302(1); Fe(2) 0.6461(3), 0.2751(2), 0.2269(1); Fe(3) 0.4681(3), 0.4208(2), 0.1004(1); S 0.3881(4), 0.2607(3), 0.1007(2); S(1) 0.6838(4), 0.1903(3), 0.1624(2) – werden durch die entsprechende (R, t)-Transformation mit $R = \{1, 0, -2; 0, 1, 0; 0, 0, -1\}$ und $t = \{0, 1/2, 1/2\}$ annähernd in die entsprechenden Koordinaten von XII – Fe(1) 0.3573(2), 0.7233(2), 0.4713(1); Fe(2) 0.1898(2), 0.7776(2), 0.2708(1); Fe(3) 0.2681(2), 0.9211(2), 0.3978(1); Se 0.3669(1), 0.6915(1), 0.3361(1); S 0.1870(3), 0.7624(3), 0.3967(3) – übergeführt.

TABELLE 4

ATOMPARAMETER UND ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN VON XIII ^a

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i>		
Fe(1)	0.20172(5)	0.90731(8)	0.87941(5)			
Fe(2)	0.18459(5)	0.75173(8)	0.75701(5)			
P	0.3008(1)	0.7597(2)	0.85972(9)			
S	0.23504(9)	0.9524(1)	0.75113(9)			
C(1)	0.1619(4)	0.8141(6)	0.9569(4)	0.036(2)		
C(2)	0.2666(4)	1.0232(7)	0.9424(4)	0.042(2)		
C(3)	0.0951(4)	0.9858(6)	0.8598(4)	0.035(2)		
C(4)	0.0769(4)	0.7904(6)	0.6958(4)	0.035(2)		
C(5)	0.2334(4)	0.6655(6)	0.6815(4)	0.038(2)		
C(6)	0.1361(4)	0.6271(6)	0.8071(4)	0.040(2)		
O(1)	0.1332(3)	0.7547(5)	1.0049(3)			
O(2)	0.3076(3)	1.0975(5)	0.9824(3)			
O(3)	0.0265(3)	1.0344(4)	0.8503(3)			
O(4)	0.0091(3)	0.8125(4)	0.6572(3)			
O(5)	0.2658(3)	0.6049(5)	0.6363(3)			
O(6)	0.1026(3)	0.5483(5)	0.8400(3)			
C(7)	0.3312(4)	0.6271(6)	0.9291(4)	0.033(2)		
C(8)	0.3666(4)	0.6470(7)	1.0119(4)	0.050(2)		
C(9)	0.3974(5)	0.5434(8)	1.0637(5)	0.067(2)		
C(10)	0.3931(5)	0.4277(8)	1.0305(5)	0.070(2)		
C(11)	0.3584(5)	0.4038(9)	0.9498(5)	0.072(2)		
C(12)	0.3274(5)	0.5069(7)	0.8999(5)	0.055(2)		
C(13)	0.4110(4)	0.8026(6)	0.8346(4)	0.032(1)		
C(14)	0.4556(4)	0.9089(7)	0.8668(4)	0.051(2)		
C(15)	0.5413(5)	0.9370(8)	0.8501(5)	0.061(2)		
C(16)	0.5810(5)	0.8615(7)	0.8003(4)	0.057(2)		
C(17)	0.5387(5)	0.7551(8)	0.7666(5)	0.064(2)		
C(18)	0.4526(5)	0.7250(7)	0.7851(4)	0.054(2)		
C(19)	0.1550(4)	1.0617(5)	0.6915(3)	0.031(1)		
C(20)	0.1766(4)	1.1946(6)	0.7219(4)	0.044(2)		
C(21)	0.1177(5)	1.2923(8)	0.6701(4)	0.061(2)		
C(22)	0.1234(6)	1.2769(8)	0.5778(5)	0.072(2)		
C(23)	0.1031(5)	1.1462(7)	0.5461(5)	0.064(2)		
C(24)	0.1625(5)	1.0491(7)	0.5996(4)	0.048(2)		

