

**“ATMENDE” CLUSTER: ADDITION UND ELIMINIERUNG ALS
ELEMENTARSCHRITTE DER LIGANDENSUBSTITUTION AN
(μ_3 -RP)Fe₃(CO)₁₀ ***

KONRAD KNOLL, GOTTFRIED HUTTNER **, LASZLO ZSOLNAI, IBRAHIM JIBRIL
und MAREK WASIUCIONEK

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

(Eingegangen den 18. März 1985)

Summary

The closed tetrahedral clusters RPF₃(CO)_(10-n)L_n (**1**) (R = alkyl, aryl; L = phosphite, isonitrile; n = 0, 1, 2) add ligands L by opening of metal-metal bonds in a stepwise manner to give RPF₃(CO)_(10-n)L_(n+1) (**2**) and RPF₃(CO)_(10-n)L_(n+2) (**3**) respectively. By stepwise elimination of L the closed tetrahedral clusters **1** are obtained from the M-M bond-opened species **3** and **2**, respectively. Elimination of CO from **3** or **2** yields substituted clusters of type **2** or **1**, respectively, again in a stepwise manner. This reaction sequence, documented by several examples, demonstrates that clusters behave like “breathing objects” which reversibly add substrates to their inner surface and “expire” them under reformation of metal-metal bonds.

Hence, ligand substitution does not occur as a dissociatively initiated process on the outer surface of a cluster but involves addition-elimination sequences on the inner surface of the polyhedron.

Zusammenfassung

Die geschlossenen tetraedrischen Cluster RPF₃(CO)_(10-n)L_n (**1**) (R = Alkyl, Aryl; L = Phosphit, Isonitril; n = 0,1,2) addieren Liganden L in zwei aufeinanderfolgenden Schritten jeweils unter Öffnung einer Metall-Metall-Bindung zu RPF₃(CO)_(10-n)L_(n+1) (**2**) bzw. RPF₃(CO)_(10-n)L_(n+2) (**3**). Unter Eliminierung von L bilden sich aus den kantengeöffneten Formen **3** bzw. **2** stufenweise die Edukte **1** zurück. Bei der Abspaltung von CO aus **3** oder **2** entstehen stufenweise höhersubstituierte Cluster des Typs **2** bzw. **1**. Diese an einer Reihe von Beispielen belegt

* Herrn Dr. W. Hübel zum 65. Geburtstag gewidmet.

** Korrespondenz-Autor.

Reaktionsfolge zeigt, dass Cluster unter Beteiligung ihrer "inneren Oberfläche" Substrate "einatmen" und unter Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen wieder "ausatmen" können.

Ligandensubstitution erfolgt also nicht als dissoziativ eingeleiteter Prozess an der äusseren Clusteroberfläche, sondern als Additions-Eliminierungssequenz an der inneren Oberfläche des Polyeders.

Einleitung

Ligandensubstitutionsprozesse gehören zu den wichtigsten Elementarreaktionen der anorganischen Chemie. In der klassischen Komplexchemie wie auch in der Chemie einkerniger metallorganischer Moleküle sind die Vorstellungen über den mechanistischen Ablauf solcher Prozesse durch eine grosse Zahl detaillierter Einzeluntersuchungen zu einem geschlossenen Bild gerundet [1]. Schon bei zweikernigen Molekülen mit nur einer Metall-Metall-Bindung sind die Verhältnisse bereits so komplex, dass etwa allein über Substitutionsprozesse an $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ eine Fülle mechanistischer Arbeiten mit z.T. widersprüchlichen Ergebnissen vorliegt, ohne dass bis heute ein vollkommen konsistentes Reaktionsschema allgemein akzeptiert wäre [2,3,24]. Bei mehrkernigen Clustern, die mehrere Metall-Metall-Bindungen enthalten, ist über den Mechanismus von Substitutionsreaktionen noch weniger bekannt.

Vereinzelt kinetischen Untersuchungen [4] an solchen Systemen, die auf einen dissoziativen Primärschritt schliessen lassen, lässt sich die Hypothese gegenüberstellen, dass Substitutionsreaktionen an Clustern als Additions-Eliminierungssequenzen unter konsekutiver Öffnung und Schliessung von Metall-Metall-Bindungen verlaufen. Eine erste Bestätigung fand diese Hypothese durch die Beobachtung der reversiblen Addition von Liganden L an $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-PR})$ zu den kantengeöffneten Clustern $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6\text{L}(\mu_3\text{-PR})$ [5]. Die thermische Eliminierung von L führt hier zum Ausgangskomplex zurück, während photochemisch CO unter Bildung der Substitutionsprodukte $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_5\text{L}(\mu_3\text{-PR})$ eliminiert wird [6]. Ein ähnliches Reaktionsverhalten konnte in der Folge auch bei zweikernigen Verbindungen beobachtet werden [3]. Das Reaktionsprinzip der Substitution an Clustern durch eine Folge von Additions- und Eliminierungsschritten ist damit grundsätzlich belegt; die Belegkraft der dokumentierten Beispiele ist jedoch dadurch eingeschränkt, dass jeweils heterometallische Cluster die Modellsubstanzen sind. Es ist a priori nicht unwahrscheinlich, dass solche Cluster mit ihren polaren Metall-Metall-Bindungen ein spezielles Reaktionsmuster zeigen, das sich nicht ins Allgemeine übertragen lässt.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese von $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (Ia-c)

Am Beispiel von $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ zeigen wir hier erstmals die chemische Verwandtschaft zwischen Ligandaddukt-Komplexen mit einfach- oder zweifach kantengeöffneten Strukturen und den geschlossenen tetraedrisch gebauten Substitutionsprodukten an einem homometallischen System. Substitution erfolgt hier bei thermischer Aktivierung ausschliesslich in einer Folge von Additions-Eliminierungsschritten. Die Besonderheit des Systems lässt es zu, Addition und Eliminierung

schrittweise getrennt durchzuführen und alle Reaktionsstufen durch die vollständige Charakterisierung jeweils einiger Beispiele zu belegen (Schema 2).

Die Cluster $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ sind ausser durch schrittweisen Aufbau aus RPCl_2 und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ [7] auf drei weiteren Wegen einfach zugänglich:

- (a) $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ [8] wird mit Et_3N zu $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})]^-$ [9] umgesetzt; das Salz wird mit I_2 zu $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ oxidiert. Die neu eingetretene CO-Gruppe stammt aus dem Ausgangskomplex, der sich zu einem kleinen Anteil zersetzt. Die Ausbeuten liegen hier für **1a** bei < 5% und für **1b** bei 45%. Für **1c** versagt diese Methode.
- (b) $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{H}]^-$ [10] reagiert mit $t\text{-BuPCl}_2$ im Beisein von Et_3N in 55% Ausbeute zu **1c**.
- (c) Bei der chromatographischen Aufarbeitung des zur Darstellung von $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ hergestellten Rohprodukts [8] wird die dem Hauptprodukt folgende Zone mit Toluol/n-Pentan eluiert. Sie enthält **1a** (6.6%) bzw. **1b** (7.0%).

Reaktionen im System 1 / CO

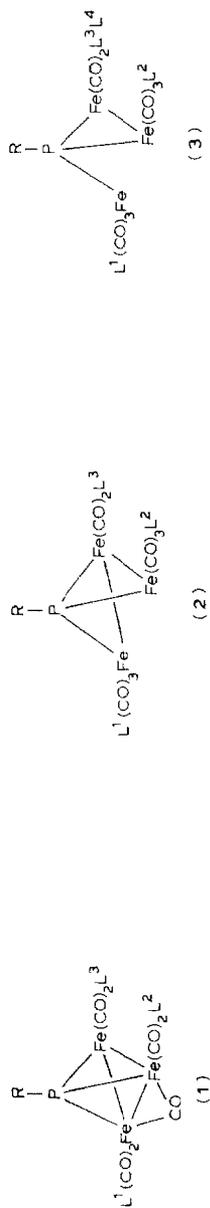
Die braunen Dekacarbonyl-Trieisencluster **1a,b** reagieren mit CO (20 bar, 20°C) zu den zweifach kantengeöffneten Clustern **3a,b** (Zeile 1, Schema 2), die als schwarze kristalline Festkörper isoliert werden. Sie sind stark solvatochrom und lösen sich in n-Pentan mit gedeckt-grüner, in CH_2Cl_2 oder Toluol mit braunroter Farbe. Von der Topologie her kann man sie als zweifach kantengeöffnete Tetraedercluster ansehen; chemisch sind sie auch als $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Derivate der metallacyclischen Phosphane $\overline{\text{Fe}(\text{CO})_4\text{-Fe}(\text{CO})_4\text{-PR}}$ aufzufassen. Eine Reihe von Phosphor-, Arsen- und Antimonhomologen dieses Typs ist bekannt [11]. Die Identität von **3a,b** ist analytisch und spektroskopisch gesichert (Experimenteller Teil). Besonders charakteristisch bei diesem offenen Cluster-Typ ist neben den Massenspektren (Experimenteller Teil) die ^{31}P -NMR-Resonanz der μ_3 -PR-Gruppe, die für die offenen Systeme **3** zwischen 235 und 289 ppm, für die halb geöffneten System **2** von 388–452 ppm und für die geschlossenen Cluster **1** zwischen 444 und 498 ppm beobachtet wird (Tab. 1). Der Gang der Phosphorresonanzen entspricht der Erfahrung, dass mit zunehmender Anzahl der Metall-Metall-Bindungen die Resonanzlinien tieffeldverschoben auftreten [6,12].

Die ^1H -NMR-Resonanzen der phosphorständigen Reste R folgen diesem Trend (Tab. 1). Besonders stark ist die Verschiebung hier für die Arylwasserstoffe, deren Signalmuster im Fall $\text{R} = p\text{-Anisyl}$ gut zu analysieren ist. Die Verschiebung der α -Wasserstoffe beträgt hier beim Übergang von **3** zu **1** 0.4 ppm nach tieferem Feld (Tab. 1). Gleichsinnig und ähnlich stark verschiebt sich auch die Methyl-Resonanz des Tertiärbutyl-Substituenten (0.42 ppm, Tab. 1). Die ^1H -NMR-Verschiebungen erweisen sich allerdings als stark lösungsmittelabhängig (siehe Tab. 1, Beispiel **1d, e**), so dass ein Vergleich der Werte jeweils nur unter sonst gleichen Bedingungen sinnvoll ist.