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
Fe(1)	0.0305(5)	0.0264(5)	0.0286(5)	0.0005(4)	0.0035(4)	-0.0010(4)
Fe(2)	0.0259(5)	0.0277(5)	0.0292(5)	-0.0001(4)	0.0014(4)	0.0010(4)
P	0.0275(8)	0.0294(9)	0.0305(9)	0.0042(7)	0.0005(7)	-0.0000(7)
S	0.0281(8)	0.0309(9)	0.0331(9)	0.0061(7)	0.0041(7)	0.0010(7)
O(1)	0.061(3)	0.065(3)	0.045(3)	0.011(3)	0.013(2)	-0.015(3)
O(2)	0.071(4)	0.057(3)	0.076(4)	-0.025(3)	0.003(3)	-0.024(3)
O(3)	0.043(3)	0.051(3)	0.073(3)	0.008(3)	0.014(2)	0.013(2)
O(4)	0.036(3)	0.049(3)	0.069(3)	0.000(3)	-0.015(2)	0.005(2)
O(5)	0.061(3)	0.076(4)	0.046(3)	-0.006(3)	0.005(2)	0.034(3)
O(6)	0.065(3)	0.059(3)	0.065(3)	0.005(3)	0.009(3)	-0.025(3)

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalen. Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} beziehen sich auf den Ausdruck:
 $T = \exp(-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} + \dots]); U_{(ij)}$ in 10^4 pm^2 .

TABELLE 5

DIE WICHTIGSTEN ABSTÄNDE (pm) DER VERBINDUNGEN IVc, XI, XII UND XIII

Abstände ^a	IVc (E = As)	XI (E = S)	XII (E = Se)	XIII (E = P)
Fe(1)···Fe(2)	352.6(4)	341.9(5)	347.5(4)	–
Fe(1)–Fe(2)	–	–	–	256.8(2)
Fe(1)–Fe(3)	271.3(3)	269.2(4)	270.3(4)	–
Fe(2)–Fe(3)	269.9(3)	267.5(4)	267.7(4)	–
Fe(1)–S	224.3(4)	222.1(9)	222.3(5)	227.2(2)
Fe(2)–S	224.2(5)	222.5(4)	221.9(6)	227.0(2)
Fe(3)–S	214.5(4)	214.2(6)	214.1(5)	–
S···E	289.7(4)	296.2(6)	305.7(6)	278.2(3)
Fe(1)–E	238.2(3)	233.3(4)	243.7(4)	222.3(2)
Fe(2)–E	237.3(3)	233.0(8)	244.1(3)	222.3(2)
Fe–C _{CO}	170(2)–178(2)	177(2)–183(2)	178(2)–185(2)	177.1(7)–181.3(6)
C–O	116(2)–122(3)	112(2)–116(1)	111(2)–115(3)	113.5(7)–115.2(9)
E–C _{Ph}	–	180(1)	197(2)	181.7(6)/183.0(6)
E–C _{CH₃}	198.3(2)/196.8(2)	–	–	–
(C–C) _{Ph} (Mittelwert)	–	139	140	138
S–C _{6H₁₁/1-C₄H₉}	188(2)	190(5)	185(4)	183.7(6)
(C–C) _{C₆H₁₁/1-C₄H₉} (Mittelw.)	152	152	154	152

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

TABELLE 6

DIE WICHTIGSTEN WINKEL (Grad) DER VERBINDUNGEN IVc, XI, XII, UND XIII

Winkel ^a	IVc (E = As)	XI (E = S)	XII (E = Se)	XIII (E = P)
Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	81.59(9)	79.1(1)	80.5(1)	-
Fe(1)···Fe(2)-Fe(3)	50.5(1)	50.6(1)	50.1(1)	-
Fe(2)···Fe(1)-Fe(3)	49.4(1)	50.2(1)	49.4(1)	-
Fe(1)-S-C ₆ H ₁₁ /t-C ₄ H ₉	125.1(5)	120(1)	135(1)	113.3(2)
Fe(2)-S-C ₆ H ₁₁ /t-C ₄ H ₉	127.8(5)	137(2)	120.8(9)	114.8(2)
Fe(3)-S-C ₆ H ₁₁ /t-C ₄ H ₉	128.0(5)	126.4(9)	122.4(9)	-
Fe(1)-E-Fe(2)	96.1(1)	94.3(2)	90.8(1)	70.6(1)
S-Fe(1)-E	77.5(1)	81.1(2)	81.8(2)	76.5(1)
S-Fe(2)-E	77.7(1)	81.1(2)	81.8(2)	76.5(1)
C _{Ph} -E-Fe(1,2)	-	110.7(3)/110.4(9)	109.2(5)/108.4(4)	118.5(2)-124.5(2)
C _{CH₃} -E-Fe(1,2)	113.5(6)-118.1(6)	-	-	-
C _{Ph} -E-C _{Ph}	-	-	-	100.5(3)
C _{CH₃} -E-C _{CH₃}	98.8(8)	-	-	-
Fe-C-O	175(2)-178(2)	177(1)-179(2)	177(1)-179(2)	177.3(6)-179.6(5)
C _{CO} -Fe-C _{CO}	90.0(8)-102.5(8)	90(1)-104.6(7)	90.4(8)-103.5(9)	89.6(3)-100.2(3)