Die Reaktion von **1a,b** nach **3a,b** ist umkehrbar. Grüne Hexanlösungen von **3a,b** setzen bei 50°C allmählich CO unter Bildung der braunroten Lösungen von **1a,b** frei. Weder bei der Synthese von **3a,b** aus **1a,b** noch bei der Rückbildung der geschlossenen Cluster **1a,b** aus **3a,b** kann die erwartete Zwischenstufe $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ (Schema 2, Zeile 1, Mitte) nachgewiesen werden. Substitutionsderivate dieser Spezies (Typ **2**, Schema 1 und 2) sind dagegen stabil (s.u.); ebenso sind heterometallische Analoga wie $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_7(\mu_3\text{-RP})$ [13,6] fassbar.

(Fortsetzung s. S. 97)

SCHEMA 1. Aufbau, Zusammensetzung und Numerierung der Cluster 1-3.



L ¹	L ²	L ³	R	t-Bu			R	L ⁴	R	Ph	An	t-Bu
				Ph	An	t-Bu						
CO	CO	CO	1a	1b	1c			CO	CO	3a		-
TMP	CO	CO	1d	1e	1f			CO	CO	3c		3e
TMP	TMP	CO	1g	1h	1i			TMP	CO	3f		-
TMP	TMP	TMP	1j	1k	1l			CO	CO	3h		-
t-BuNC	CO	CO	1m	-	-			t-BuNC	t-BuNC	3i		-
t-BuNC	t-BuNC	CO	1n	-	-			t-BuNC	t-BuNC	3j		-

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN 1, 2 UND 3 (NMR: δ (ppm), J (Hz); IR: ν (cm^{-1}))

Verb.	$^1\text{H-NMR}^a$	$^{31}\text{P-NMR}^b$	IR $\nu(\text{CO})$ -Streckschw. c [$\nu(\text{CN})$ -Streckschw.]
1d	3.60(D, 9H, $J(\text{PH})$ 12); 7.67(M, 3H); 8.19(M, 2H) bzw. 3.00(D, 9H, $J(\text{PH})$ 12) 7.18(M, 3H); 8.15(M, 2H) e	436(D) 166(D) $J(\text{PP})$ 52	2066s, 2021vs, 2000s, 1982m, 1977sh, 1964m, 1955sh, 1846w
1e	3.59(D, 9H, $J(\text{PH})$ 12); 3.96(S, 3H); 7.14(DD, 2H, $J(\text{HH})$ 9, $J(\text{PH})$ 3); 8.11(DD, 2H, $J(\text{HH})$ 9, $J(\text{PH})$ 13) bzw. 3.03(D, 9H, $J(\text{PH})$ 12) 3.27 (S, 3H); 6.72(DD, 2H, $J(\text{HH})$ 9, $J(\text{PH})$ 3); 8.09(DD, 2H, $J(\text{HH})$ 9, $J(\text{PH})$ 13) e	437(D) 166(D) $J(\text{PP})$ 47	2065s, 2019vs., 1998s, 1980m, 1975sh, 1962m, 1841w
1f	1.90(D, 9H, $J(\text{PH})$ 18); 3.74(D, 9H, $J(\text{PH})$ 11)	498(M) 158(M) $J(\text{PP})$ 18	2064m, 2020vs, 2002sh, 1998s, 1981m, 1961w, 1951w, 1855w
1g	3.58(D, 18H, $J(\text{PH})$ 12); 7.62(M, 3H); 8.23(M, 2H)	437(T) 174(D) $J(\text{PP})$ 35	2039s, 1983sh, 1978vs, 1967sh, 1947sh, 1930w, 1815 b
1h	3.60(D, 18H, $J(\text{PH})$ 12); 3.95(S, 3H); 7.09(DD, 2H, $J(\text{HH})$ 9, $J(\text{PH})$ 3); 8.15(DD, 2H, $J(\text{HH})$ 9, $J(\text{PH})$ 13)	438(T) 174(D) $J(\text{PP})$ 29	2038s, 1981sh, 1977vs, 1966sh, 1945sh, 1928w, 1810w b
1i	1.89(D, 9H, $J(\text{PH})$ 18); 3.71(D, 18H, $J(\text{PH})$ 12)	485(T) 168(D) $J(\text{PP})$ 17	2040s, 1999vs, 1985s, 1975s, 1957m, 1938m, 1920sh, 1826w
1j	3.56(D, 27H, $J(\text{PH})$ 12); 7.54(M, 3H); 8.36(M, 2H)	442(Q) 175(D) $J(\text{PP})$ 23 d	2009s, 1969s, 1953s, 1940vs, 1915m, 1792w b
1k	3.57(D, 27H, $J(\text{PH})$ 12); 3.94(S, 3H); 7.08(DD, 2H, $J(\text{HH})$ 9, $J(\text{PH})$ 3); 8.26(DD, 2H, $J(\text{HH})$ 9, $J(\text{PH})$ 13)	442(Q) 175(D) $J(\text{PP})$ 24 d	2009s, 1968s, 1950s, 1940vs, 1916m, 1792w b
1l	1.91(D, 9H, $J(\text{PH})$ 17); 3.69(D, 27H, $J(\text{PH})$ 11)	481(Q) 172(D) $J(\text{PP})$ 23	2005m, 1968vs, 1955sh, 1928sh, 1905sh, 1805w b
1m	1.21(S, 9H); 7.73(M, 3H); 8.23(M, 2H)	444	2065s, 2023s, 2013vs, 2000s, 1987w, 1982w, 1968w, 1949w, 1859w [2162m]
1n	1.25(S, 18H); 7.64(M, 3H); 8.21(M, 2H)	440	2045m, 2041m, 2004s, 1998vs, 1983m, 1975w, 1965w, 1954w, 1947w, 1932w, 1839w [2159sh, 2140m]
2a	3.70(D, 18H, $J(\text{PH})$ 12); 7.43(M, 3H); 8.02(M, 2H)	386(T) 173(D) $J(\text{PP})$ 35	2061w, 2055sh, 2018m, 2002s, 1991vs, 1985sh, 1958m, 1932w

(fortgesetzt)

TABELLE 1 (fortgesetzt)

Verb.	¹ H-NMR ^a	³¹ P-NMR ^b	IR ν (CO)-Streckschw. ^c [ν (CN)-Streckschw.]
2b	3.70(D, 18H, <i>J</i> (PH) 12; 3.85(S, 3H); 6.96(DD, 2H, <i>J</i> (HH) 9, <i>J</i> (PH) 3); 7.92(DD, 2H, <i>J</i> (HH) 9, <i>J</i> (PH) 13)	388(T) 173(D) <i>J</i> (PP) 38	2060w, 2054sh, 2016m, 2000s, 1989vs, 1983sh, 1956m, 1930w
2c	1.75(D, 9H, <i>J</i> (PH) 17); 3.75(D, 18H, <i>J</i> (PH) 12)	452(T) 172(D) <i>J</i> (PP) 33	2057m, 2050sh, 2014sh, 2010s, 1988vs, 1981sh, 1971sh, 1956m, 1946m, 1918w
2d	1.20(S, 9H); 1.25(S, 9H); 7.48(M, 3H); 8.07(M, 2H)	389	2049m, 2019vs, 1995s, 1960m, 1934sh ^b [2178w, 2155m]
3a	7.34(M, 3H); 7.50(M, 2H)	286	2115m, 2071s, 2043vs, 2041vs, 2025m, 2013w, 1980m, 1957m, 1949m, 1929m
3b	3.80(S, 3H); 6.85(DD, 2H, <i>J</i> (HH) 9, <i>J</i> (PH) 2); 7.44(DD, 2H, <i>J</i> (HH) 9, <i>J</i> (PH) 10)	289	2114m, 2070s, 2042vs, 2040vs, 2042m, 2011w, 1978m, 1956m, 1948m, 1928m
3c	3.88(D, 18H, <i>J</i> (PH) 12); 7.19(M, 3H); 7.75(M, 2H)	236(T) 162(D) <i>J</i> (PP) 29	2069w, 2024vs, 2002s, 1979m, 1943w, 1920m, 1914m ^b
3d	– /	235(T) 162(D) <i>J</i> (PP) 25	2068w, 2023vs, 2002s, 1975m, 1941w, 1917m, 1911m ^b
3e	1.49(D, 9H, <i>J</i> (PH) 15); 3.83(D, 18H, <i>J</i> (PH) 12)	295(T) 158(D) 156(D) <i>J</i> (PP) 35	2053w, 2018s, 2008vs, 1978vs, 1933s, 1911s, 1869m ^d
3f	3.60(D, 9H, <i>J</i> (PH) 12); 3.87(D, 18H, <i>J</i> (PH) 12); 7.19(M, 3H); 7.80(M, 2H)	262(Sxt) 195(D) <i>J</i> 58 163(D) <i>J</i> 29	2065sh, 2060w, 2015s, 1994vs, 1975sh, 1955m, 1936sh, 1886m, 1872m, 1855sh ^b
3g	3.58(D, 9H, <i>J</i> (PH) 12); 3.72(S, 3H); 3.87(D, 18H) <i>J</i> (PH) 12); 6.74(DD, 2H, <i>J</i> (HH) 9, <i>J</i> (PH) 2); 7.70(DD, 2H, <i>J</i> (HH) 9, <i>J</i> (PH) 10)	261(Sxt) 195(D) <i>J</i> 58 163(D) <i>J</i> 29	2063w, 2014s, 1993vs, 1973sh, 1953m, 1935sh, 1882m, 1869s, 1856m ^b
3h	1.33(S, 18H); 7.20(M, 3H); 7.57(M, 2H)	271	2058w, 2029vs, 2026vs, 2000s, 1993sn, 1959m, 1933m, 1913m [2176m, 2153w]
3i	– /	252	2039m, 2034w, 2018vs, 2000s, 1980sh, 1977s, 1950m, 1926m, 1907m ^b [2180sh, 2164m, 2138m]

TABELLE 1 (fortgesetzt)

Verb.	¹ H-NMR ^a	³¹ P-NMR ^b	IR $\nu(\text{CO})$ -Streckschw. ^c [$\nu(\text{CN})$ -Streckschw.]
3j	- ^f	- ^f	2019s, 2000s, 1976s, 1963m, 1958m, 1940m, 1918m, 1898m ^d [2171sh, 2155m, 2126m, 2074w]

^a CDCl₃, ^b Toluol, ^c n-Pentan, ^d THF, ^e C₆D₆, ^f Wegen paramagnetischer Verunreinigungen gelang die Aufnahme des Kernresonanzspektrums nicht.