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

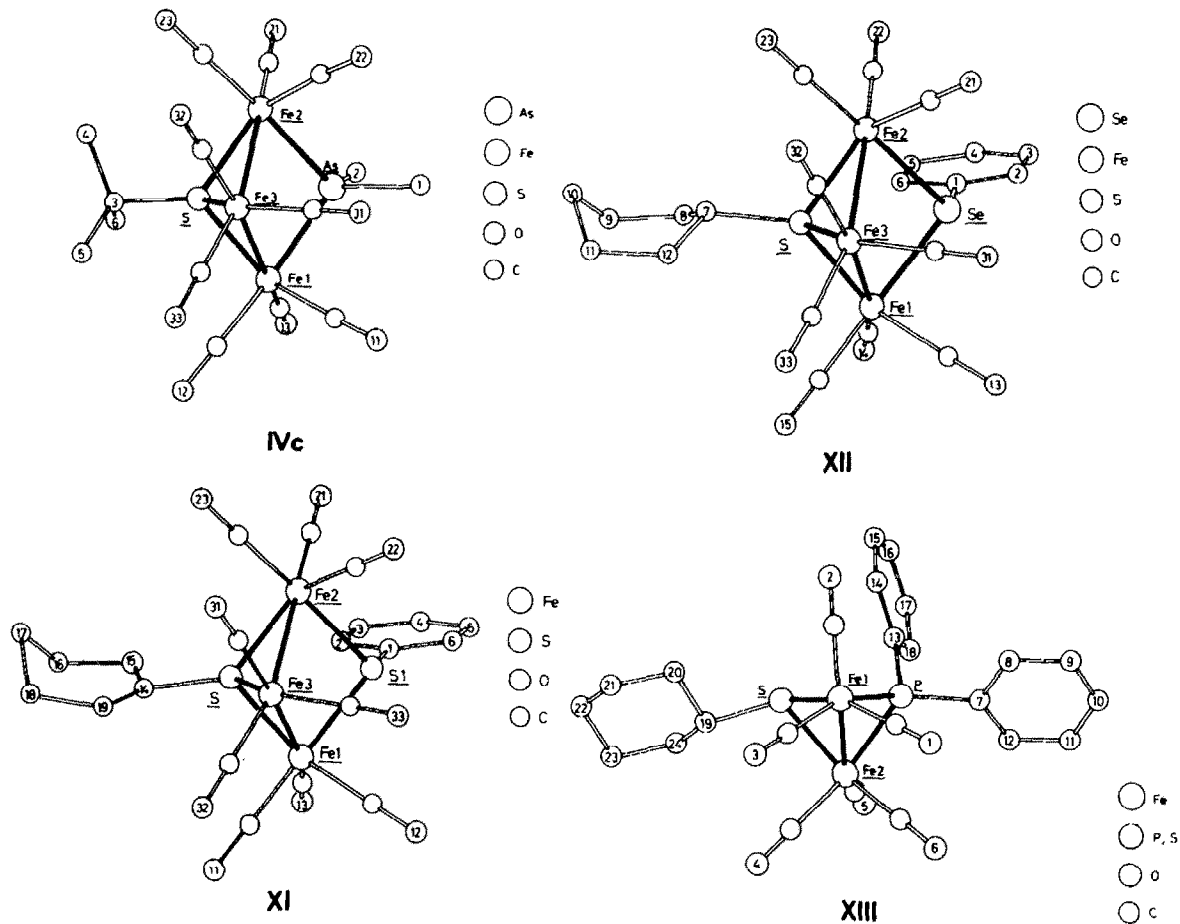


Fig. 1. Ansicht der röntgenographisch untersuchten Verbindungen.

Die Verbindungen IVc, XI und XII enthalten ein einseitig offenes Dreieck von Eisenatomen, das auf einer Seite durch das Schwefelatom einer μ_3 -SR-Gruppe zusammengehalten wird. Die terminalen Eisenatome werden zusätzlich durch einen μ_2 -Brückenliganden verknüpft. Jedes Eisenatom trägt drei endständige Carbonylgruppen, von denen jeweils zwei annähernd equatorial (bezogen auf das Dreieck der Eisenatome) und eine axial auf der der μ_3 -SR-Gruppe abgewandten Seite liegen. Die im strukturanalogen Komplex $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ beobachtete kristallographische C_s -Gerüstsymmetrie [3] findet sich ohne kristallographische Notwendigkeit innerhalb der Fehlergrenzen auch für IVc, XI und XII. Die an die μ_2 -Brückenatome gebundenen Reste in XI und XII besetzen "exo"-Positionen auf der dem mittleren Eisenatom des einseitig offenen Dreiecks von Metallatomen abgewandten Seite (vgl. Fig. 1). Vergleichbare Abstände und Winkel sind in den drei Verbindungen IVc, XI und XII jeweils nahezu gleich (vgl. Tab. 5, 6). Dabei ist der Abstand des μ_3 -Schwefelatoms vom mittleren Eisenatom mit 214(1) pm jeweils deutlich kürzer als die Abstände $\mu_3\text{-S-Fe}_{\text{terminal}}$ (222–224 pm).

Der Abstand zwischen den nicht aneinander gebundenen Eisenatomen wächst mit den Radien der Brückenatome. In diese Reihe fügt sich auch der Komplex $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-Cl})(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)$ ein, für den ein Kontaktabstand von 333.8(6) pm beobachtet wird [3], der für den $\text{As}(\text{CH}_3)_2$ -verbrückten Komplex IVc auf 352.6(4) pm ansteigt (vgl. Tab. 5). Die von den terminalen Eisenatomen und dem μ_3 -S-Atom aufgespannte Ebene bildet mit der von denselben Eisenatomen und den μ_2 -Brückenatomen beschriebenen Fläche Winkel von 154.6 (IVc), 160.4 (XI) und 161.7° (XII).

Die Struktur der Verbindung XIII entspricht dem bekannten Strukturmuster von Komplexen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-X})_2$, $\text{X} = 3e^-$ -Ligand [11,12]. Der Abstand zwischen den Eisenatomen liegt mit 256.8(2) pm zwischen dem für zweifach μ_2 -SR-verbrückte [13], bzw. zweifach μ_2 -PR₂-verbrückte Komplexe [11] beobachteten Werten und entspricht damit der Bindungslänge von 255.7(1) pm in dem einzig anderen Strukturbeispiel für ein Homologes mit einer R₂P- und einer RS-Brücke [14]. Der Bau der dreikernigen Verbindungen lässt sich formal aus dem der zweikernigen Komplexe dadurch ableiten, dass eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe an das Fe–S–Fe-Dreieck unter Öffnung der Fe–Fe-Bindung angelagert wird. Dieser Betrachtungsweise entspricht in ihrer Umkehrung die experimentell beobachtete Bildung der Zweikernkomplexe bei der Thermolyse der dreikernigen Cluster.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff 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 Halogenverbindungen sind entweder im Handel erhältlich oder wurden frisch dargestellt [15]. Die IR-Spektren 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 Varian MAT 112 und 312 Massenspektrometern. Die ¹H-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 ³¹P-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 ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten sind die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung δ -Werte in ppm (positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld). Die CHN-Elementaranalysen wurden an einem CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba durchgeführt. Die Phosphoranalysen erfolgten colorimetrisch.