Reaktionen im System 1/TMP

Auch bei der Umsetzung von **1a–c** mit den Liganden TMP (TMP = P(OMe)₃) oder t-BuNC ist ein Addukt der Form **2** nicht nachzuweisen. Als Produkte erhält man ohne erkennbare Zwischenstufe die Substitutionsprodukte **1d–f** bzw. **1m** (Schema 2, Zeile 2, Experimenteller Teil). Die Umsetzung dieser Produkte mit CO zu den in Schema 2, Zeile 2 rechts angegebenen Substitutionsanalogen zu **3a,b** wurde nicht versucht. Hingegen wurde die Reaktion von **1d–f** mit TMP eingehend analysiert.

In jedem Fall bildet sich ein Addukt vom Typ **2** (**2a–c**). Diese Addukte können isoliert und vollständig charakterisiert werden. Während die kristallinen Festkörper **2a,b** schwarz erscheinen, zeigt **2c**, dessen Kristalle je nach Blickrichtung grün oder rot aussehen, auch im Festkörper den für die Lösungen von **2a–c** charakteristischen Dichroismus.

Die UV-VIS-Spektren der drei Verbindungstypen sind für Fe₃(CO)_n(μ_3 -PPh)(TMP)₂ ($n = 8,9,10$) in Fig. 1 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die Strukturierung des langwelligen Teils des Elektronenspektrums charakteristisch von der Anzahl der Metall–Metall-Bindungen abhängt: geschlossene Cluster vom Typ **1** zeigen im Bereich von 350–700 nm deutlich drei Maxima. Die einfach kantengeöffneten Addukte vom Typ **2** lassen in diesem Bereich nur mehr zwei Banden erkennen; die längstwellige Bande ist bei ihnen gegenüber den Verbindungen vom Typ **1** kurzweilig verschoben. Bei den zweifach kantengeöffneten Clustern vom Typ **3** ist diese langwellige Absorption bereits in der Flanke einer starken kürzerwelligen Absorptionsbande eingehüllt; das Spektrum lässt im genannten Bereich hier keine weitere Strukturierung erkennen (siehe auch Tab. 2).

Mit der Isolierung von **2a–c** ist die Existenz der z.T. nur als Zwischenstufen postulierten Spezies **2** (Schema 2, Spalte 2) zweifelsfrei dokumentiert. Die Verbindungen **2a–c** bilden beim Erwärmen unter CO-Abspaltung die geschlossen tetraedrischen Substitutionsprodukte **1g–i**. Parallel zur Abspaltung von CO wird auch die Eliminierung von TMP beobachtet, die zu den Edukten **1d–f** zurückführt. Die Selektivität hinsichtlich dieser beiden Reaktionsweisen wird durch den phosphorständigen Rest R empfindlich gesteuert: für R = t-Bu (**2c**) beobachtet man vorwiegend Abspaltung von TMP, während für R = Aryl, **2a,b**, die CO-Abspaltung unter Bildung der Substitutionsprodukte **1g,h** stark überwiegt. Vollständige Selektivität bezüglich der Rückbildung des geschlossenen Eduktclusters findet man dagegen bei (μ_3 -RP)Cp(CO)₂MnFe₂(CO)₆L [5,6], während vollständige Selektivität hinsichtlich der zum Substitutionsprodukt führenden CO-Eliminierung bei der Umsetzung von **2d** zu **1n** (s.u.) mit t-BuNC als Ligand beobachtet wird.

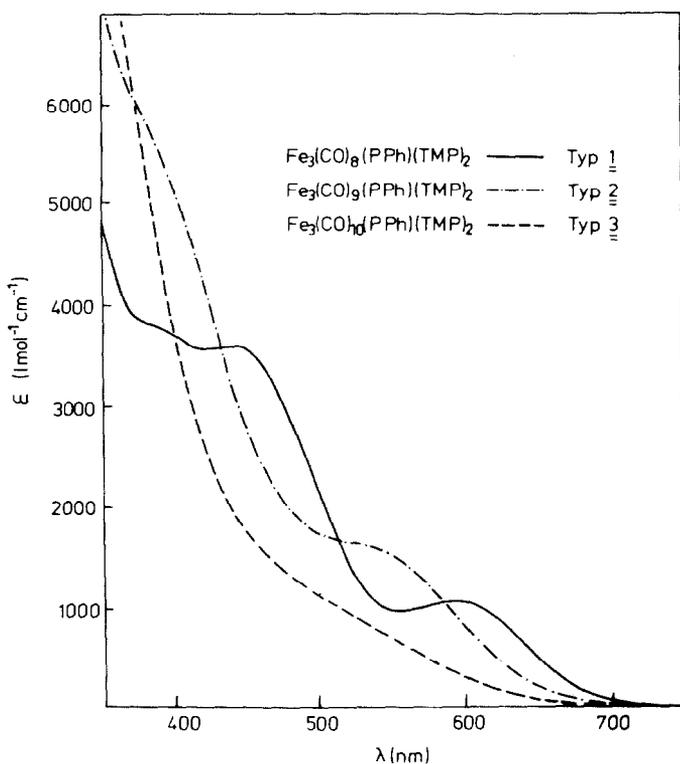


Fig. 1. UV-VIS-Spektren der Verbindungen **1g**, **2a** und **3c**.

Ebenso wie die Bereitschaft zur Eliminierung von Liganden unter Bildung von Verbindungen des Typs **1** wird auch die Bereitschaft zur weiteren Addition von Liganden an **2a–c** stark durch R beeinflusst: **2c** setzt sich auch bei grossen TMP-Überschüssen nicht zu einem Addukt vom Typ **3** um; **2a,b** reagieren hingegen in einer wenn auch langsamen Reaktion mit TMP zu den Addukten **3f,g** (Schema 2, letzte Zeile, letzte Spalte). Die Öffnung der zweiten Eisen–Eisen-Bindung ist hier wesentlich langsamer als die der ersten, so dass bei der Umsetzung von **1d,e** mit

TABELLE 2

UV-VIS-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN **1**, **2** UND **3**^a

Verb.	(Wellenlänge) (nm)	Molextinktion ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	
1a	(578) 940 M	(440) 2700 Sch	(376) 3900 M
1d	(590) 880 M	(436) 2900 Sch	(373) 3500 M
1g	(586) 1000 M	(436) 3500 Sa	(400) 3700 Sch
1j	(593) 1200 M	(444) 4000 M	(378) 4200 Sa
2a	(530) 1600 Sch		(380) 5600 Sch
3a	(400) 2500		
3c	(400) 3600		

^a M = Maximum, Sa = Sattel, Sch = Schulter

überschüssigem TMP immer zuerst die nahezu quantitative Bildung von **2a,b** beobachtet wird und erst nach langen Reaktionszeiten **3f,g** entstehen. Für die Reaktion von **2a,b** können die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass die mit der Bildung von **3f,g** konkurrierende Bildung von **1d,e** und **1g,h** vollständig unterdrückt wird, so dass die Komplexe **3f,g** selektiv in hohen Ausbeuten entstehen.

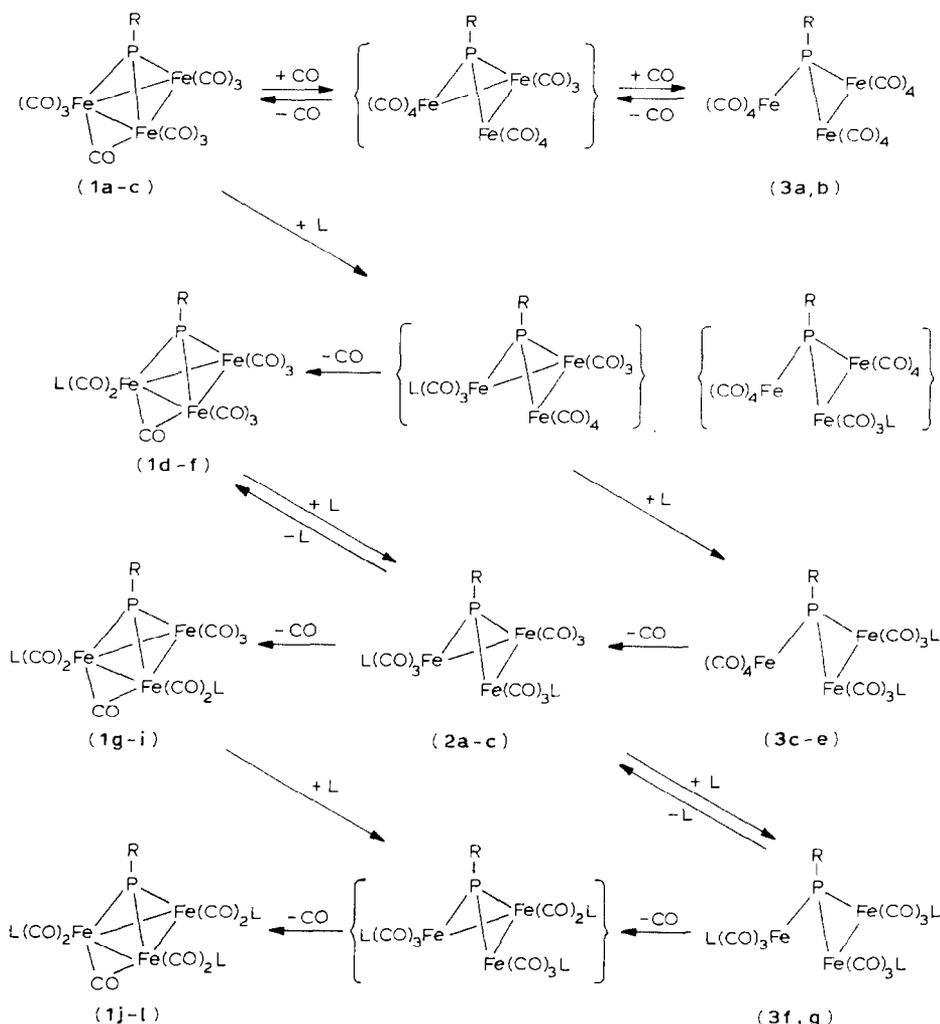
Ausser im Fall der Komplexe **2a–c** sind die in Schema 2, Spalte 2 formulierten Intermediate vom Typ **2** nicht in Substanz zu fassen. Dies ist verständlich, da sie immer im Knotenpunkt einer Reihe von Konkurrenzreaktionen stehen (siehe Schema 2) und sehr spezielle Bedingungen erfüllt sein müssen, damit sich, wie bei **3a–c**, die Zwischenprodukte **2** und nicht deren Folgeprodukte **1** oder **3** anreichern. Die intermediäre Existenz dieser Verbindungen wird dennoch, ausser durch die Isolierung von **2a–c**, gerade durch die Folgereaktionen weiter erhärtet:

Setzt man **1a,b** mit äquimolaren Mengen TMP um, so erhält man als Produkte **1d,e**. Verwendet man TMP im 100-fachen molaren Überschuss, so entsteht neben sehr wenig **2a,b**, das als Folgeprodukt von **1d,e** gebildet wird, hauptsächlich **3c,d** (Schema 2, Zeile 2 und 3). Der in Schema 2 für die Verbindungen **3c–e** angegebene Substitutionstyp entspricht nur einer der möglichen Formen; er deckt sich mit der Beobachtung, dass nur ein TMP-³¹P-NMR-Signal beobachtet wird und widerspricht den IR-Spektren nicht. Eine möglicherweise dynamische Umordnung der Liganden kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Bei grossen TMP-Überschüssen reagiert also das in Schema 2, Zeile 2, Mitte formulierte Intermediat schneller zu **3** als zu **1**. Dies zeigt, dass am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an der Bildung von **3** sowohl der Ligand wie auch der Cluster beteiligt sind und deckt sich mit dem Befund, dass die Öffnung der Mangan–Eisen-Bindung in $(\mu_3\text{-RP})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6$ in einer Reaktion quasi 2. Ordnung verläuft [5,14]. Mit R = t-Bu verläuft die Umsetzung von **1c** mit TMP bei hohen Ligandenüberschüssen anders. Man findet fast ausschliesslich **2c**: die Addition eines zweiten Moleküls TMP an das nach der Addition von einem Molekül TMP an **1c** gebildete Intermediat (Schema 2, Zeile 2, Mitte) ist viel langsamer als die CO-Eliminierung zu **1f**; **1f** unterliegt einer raschen Folgereaktion zu **2c**. Als Endprodukt entsteht daher nahezu ausschliesslich **2c**. Nur wenn man **1c** direkt im Liganden TMP löst, beobachtet man die Entstehung von **3e**, das dann als kristallines Produkt isoliert werden kann. Bereits unter sehr milden Bedingungen eliminiert **3e** CO, wobei **2c** entsteht. Die Folgeprodukte von **2c** (**1f** und **1i**, s.o.) werden dabei ebenfalls erhalten.

Ebenso wie die unsubstituierten Komplexe **1a–c** und ihre einfach substituierten Derivate **1d–f** können auch die über eine Kaskade von Additions-Eliminierungs-Reaktionen entstandenen, zweifach substituierten Derivate **1g–i** erneut TMP addieren (Schema 2, Zeile 4, Mitte). Die intermediäre Existenz der Addukte vom Typ **2** kann hier im Gegensatz zu den Zwischenprodukten in Zeile 1 und 2 des Schemas 2 IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Isoliert werden nur die Decarbonylierungsprodukte **1j–l**.

Die Verbindungen **1j,k** entstehen auch durch zweifache Decarbonylierung aus **3f,g** (Schema 2, letzte Zeile). Die Decarbonylierung steht hierbei zur Abspaltung von TMP zu **2a,b** in Konkurrenz (s.o.). Die Umwandlung von **3f,g** zu **1j,k** erfolgt auf zwei Wegen: Von **2a,b** führt der Weg über **1g,h** ebenfalls zu **1j,k**. Beide Reaktionswege werden beschritten: Zu Beginn der Thermolysereaktion von **3f,g** findet man **1j,k** und **1g,h** im Verhältnis von etwa 1/1. Zugleich tritt freies TMP auf. Nach



SCHEMA 2. Das Reaktionssystem $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}/\text{TMP}$. (Die eingetragenen Reaktionspfeile entsprechen beobachteten Reaktionen).

langen Reaktionszeiten (vollständiges Verschwinden von **3f,g**) beobachtet man **1g,h** und **1j,k** im Verhältnis 1/3. Die Komplexe **2a,b** sind im Gleichgewicht nur bei tiefer Temperatur stabil; bei den hier angewendeten Reaktionsbedingungen (75°C) werden sie nicht erhalten.

Die für TMP als Ligand im Detail beschriebenen Reaktionen lassen sich stückweise auch mit anderen 2-Elektronen-Liganden wie $\text{P}(\text{OPh})_3$, welches langsamer als TMP reagiert oder PPh_3 , das ähnlich schnell wie TMP addiert wird, nachvollziehen. Diese Beobachtung ist für die in Aussicht genommene kinetische Analyse des Systems von Bedeutung; für die Aufklärung des grundsätzlichen Sachverhalts ist aus der Untersuchung der entsprechenden Reaktionen jedoch nichts wesentlich Neues zu erwarten. Im Einzelnen wurde daher nur die Reaktion von **1a** mit *t*-BuNC untersucht, da das von TMP sehr verschiedene Ligandverhalten von *t*-BuNC weitere Detailsinsichten versprach.

Reaktionen im System *1* / *t*-BuNC

In der ersten Stufe reagiert *t*-BuNC mit **1a** analog zu TMP unter Bildung des Substitutionsproduktes **1m** (Schema 1). **1m** reagiert mit *t*-BuNC zum Addukt **2d** weiter. Im Unterschied zu **2a–c** (Schema 2) weist **2d** jedoch einen anderen Substitutionstyp auf: Das Bandenmuster im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums unterscheidet sich deutlich von demjenigen für **2a–c** (Tab. 1). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachtet man zwei Signale im Verhältnis 1/1 für die *t*-Bu-Protonen der beiden verschieden koordinierten *t*-BuNC-Liganden. Die Struktur von **2d** unterscheidet sich danach von derjenigen von **2a–c** dadurch, dass neben einer "terminalen" $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ -Gruppe (Schema 2) eine "terminale" $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe auftritt, der zweite *t*-BuNC-Ligand ist dann am mittleren Eisenatom gebunden.

Wie **2a–c** bildet auch **2d** unter Decarbonylierung einen geschlossenen tetraedrischen Cluster (**1n**). Trotz des von **2a–c** verschiedenen Substitutionstyps in **2d** ist das Produkt **1n** der Decarbonylierung ein Struktur analoges von **1i**: die $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren von **1g–i** und **1n** sind einander im Muster sehr ähnlich.

Mit einem grossen Überschuss an *t*-BuNC reagiert **1a** zu **3h**. Das Reaktionsverhalten entspricht völlig dem, das bei der Umsetzung von **1a** mit TMP beobachtet wird (s.o. und Schema 2: Bildung von **3c** aus **1a**). **3h** spaltet in zwei aufeinanderfolgenden Teilschritten unter Bildung von **1n** CO ab. Das Zwischenprodukt kann hierbei nicht beobachtet werden, da offenbar die zweite Decarbonylierungsstufe sehr viel schneller verläuft als die erste. Mit überschüssigem *t*-BuNC reagiert **2d** unter Addition des Liganden zu **3j** (Schema 1), das in Bau und Bildungsweise den Addukten **3f,g** analog ist.

1n addiert in zwei aufeinanderfolgenden Teilschritten zwei weitere Isonitril-Liganden zu **3j** (Schema 2). Die vollständige Charakterisierung von **3j** gelang nicht, jedoch lässt sowohl das IR-Spektrum wie auch die Elementaranalyse von **3j** keinen Zweifel an seiner Zusammensetzung. Das IR-Spektrum im $\nu(\text{CO})$ -Bereich deutet auf einen Substitutionstyp hin, bei dem das terminale Eisenatom neben drei CO-Gruppen einen Isonitril-Liganden gebunden hält ($\nu(\text{CO})$ -Schwingungen der terminalen $\text{LFe}(\text{CO})_3$ -Gruppe bei 1940, 1918 und 1898 cm^{-1}). Zudem kann die Anzahl der *t*-BuNC-Liganden an der Anzahl der *t*-BuN \equiv C-Valenzschwingungen abgezählt werden (Tab. 1).

Der charakteristische Unterschied zwischen den Reaktionen der TMP-Komplexe und denjenigen der Isonitrilkomplexe ist, dass die Isonitriladdukte vom Typ **2** und **3** nur CO und niemals den Liganden L eliminieren. Reaktionen, wie sie für TMP als Ligand am Beispiel der Umwandlung der Reaktion **3f,g** zu **2a,b** oder **2a,b** zu **1d,e** beschrieben wurden (s.o. und Schema 2), treten mit Isonitril als Ligand nicht auf. Ein weiterer Unterschied zu den Reaktionen im TMP-System besteht in der relativen Geschwindigkeit der Addition, die für *t*-BuNC sehr viel grösser ist als für TMP.