*Darstellung der Verbindungen I und II **

25 g (50 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ werden in 400 ml Toluol mit 6.25 ml (56 mmol) $(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{SH}$ bzw. 6.8 ml (56 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SH}$ 1 h bei 80°C gerührt. Die noch warme Lösung wird ohne weitere Wärmezufuhr im Vakuum auf die Hälfte eingengt, wobei die Farbe von grün nach rotbraun wechselt. Unumgesetztes $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wird durch Filtration über Kieselgel entfernt.

Anschließend wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen. Bei der Umsetzung mit $(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{SH}$ wird nun der Rückstand viermal mit 50 ml kaltem n-Pentan ausgewaschen und anschließend in 1000 ml n-Pentan gelöst. Im Falle von $(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SH}$ wird ohne weitere Reinigung in 750 ml n-Pentan gelöst. Nach Zugabe von 10 ml (96 mmol) $(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2$ lässt man 3 h rühren, wobei das Produkt I bzw. II als rotes Pulver ausfällt. Nach Abtrennung der überstehenden Lösung wird mehrmals mit 100 ml n-Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.

$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]\text{[H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]$ (I): Ausbeute 5.15 g (18%), Zers.P. 85°C . Gef.: C, 34.07; H, 3.59; N 2.47. $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (582.96) ber.: C, 35.03; H, 3.63; N, 2.40%.

$[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-C}_6\text{H}_{11})]\text{[H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]$ (II): Ausbeute 3.5 g (11%), Zers.P. 130°C . Gef.: C, 36.70; H, 3.80; N, 2.25. $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (608.99) ber.: C, 37.47; H, 3.81; N, 2.30%.

Darstellung der Verbindungen III–XII

300 mg (0.51 mmol) $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]\text{[H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]$ (I) bzw. 300 mg (0.49 mmol) $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-C}_6\text{H}_{11})]\text{[H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]$ (II) werden bei 20°C in 10 ml Diethylether gelöst und mit 50 ml Toluol versetzt. Nach Zugabe von 0.6 mmol der entsprechenden Halogenverbindung (genaue Mengenangaben siehe Tab. 7 und 8) ändert sich die Farbe der Lösung spontan von weinrot nach orange, wobei eine Trübung durch ausgefallenes $[\text{H}_3\text{N(t-C}_4\text{H}_9)]\text{Cl}$ auftritt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur und Zugabe von 5 g Kieselgel trocknet man am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit. Bei -20°C wird über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (50×3 cm) chromatographiert. Mit n-Pentan/Toluol 5/1 erhält man zunächst eine schmale gelbe Zone. Das nach Abziehen des Lösungsmittels in geringer Menge anfallende orangerote Öl enthält nach den IR-Spektren die Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{SR})(\text{ER}'_2)$ ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) bzw. $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{SR})(\text{ER}')$ ($\text{E} = \text{S, Se}$). Bei den Umsetzungen von II mit Ph_2PCl bzw. PhSCl wurden grössere Mengen dieser Verbindungen erhalten. Eine präparative Aufarbeitung (siehe unten) erschien nur in diesen Fällen als sinnvoll.

Mit n-Pentan/Toluol 2/1 bzw. mit Toluol (IVb) erhält man eine breite orangerote Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Toluol bei -30°C das Produkt in Form braunroter Kristalle erhalten wird. Ausbeuten,

(Fortsetzung s. S. 428)

* Die Darstellung von I folgt im wesentlichen der Vorschrift l.c. [3].