Strukturen der Verbindungen *1*, *2* und *3*

Der Bau der Verbindungen vom Typ **1** bis **3** wurde an einzelnen Beispielen durch Röntgenstrukturanalyse belegt [15].

Sowohl die Stammverbindung **1c** als auch ihr Substitutionsderivat **1d** enthalten geschlossene, aus einem Eisendreieck und einem μ_3 -Phosphorzentrum aufgebaute Tetraedergerüste (Fig. 2). Von den zehn eisenständigen Liganden sind jeweils neun terminal gebunden; eine Carbonylgruppe bildet eine symmetrische Brücke zwischen zwei Eisenatomen. Die Stellung der terminalen Liganden kann näherungsweise in

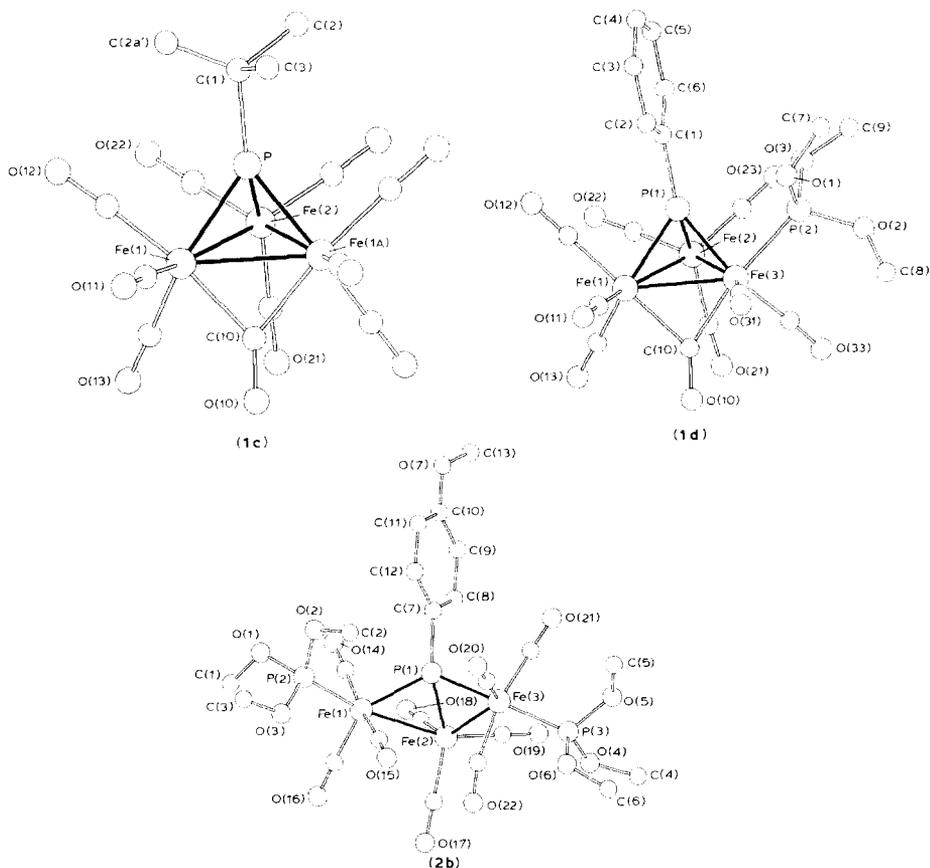
Fig. 2. Ansicht der Strukturen von **1c**, **1d** und **2b**.

TABELLE 3

WICHTIGSTE ABSTÄNDE (pm) IN **1c**, **1d** UND **2b** (Standardabweichungen in Klammern)

1c		1d		2b	
Fe(1)–Fe(2)	265.7(2)	Fe(1)–Fe(2)	266.4(4)	Fe(1)–Fe(2)	280.1(3)
Fe(1)–Fe(1A)	262.3(4)	Fe(1)–Fe(3)	261.4(4)	Fe(2)–Fe(3)	271.8(3)
Fe(1)–P	217.4(4)	Fe(2)–Fe(3)	269.0(2)	Fe(1)–P(1)	221.3(4)
Fe(2)–P	212.4(5)	Fe(1)–P(1)	218.0(6)	Fe(2)–P(1)	214.4(4)
P–C(1)	184(2)	Fe(2)–P(1)	211.8(3)	Fe(3)–P(1)	222.5(4)
Fe–C _{CO}	177	Fe(3)–P(1)	214.7(3)	Fe(1)–P(2)	214.8(5)
Fe–C _{μ-CO}	197(1)	Fe(3)–P(2)	216.5(7)	Fe(3)–P(3)	215.0(5)
C _{CO} –O _{CO}	115	P(1)–C(1)	177.4(9)	P(1)–C(7)	180(1)
C _{μ-CO} –O _{μ-CO}	118(2)	Fe–C _{CO}	177	Fe–C _{CO}	177
		Fe ₁ –C _{μ-CO}	205(1)	C _{CO} –O _{CO}	114
		Fe ₃ –C _{μ-CO}	193(2)		
		C _{CO} –O _{CO}	114		
		C _{μ-CO} –O _{μ-CO}	117(2)		

zwei Klassen eingeteilt werden: jeweils zwei Positionen an jedem Eisen sind bezogen auf die Eisen-Dreiecksfläche annähernd äquatorial, die dritte Position dagegen ist axial. Der Phosphitligand nimmt im Festkörper entsprechend dieser Terminologie eine äquatoriale Lage ein.

Im Vergleich zu isoelektronischen Analoga zu **1**, welche anstelle der μ_3 -RP-Gruppe einen μ_3 -RN-Liganden enthalten, ist das Vorliegen einer μ_2 -Brückencarbonylgruppe in **1** bemerkenswert. Sowohl $\text{Me}_3\text{SiNFe}_3(\text{CO})_{10}$ [16] als auch $\text{PhNRu}_3(\text{CO})_{10}$ [17] enthalten an Stelle der μ_2 -CO-Gruppe von **1** eine μ_3 -CO-Gruppe, welche dem μ_3 -verbrückenden RN-Liganden gegenüberliegt und die tetraedrische Gerüstgeometrie von **1** in eine trigonal bipyramidale Gerüstanordnung überführt. Die unterschiedliche Stellung der Carbonylgruppen kann nicht ausschliesslich mit dem Radius der Brückenatome gedeutet werden, da auch bei $(\mu_3\text{-S})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ [18] eine μ_3 -CO-Gruppe röntgenstrukturanalytisch gesichert ist; in Lösung scheint bei dieser Verbindung ein Gleichgewicht zwischen einer μ_3 -CO und einer μ_2 -CO-verbrückten Form vorzuliegen [18].

Der Bau der Komplexe vom Typ **2** wurde für **2b** und **2c** strukturanalytisch ermittelt. Während in beiden Fällen eine chemisch voll befriedigende Lösung der Einkristallstrukturen möglich war, liess die Kristallqualität nur bei **2b** eine auch kristallographisch hinreichend genaue Lösung zu, so dass quantitative Daten hier nur für **2b** angegeben werden (R -Werte: **2c**: $R_1 = 0.097$, $R_2 = 0.116$; **2b**: $R_1 = 0.051$, $R_2 = 0.073$). Figur 2 zeigt, dass die Phosphitliganden in **2b** jeweils einzeln an jedem der beiden "terminalen" Eisenatome gebunden sind. Während Abstände und Winkel (Tab. 3) den gewohnten Werten entsprechen, ist die im ganzen unsymmetrische Struktur von **2b** bemerkenswert: die beiden "terminalen" $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}$ -Gruppen ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$) zeigen relativ zum Clustergerüst unterschiedliche Orientierung. Sieht man die Gruppe $\text{P}(1)\text{Fe}(2)$ der $\text{RPF}e(\text{CO})_3$ -Einheit als 4π -Liganden [19] an, so kann man die Koordination von $\text{Fe}(1)$ und $\text{Fe}(3)$ als jeweils trigonal bipyramidal beschreiben. An $\text{Fe}(1)$ bezeichnen dann die Carbonylgruppen (CO)14 und (CO)15 die axialen Positionen, während an $\text{Fe}(3)$ das π -System $\text{Fe}(2)\text{P}(1)$ und der Phosphitligand mit $\text{P}(2)$ die axiale Lage einnehmen. Bei dieser Betrachtungsweise wird besonders deutlich, dass die Phosphitliganden verschieden koordiniert sind: während der Phosphitligand an $\text{Fe}(3)$ eine axiale Position einnimmt, liegt das Phosphoratom $\text{P}(2)$ des Phosphitliganden an $\text{Fe}(1)$ in der Äquatorebene des idealisiert trigonal bipyramidalen Koordinationspolyeders. Eine völlig analoge Anordnung der Liganden wird auch für **2c** gefunden. Hinsichtlich der Bindungsverhältnisse lässt sich **2b** auch als $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Derivat des Phosphinidenkomplexes $\text{AnP}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{P}(\text{OMe})_3]_2$ auffassen [13]. Die Verbindung **2b** ist chiral. Sie kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P2_12_12_1$, so dass ein Kristall jeweils nur ein Enantiomer enthält. Die für die Festkörper **2b** ebenso wie **2c** kristallographisch belegte unterschiedliche Koordination der Phosphitliganden dokumentiert sich weder im ^1H - noch im ^{31}P -NMR-Spektrum.

Dies deutet darauf hin, dass wenigstens äquatoriale und axiale Positionen im Cluster **2** einem raschen Austausch unterliegen. Während bei **2** für eine solche Äquilibrierung grundsätzlich auch die Wanderung von CO-Gruppen unter begleitender Öffnung vorhandener und Schliessung neuer Eisen-Eisen-Bindungen diskutiert werden könnte, findet man ähnliche Effekte auch in geschlossenen tetraedrischen Clustern [20]. Die Beteiligung kantengeöffneter valenztaomerer Formen am Äquilibrierungsprozess kann – nach den hier vorgestellten Beobachtungen –

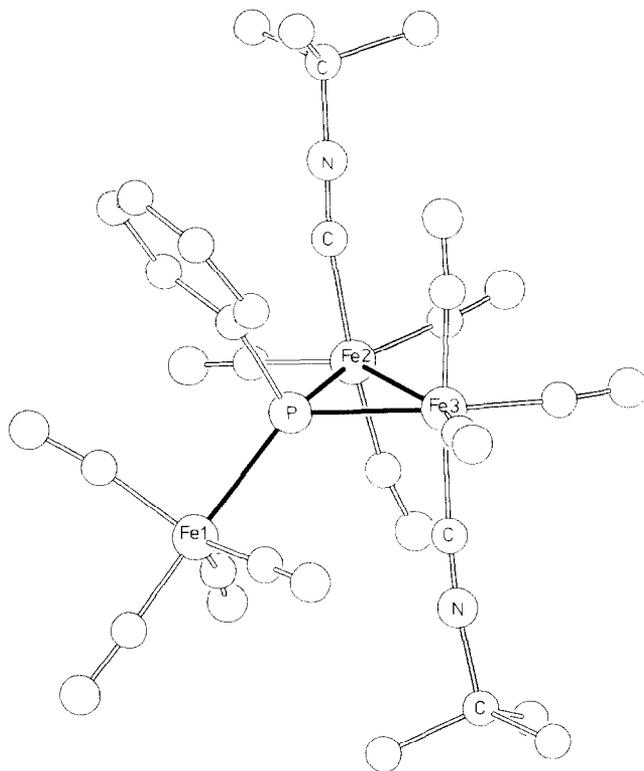


Fig. 3. Ansicht der Struktur von **3h**.

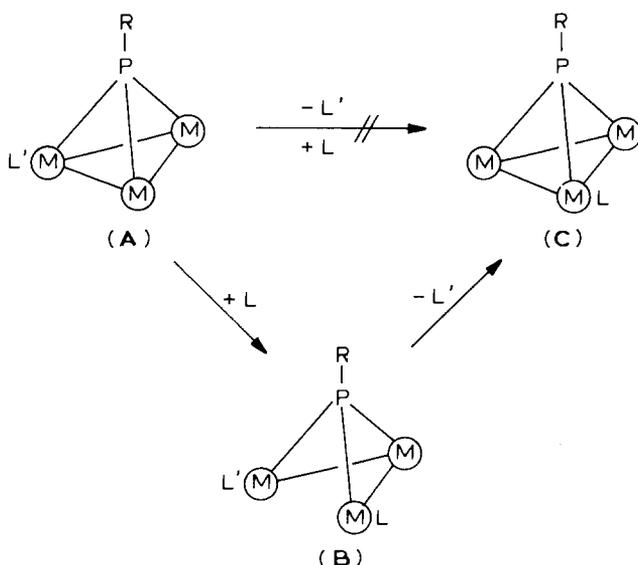
allerdings auch für die geschlossen tetraedrischen Cluster nicht ausgeschlossen werden.

Die Strukturbestimmung des Typs **3** war durch Mangel an geeigneten Einkristallen erschwert. Morphologisch gute Kristalle konnten von **3h** erhalten werden, jedoch stellte sich hier ein Überstrukturproblem der kristallographisch ganz befriedigenden Lösung entgegen. Die Lösung der Struktur der Subzelle, welche geometrisch nur geringfügig modifiziert auch den Bau der doppelt so grossen Überzelle beschreibt, konnte bis zu einem Übereinstimmungswert $R_1 = 0.15$ geführt werden. An der grundsätzlichen Richtigkeit der so ermittelten molekularen Geometrie kann daher kein Zweifel bestehen; einzelne geometrische Parameter der Molekularstruktur werden sich dagegen bei fortschreitender Lösung sicher noch ändern, so dass hier nur die qualitativen Aspekte des Baus von **3h** in Form der Fig. 3 angegeben werden.

Das Ergebnis der Strukturanalyse (Fig. 3) bestätigt den aus den IR-Spektren (s.o.) gezogenen Schluss, dass das η^1 -koordinierte Eisenatom Fe(1) einer $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe angehört. Die Liganden sind jeweils einzeln an jedem der beiden Eisenatome des metallacyclischen Phosphanliganden $\text{PhPFe}_2(\text{CO})_6(\text{CNR})_2$ [11] gebunden.

Übertragbarkeit der Beobachtungen auf andere Clustersysteme

Die hier beschriebene Verknüpfung zwischen den Verbindungen des Typs **1**, **2** und **3** belegt anhand vielfältiger Beispiele schlüssig, dass Substitution an Clustern über Additions-Eliminierungsschritte verläuft.



SCHEMA 3. Substitution als Additions-Eliminierungs-Sequenz.

In keinem der untersuchten Fälle konnte die einer dissoziativ eingeleiteten Substitution entsprechende direkte Umwandlung von **A** in **C** (Schema 3) nachgewiesen werden. Dagegen gelang in einer Reihe von Fällen der direkte Nachweis von Zwischenprodukten des Typs **B**. Selbst in den Fällen, wo dies nicht gelang, konnte die intermediäre Existenz von Addukten des Typs **B** durch Folgereaktionen belegt werden. Die Untersuchung stellt mit ihren Kaskaden von Additions-Eliminierungs-Sequenzen ein nach unserer Meinung schlüssiges Beweisstück für einen ins Allgemeine übertragbaren Mechanismus der Ligandsubstitution an Clustern dar. Das hier vorgelegte Reaktionsmuster sollte für all solche Cluster allgemeine Gültigkeit haben, in denen die Liganddissoziation ähnlich schwer oder schwerer erfolgt als der Bruch von Metall–Metall-Bindungen [14], vorwiegend also bei *3d*-Metallen.

Für den Fall besonders fester Metall–Metall-Bindungen, wie sie zwischen *4d*- und *5d*-Elementen angetroffen werden, wird die dissoziativ eingeleitete Substitution wahrscheinlich sein; dies ist durch Isotopenaustauschexperimente an einzelnen Fällen schlüssig bewiesen worden [21]. Substitution über Additions-Eliminierungs-Sequenzen an ungesättigten Clustern ist in diesem Zusammenhang als ein Spezialfall dissoziativ eingeleiteter Prozesse aufzufassen [22]; solche Reaktionen sind für *4d*- und *5d*-Elemente typisch. Wenn Cluster dieser Elemente aufgrund unausgeglichener Elektronenbilanzen besonders schwache Metall–Metall-Bindungen [23] aufweisen, dann ist auch hier Substitution durch Addition und nachfolgende Eliminierung möglich [23].

Von der Art der Aktivierung hängt der eingeschlagene Reaktionsweg insofern ab, als Reagenzien wie Me_3NO , welche die Abspaltung von CO chemisch induzieren, Substitutionen an der Cluster-Peripherie, d.h. ohne den Bruch von Metall–Metall-Bindungen auslösen sollten. Thermische oder photochemische [24] Aktivierung muss dagegen nicht notwendig verschiedene Reaktionswege öffnen: am Beispiel von $(\mu_3\text{-RP})\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnFe}_2(\text{CO})_6$ wurde schon früher gezeigt [6], dass die photoche-

mische Substitution über die Bildung eines kantengeöffneten Adduktes abläuft. Das aufgezeigte Reaktionsschema hat damit offensichtlich eine breite allgemeine Bedeutung.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (70–230 mesh) wurde am Hochvakuum (10^{-2} mbar) von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die zur Synthese verwendeten Liganden sind im Handel erhältlich; die Phosphane wurden frisch dargestellt.

IR-Spektren: Zeiss IR-Spektralphotometer IMR 40, CaF_2 -Küvetten. UV/VIS-Spektren: Philips SP 8-500 UV/Visible Spectrophotometer, 0.2 cm-Quarzküvetten, Toluol. Massenspektren: Finnigan MAT 312, SS 200 Datensystem, Direkteinlasssystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C . $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM-390, 90 MHz-Gerät, 25°C (Standard TMS intern). $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 FT-Gerät, 0°C (Standard rel. ext. 85% H_3PO_4 mit $\delta(\text{P}(\text{OMe})_3)$ 139 ppm). CHN-Elementaranalysen: Carlo Erba CHN-Analysator. Eisen und Phosphor wurden nach klassisch colorimetrischen Methoden bestimmt.

Die Verbindungen **2** und **3** sind lichtempfindlich; die Verbindungen **2** müssen unter Lichtausschluss bearbeitet werden.

Darstellung der Verbindung **1a**

Eine Suspension von 10 g (20 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ [10] in 150 ml Toluol wird mit 2.2 g (20 mmol) Phenylphosphan [25] 16 h bei 90°C gerührt; dabei färbt sich die zunächst grüne Lösung allmählich intensiv rot. Das Lösungsmittel wird bei 40°C bei 10^{-2} mbar abgezogen, der ölige Rückstand in 500 ml n-Pentan aufgenommen, über 2 cm Kieselgel filtriert und mit 200 ml n-Pentan nachgewaschen. Die Lösung wird auf 200 ml eingengt, wobei beim Abkühlen auf -30°C $(\mu_3\text{-PhP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ [8] (dunkelrote Kristalle) ausfällt. Die rotbraune Mutterlauge unterwirft man einer Chromatographie (Kieselgel, -25°C , 4×50 cm). Mit n-Pentan/Toluol (10/1) kann **1a** nach einem roten Vorlauf von $(\mu_3\text{-PhP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ [8] als braune Zone eluiert werden. Schwarze Kristalle, Ausb. 700 mg (6.6%).