TABELLE 7

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-ER}') (E = \text{P, As, Sb; III-V})$ UND $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)(\mu_2\text{-ER}') (E = \text{S, Se; VI, VII})$

Produkt	Halogenverbindung	Ausbeute (mg(%))	Zers.ab (°C) ^a	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef.(ber.)(%))			
					C	H	P	N
IIIa	132 mg Ph_2PCl	300 (85)	141	$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PS}$ (693.99)	43.58 (43.27)	2.77 (2.76)	4.11 (4.46)	
IIIb	75 mg $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PCl}$	180 (61)	147	$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PS}$ (597.80)	34.30 (34.16)	3.30 (3.20)	5.85 (5.18)	
IVa	159 mg Ph_2AsCl	320 (85)	153	$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{AsFe}_3\text{O}_9\text{S}$ (737.94)	40.49 (40.69)	2.51 (2.60)		
IVb	166 mg $(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N})\text{AsCl}$	340 (89)	120	$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{AsFe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (750.94)	40.04 (39.99)	2.29 (2.42)		1.82 (1.87)
IVc	139 mg $(\text{CH}_3)_2\text{AsI}$	200 (64)	120	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{AsFe}_3\text{O}_9\text{S}$ (613.80)	29.57 (29.35)	2.49 (2.46)		
V	187 mg Ph_2SbCl	180 (45)	145	$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{SSb}$ (784.77)	38.11 (38.26)	2.47 (2.44)		
VIa	87 mg PhSCl	210 (67)	144	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{S}_2$ (617.97)	37.04 (36.93)	2.10 (2.28)		
VIb	50 mg CH_3SCl	250 (88)	120	$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{S}_2$ (555.90)	30.39 (30.25)	2.19 (2.18)		
VII	116 mg PhSeCl	180 (53)	142	$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{SSe}$ (664.87)	34.23 (34.32)	2.10 (2.12)		

^a Die Verbindungen zersetzen sich teilweise ohne deutlich sichtbare Veränderungen. Die angegebenen Zersetzungstemperaturen dürfen lediglich als Anhaltswerte betrachtet werden.

TABELLE 8

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-C}_6\text{H}_{11})\chi(\mu_2\text{-ER}')_2$ (E = P, As, Sb; VIII–X) UND $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-C}_6\text{H}_{11})\chi(\mu_2\text{-ER}')_2$ (E = S, Se; XI, XII)

Produkt	Halogenverbindung	Ausbeute (mg (%))	Zers.ab (°C) ^a	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef.(ber.)(%))		
					C	H	P
VIII	132 mg Ph_2PCI	270 (77)	137	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PS}$ (720.03)	44.89 (45.04)	2.88 (2.94)	4.25 (4.30)
IX	159 mg Ph_2AsCl	320 (85)	150	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{AsFe}_3\text{O}_9\text{S}$ (763.98)	42.41 (42.45)	2.73 (2.77)	
X	187 mg Ph_2SbCl	175 (44)	145	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{SSb}$ (810.81)	40.13 (40.00)	2.57 (2.61)	
XI	87 mg PhSCl	180 (57)	126	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{S}_2$ (644.01)	39.48 (39.17)	2.39 (2.50)	
XII	116 mg PhSeCl	170 (50)	125	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{SSe}$ (690.91)	36.60 (36.51)	2.39 (2.33)	

^a Die Verbindungen zersetzen sich teilweise ohne deutlich sichtbare Veränderungen. Die angegebenen Zersetzungstemperaturen dürfen lediglich als Anhaltswerte betrachtet werden.

Analysedaten, Zersetzungspunkte und Molmassen sind in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt.

Isolierung der Zweikernkomplexe $Fe_2(CO)_6(\mu_2-S-C_6H_{11})(\mu_2-PPh_2)$ (XIII) bzw. $Fe_2(CO)_6(\mu_2-S-C_6H_{11})(\mu_2-SPh)$ (XIV)

Bei der Umsetzung von $[Fe_3(CO)_9(\mu_3-S-C_6H_{11})][H_3N(t-C_4H_9)]$ (II) mit Ph_2PCl bzw. $PhSCl$ erhält man, wie bei der Synthese von III–XII beschrieben, bei der Chromatographie des Produktgemisches mit n-Pentan/Toluol 5/1 eine schmale gelbe Zone, aus der nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation bei $-30^\circ C$ aus n-Pentan die Verbindungen XIII bzw. XIV in Form orangeroter Kristalle erhalten werden.