Darstellung der Verbindung **1b**

Aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und *p*-Anisylphosphan. Eine Suspension von 10 g (20 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 150 ml Toluol wird mit 2.8 g (20 mmol) *p*-Anisylphosphan [26] 16 h bei 80°C gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 40°C und 10^{-2} mbar abgezogen und der viskose Rückstand in 250 ml n-Pentan aufgenommen. Die rotbraune Lösung wird über eine mit 2 cm Kieselgel beschichtete Fritte (Durchmesser 3 cm) filtriert, wobei $(\mu_3\text{-PAn})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ [8] als rote Lösung vorausläuft. Man wäscht so lange mit n-Pentan nach (ca. 300 ml), bis sich das Filtrat rotbraun zu verfärben beginnt. Man fängt **1b**, das in dem nun folgenden braunen Eluat enthalten ist, getrennt auf, engt die Lösung ein und chromatographiert (Kieselgel, -25°C , 50×4 cm). Nach einem roten Vorlauf von $(\mu_3\text{-AnP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ [8] kann mit n-Pentan/Toluol (7/1) **1b** als dunkelbraune Zone eluiert werden, Ausb. 780 mg (7%).

Durch Oxidation von $[\text{Et}_3\text{NH}]^+ [(\mu_3\text{-PPh})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})]^-$. 400 mg (0.71 mmol) $(\mu_3\text{-PPh})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ [8] werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 0.3 ml

(2.2 mmol) Triethylamin versetzt. Es erfolgt ein Farbumschlag von rotbraun nach rot. Nach 10 min wird das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand bei 10^{-2} mbar sorgfältig getrocknet, um überschüssiges Amin zu entfernen. Anschließend nimmt man den Rückstand in 50 ml CH_2Cl_2 auf und tropft innerhalb 15 min 275 mg I_2 (1.06 mmol), gelöst in 30 ml CH_2Cl_2 zu, wobei eine Farbänderung von rot nach rotbraun beobachtet wird. Man zieht die flüchtigen Anteile ab, extrahiert **1b** mit n-Pentan und chromatographiert (Kieselgel, -25°C , 50×2 cm). Mit n-Pentan/Toluol (7/1) wird eine dunkelbraune Zone eluiert, die nach Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation aus n-Pentan **1b** in Form schwarzer Kristalle ergibt. Ausb. 190 mg (45%).

Darstellung der Verbindung 1c

11.58 g (20 mmol) sorgfältig getrocknetes $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ [10] werden in einem 250 ml-Rundkolben in 100 ml THF gelöst und auf 40°C thermostatisiert. Eine Lösung von 4.34 g (27.3 mmol) t-BuPCl₂ [27] in 50 ml THF wird in einen Tropftrichter überführt, der zuvor mit etwas Glaswolle ausgelegt wurde. Zur Dichlorphosphanlösung werden nun 4.23 ml (30.4 mmol) über CaH_2 getrocknetes Triethylamin gegeben; enthält t-BuPCl₂ HCl als Verunreinigung, fällt dieses dabei als Et_3NHCl aus. Diese Lösung wird unter Rühren innerhalb 4 h zu $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ getropft, wobei eine Aufhellung von rot-violett nach rot zu beobachten ist, während sich Et_3NHCl in derben farblosen Kristallen abscheidet. Der Tropftrichter wird noch mit 10 ml THF ausgespült. Nach weiteren 90 min Rühren bei 40°C ist die Lösung rotbraun. Alle flüchtigen Bestandteile werden nun abgezogen und der viskose Rückstand dreimal mit 50 ml n-Pentan extrahiert. Zur Vervollständigung der Extraktion wird der Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst (Et_3NHCl bleibt teilweise ungelöst) und mit 50 ml n-Pentan gefällt. Die vereinigten braungrünen Extrakte werden eingengt und chromatographiert (Kieselgel, -25°C , 4×50 cm). Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (20/1) läuft eine lange orange-rote Zone, die $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{t-BuPCl}_2)$ [7] und $(\mu_2\text{-t-BuPCl})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ [7] im Verhältnis 1/1 enthält (zusammen 3.13 g). Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (5/1) wird **1c** als lange schwarze Zone eluiert. Aus n-Pentan schwarze Kristalle, Ausb. 4.18 g (55% bez. auf umgesetztes Salz). Unumgesetztes $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ kann durch Extraktion des Rückstandes mit THF von Et_3NHCl abgetrennt und zurückgewonnen werden (3.15 g).

Umsetzung von 1a mit CO

167 mg (0.3 mmol) **1a** werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und in einen 100 ml-Autoklaven gegeben. Nach Aufpressen von 20 bar CO wird 16 h bei 20°C gerührt. Die nunmehr grünbraune Lösung wird abgezogen, der Rückstand wird in 100 ml n-Pentan gelöst, über 10 cm Zellstoff filtriert, auf 30 ml eingengt und auf -30°C gekühlt. Es bilden sich schwarze, rechteckige Plättchen von **3a**, Fp. 85°C (Zers.). Ausb. 120 mg (65%).

Umsetzung von 1b mit CO

176 mg (0.3 mmol) **1b** werden analog zu **3b** umgesetzt. Schwarze Kristalle. Fp. 80°C (Zers.). Ausb. 120 mg (62%).

Umsetzung von 1c mit CO

161 mg (0.3 mmol) **1c** werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst, in einen 100 ml-Auto-

klaven gegeben und unter 60 bar CO 24 h bei 20°C gerührt. Die Ausgangsverbindung kann quantitativ zurückgewonnen werden.

Thermolyse von 3a

92 mg (0.15 mmol) **3a** werden in 50 ml n-Hexan gelöst und auf 50°C erwärmt. Nach 30 min sind ca. 60% des offenen Clusters in **1a** umgewandelt, nach 5 h ist kein Edukt mehr zu beobachten. Ausbeute an **1a**: quantitativ.

Thermolyse von 3b

Analog werden 96 mg (0.15 mmol) **3b** decarbonyliert. Nach 30 min sind 75% umgewandelt; die Thermolyse ist ebenfalls nach 5 h beendet. Ausbeute an **1b**: quantitativ.

Darstellung der Verbindung 3c

556 mg (1 mmol) **1a** werden in 150 ml n-Pentan gelöst und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung fügt man 1.24 g (100 mmol) TMP. Nach etwa 5 min beginnen sich feine orange-gelbe Nadeln von **3c** abzuscheiden, gleichzeitig hellt sich die Lösung auf. Nach 4 h saugt man den Niederschlag ab (das Filtrat ist hellgelb), wäscht ihn mit 10 ml n-Pentan und trocknet ihn. Fp. 87°C (Zers.), Ausb. 780 mg (97%).

Darstellung der Verbindung 3d

Analog werden 586 mg (1 mmol) **1b** umgesetzt. **3d** fällt jedoch als orange-rotes Öl aus. Man dekantiert die überstehende gelbe Lösung, nimmt das Öl in 2 ml CH₂Cl₂ auf und gibt n-Pentan bei 20°C bis zur beginnenden Trübung zu. Es beginnen rasch sternförmig orange-gelbe Nadeln zu wachsen. Von Zeit zu Zeit wird weiteres n-Pentan hinzugefügt, um die Fällung zu vervollständigen. Schliesslich dekantiert man von der überstehenden hellgelben Lösung ab, wäscht mit 10 ml n-Pentan und trocknet bei 10⁻² mbar, Fp. 85°C (Zers.), Ausb. 690 mg (83%).

Umsetzung von 1a mit TMP im Molverhältnis 1/1

556 mg (1 mmol) **1a** werden in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 124 mg (1 mmol) TMP versetzt und 8 h auf 40°C erwärmt. Es tritt eine Farbvertiefung nach dunkelbraun ein. Die flüchtigen Komponenten werden abgezogen und der Rückstand chromatographiert (Kieselgel, -25°C, 2 × 40 cm). Nach dem Edukt (100 mg) läuft mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (3/1) **1d** als dunkelbraune Zone, welches nach Kristallisation aus n-Pentan bei -30°C in Form schwarzer Kristalle anfällt, Fp. 111°C, Ausb. 350 mg (54%); mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (2/1) wird **2a** als braune Zone eluiert, welches aus n-Pentan ebenfalls in schwarzen Kristallen erhalten wird, Fp. 91°C (Zers.), Ausb. 70 mg (9%). Schliesslich läuft mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (1/1) **1g** als braune Zone, das aus n-Pentan/Toluol schwarze Kristalle bildet, Fp. > 200°C, Ausb. 70 mg (9%). Die Ausbeuten sind auf umgesetztes **1a** bezogen.

Umsetzung von 1b mit TMP im Molverhältnis 1/1

Die Umsetzung erfolgt analog wie oben beschrieben. Ansatz 586 mg (1 mmol) **1b**, 124 mg (1 mmol) TMP, 50 ml CH₂Cl₂. Man erhält 90 mg Edukt, mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (2/1) **1e**. Fp. 87°C, Ausb. 400 mg (50%), schwarze Kristalle; mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (1/1) **2b** und **1h** als Gemisch ca. 1/1, Ausb. 120 mg. Das

Gemisch wird in Toluol gelöst und 1 h auf 100°C erhitzt, wobei der Grünstich der Lösung verschwindet und in ein rötliches Braun übergeht. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man reines **1h**, Fp. 132°C, Ausb. 120 mg (15%).

Umsetzung von 1d mit TMP im Molverhältnis 1 / 1

130 mg (0.2 mmol) **1d** werden in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 25 mg (0.2 mmol) TMP versetzt und 5 h bei 20°C belassen. Allmählich tritt eine Farbänderung von braun nach grün-rot ein. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt in wenig Toluol auf und versetzt die Lösung mit n-Pentan. **2a** fällt in dunkelroten Plättchen an, Fp. 91°C (Zers.), Ausb. 140 mg (91%).

Umsetzung von 1e mit TMP im Molverhältnis 1 / 1

Analog werden 135 mg (0.2 mmol) **1e** mit 25 mg (0.2 mmol) TMP umgesetzt und aufgearbeitet. **2b** bildet schwarze Nadeln. Fp. 78°C (Zers.), Ausb. 140 mg (87%).