$Fe_2(CO)_6(\mu_2-S-C_6H_{11})(\mu_2-PPh_2)$ (XIII): Ausbeute 40 mg (14%) Schm.P. $162^\circ C$. Gef.: C, 49.74; H, 3.61; P, 5.14. $C_{24}H_{21}Fe_2O_6PS$ (580.14) ber.: C, 49.69; H, 3.65; P, 5.34%.

MS [m/e (rel.Int. in %)]: M^+ 580(60); $M^+ - CO$ 552(55); $M^+ - 2CO$ 524(40); $M^+ - 3CO$ 496(70); $M^+ - 4CO$ 468(25); $M^+ - 5CO$ 440(95); $M^+ - 6CO$ 412(100); $Fe_2PPh_2S^+$ 329(90); Fe_2PPhS^+ 252(80); Fe_2PS^+ 175(85).

$Fe_2(CO)_6(\mu_2-S-C_6H_{11})(\mu_2-SPh)$ (XIV): Ausbeute 50 mg (20%), Schm.P. $106^\circ C$. Gef.: C, 42.74; H, 3.24. $C_{18}H_{16}Fe_2O_6S_2$ (504.13) ber.: C, 42.89; H, 3.20%.

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.Dr.J.Schneider danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und Frau R.Naserke für die Durchführung der Mikroanalysen.

Literatur

- 1 J.A.de Beer und R.J.Haines, *J.Organometal.Chem.*, 24 (1970) 757.
- 2 A.Winter, L.Zsolnai und G.Huttner, *Chem.Ber.*, 115 (1982) 1286.
- 3 A.Winter, L.Zsolnai und G.Huttner, *J.Organometal.Chem.*, 232 (1982) 47.
- 4 A.Winter, L.Zsolnai und G.Huttner, *J.Organometal.Chem.*, 234 (1982) 337.
- 5 B.E.Job, R.A.N. Mc Lean und D.T.Thompson, *J.Chem.Soc.Chem. Commun.*, (1966) 895.
- 6 A.Winter und G.Huttner, unveröffentlicht.
- 7 G.Bor, *J.Organometal.Chem.*, 11 (1968) 195; L.Maresca, F.Greggio, G.Sbrignadello und G.Bor, *Inorg. Chim. Acta*, 5 (1971) 667.
- 8 A.Winter, Diplomarbeit, Universität Konstanz, 1980.
- 9 P.S.Braterman und D.T.Thompson, *J.Chem.Soc. A*, (1968) 1454.
- 10 E.Keller und H.Vahrenkamp, *Chem.Ber.*, 114 (1981) 1111.
- 11 R.E.Ginsburg, R.K.Rothrock, R.G.Finke, J.P.Collman und L.F.Dahl, *J.Am.Chem.Soc.*, 101 (1979) 6550.
- 12 H.Vahrenkamp und E. Keller, *Chem.Ber.*, 110 (1977) 430; H.Vahrenkamp und E.Keller, *ibid.*, 112 (1979) 1991.
- 13 L.F.Dahl und C.-H.Wei, *Inorg.Chem.*, 2 (1963) 328; W.Henslee und R.E.Davis, *Cryst.Struct.Comm.*, 1 (1972) 403.
- 14 F.Mathey, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, (1979) 417.
- 15 RSCI: H.Brintzinger, K.Pfannstiel, H.Koddebusch und K.-E.Kling, *Chem.Ber.*, 83 (1950) 87; Ph_2SbCl : A.Michaelis und A.Günther, *Chem.Ber.*, 44 (1911) 2316; $(C_{12}H_9N)AsCl$: H.Burton und C.S.Gibson, *J.Chem.Soc.*, (1926) 450.