Thermolyse von 3c

201 mg (0.25 mmol) **3c** werden in 50 ml Toluol gelöst und 2 h auf 80°C erhitzt, wobei sich die Farbe von gelbrot nach rotbraun ändert. Man zieht das Lösungsmittel ab, nimmt in wenig CH₂Cl₂ auf und chromatographiert bei -30°C (Kieselgel, 2 × 30 cm). Mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (3/1) läuft **1d** als hellbraune Zone (3 mg, 2%), mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (1/1) **2a** als grünbraune Zone (5 mg, 3%) sowie **1g** als dunkelbraune Zone (170 mg, 91%) und mit reinem CH₂Cl₂ schliesslich **1j** als braune Zone (4 mg, 2%).

Thermolyse von 3d

Analog werden 209 mg (0.25 mmol) **3d** der Thermolyse unterworfen und nach 3 h aufgearbeitet. Ausbeuten: 3 mg (2%) **1e**, 180 mg (93%) **1h**, 4 mg (2%) **1k**.

Darstellung der Verbindung 1j

111 mg (0.2 mmol) **1a** werden in 10 ml Toluol gelöst, mit 74 mg (0.06 mmol) TMP versetzt und 3 h auf 100°C erhitzt. Die dunkelbraune Farbe vertieft sich. Die Reaktionsmischung wird schliesslich auf eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) aufgebracht und chromatographiert. Mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (1/1) läuft **1g** als braune Zone, 30 mg (20%) und mit CH₂Cl₂ **1j** als dunkelbraune Zone 110 mg (65%), Fp. 200°C (langs. Zers.).

Darstellung der Verbindung 1k

Analog werden 117 mg (0.2 mmol) **1b** mit 74 mg (0.6 mmol) TMP umgesetzt. Man erhält 40 mg (26%) **1h** und 90 mg (52%) **1k**, Fp. 183°C (Zers.).

Darstellung der Verbindung 3f

196 mg (0.3 mmol) **1d** werden in 5 ml Toluol gelöst und mit 744 mg (6 mmol) TMP versetzt. Die Farbe schlägt innerhalb 5 min nach gelb-rot um. Nach 30 min gibt man portionsweise 10 ml n-Pentan zu, wobei **3f** in Form langer rötlich-gelber Nadeln zu kristallisieren beginnt. Die Kristallisation wird bei -30°C vervollständigt, Fp. 86°C (Zers.), Ausb. 230 mg (85%).

Darstellung der Verbindung 3g

Analog werden 205 mg (0.3 mmol) **1e** mit TMP umgesetzt. Rote Nadeln, Fp. 84°C (Zers.), Ausb. 240 mg (86%).

Thermolyse von 3f

180 mg (0.2 mmol) **3f** werden in 50 ml Toluol gelöst und auf 75°C erhitzt. Nach 3 h hat die Farbe von rot nach braun gewechselt; die Lösung riecht stark nach TMP. Das Edukt ist zu ca. 80% umgewandelt; es hat sich **1g** und **1j** im Verhältnis 1/1 gebildet. Die Aufarbeitung nach 15 h, wenn alles Edukt zersetzt ist, ergibt 35 mg (23%) **1g** und 120 mg (71%) **1j**.

Thermolyse von 3g

Analog werden 186 mg (0.2 mmol) **3g** umgesetzt. Man erhält 40 mg (26%) **1h** und 120 mg (69%) **1k**.

Darstellung der Verbindung 1f

536 mg (1 mmol) **1c** werden in 250 ml n-Pentan gelöst und bei 20°C mit 1.24 g (10 mmol) TMP versetzt. Innerhalb von 4 h beobachtet man eine Farbänderung von grün-braun nach dunkelbraun. Nach Abziehen der flüchtigen Anteile wird der dunkle ölige Rückstand chromatographiert (Kieselgel, -25°C, 2 × 20 cm). Nach einem Vorlauf von 40 mg **1c** kann mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (3/1) **1f** als dunkelbraune Zone eluiert werden. Die Verbindung fällt aus n-Pentan bei -30°C in Form schwarzer Kristalle an, Fp. 145°C, Ausb. 460 mg (79% bezgl. umgesetztes Edukt).

Darstellung der Verbindung 2c

316 mg (0.5 mmol) **1f** werden in 150 ml n-Pentan gelöst, mit 620 mg (0.5 mmol) TMP versetzt und 3 Tage bei 5°C belassen. Die Farbe ändert sich dabei von braun nach rot-grün. Man zieht die flüchtigen Bestandteile ab, nimmt den Rückstand in n-Pentan auf und lässt bei -30°C kristallisieren. **2c** fällt in schwarzen Nadeln an, Fp. 81°C (Zers.), Ausb. 350 mg (93%).

Thermolyse von 2c

776 mg (1 mmol) **2c** werden in 200 ml n-Hexan am Rückfluss gekocht. Nach ca. 30 min hat sich das Edukt zur Hälfte zersetzt, die Produkte sind zu 70% **1f** und zu 30% **1i** sowie freies TMP. Nach 4 h ist kein TMP mehr in der Lösung zu beobachten. Die Lösung wird eingeeengt und chromatographiert (Kieselgel, -25°C, 2 × 40 cm). Mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (3/1) lässt sich **1f** eluieren (130 mg, 21%), mit CH₂Cl₂ **1i** als braunrote Zone (Kristallisation aus n-Pentan/Toluol bei -30°C ergibt schwarze Kristalle, Fp. 150°C (Zers.), Ausb. 460 mg (63%)) und mit CH₂Cl₂/THF (5/1) **1i** als rotbraune Zone, welches aus n-Pentan/CH₂Cl₂ bei -30°C hellrote Kristalle gibt, Fp. > 200°C (Zers.), Ausb. 60 mg (7%).

Darstellung der Verbindung 3e

536 mg (1 mmol) **1c** versetzt man mit 2 ml (17 mmol) TMP, in welchem sich der Cluster rasch mit grün-brauner Farbe löst. Innerhalb 5 min schlägt die Farbe nach rot um. Nach 2 h wird das überschüssige TMP abgezogen, der rote, ölige Rückstand in Toluol aufgenommen und mit n-Pentan versetzt. **3e** kristallisiert bei -30°C in Form gelber Kristalle, Fp. 77°C (Zers.), Ausb. 540 mg (69%). Die Mutterlauge enthält **2c**.

Thermolyse von 3e

392 mg (0.5 mmol) **3e** werden in 10 ml Toluol gelöst und 4 h auf 50°C erwärmt, so dass alles Edukt verschwunden ist. Die Farbe ändert sich von gelb-rot nach

rotbraun. Bei der chromatographischen Aufarbeitung (-30°C , Kieselgel, 30×2 cm) ergeben sich 3 Zonen. Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) lässt sich **1f** eluieren (50 mg, 16%), mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (1/1) **2c** (120 mg, 32%) und mit CH_2Cl_2 **1i** (160 mg, 44%).

Darstellung der Verbindung 3h

556 mg (1 mmol) **1a** werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 830 mg (10 mmol) CN-t-Bu versetzt. Innerhalb 10 s ändert sich die Farbe von braun nach orange-rot. Nach 15 min werden die flüchtigen Bestandteile abgezogen, der Rückstand wird in CH_2Cl_2 /n-Pentan aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel, -25°C , 2×30 cm). Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (2/1) lässt sich **3h** als rote Zone eluieren, während ein kleiner roter Rückstand zurückbleibt. Kristallisation aus n-Pentan/Toluen ergibt hellrote Kristalle, Fp. 120°C (Zers.), Ausb. 660 mg (91%).

Umsetzung von 1a mit CN-t-Bu im Molverhältnis 1 / 1

556 mg (1 mmol) **1a** werden in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, mit 83 mg (1 mmol) CN-t-Bu versetzt und 4 h bei 40°C temperiert. Die Farbe ändert sich nur geringfügig nach rotbraun. Die flüchtigen Bestandteile werden abgezogen, der Rückstand in n-Pentan/ CH_2Cl_2 aufgenommen und chromatographiert (Kieselgel, -30°C , 2×30 cm). Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) läuft eine braune Zone (**1a**, 30 mg), mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (4/1) eine dunkelbraune Zone, aus der nach Abziehen und Lösen in n-Pentan **1m** in Form schwarzer Kristalle anfällt (Fp. 107°C , Ausb. 490 mg (85% bzgl. umgesetztes **1a**)). Mit n-Pentan/ CH_2Cl_2 (3/1) kann schliesslich **2d** als braune Zone eluiert werden. Ausb. 20 mg (3%).

Thermolyse von 3h

361 mg (0.5 mmol) **3h** werden in 150 ml Toluol gelöst und 1 h auf 100°C erhitzt. Es tritt eine Farbänderung von orange-rot nach dunkelbraun ein. Die Lösung wird auf 2 ml eingengt, mit 30 ml n-Pentan versetzt und auf -30°C gekühlt. **1n** fällt in schwarzen Kristallen an, Fp. 147°C (langs. Zers.), Ausb. 320 mg (96%).

Umsetzung von 1m mit CN-t-Bu im Molverhältnis 1 / 1

122 mg (0.2 mmol) **1m** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 17 mg CN-t-Bu versetzt. Es kann eine Farbänderung von braun nach grün-braun beobachtet werden. Nach 2 h werden die flüchtigen Anteile abgezogen, der Rückstand wird in n-Pentan aufgenommen. Bei -80°C fällt **2d** in Form schwarzer Kristalle an, Fp. 139°C (Zers.), Ausb. 100 mg (72%).

Thermolyse von 2d

139 mg (0.2 mmol) **2d** werden in 50 ml Toluol gelöst und 45 min auf 50°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kristallisation erhält man **1n**. Ausb. 130 mg (98%).

Darstellung der Verbindung 3i

122 mg (0.2 mmol) **1m** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 166 mg (2 mmol) CN-t-Bu versetzt. Innerhalb 2 min tritt eine Farbänderung von braun nach orange-gelb ein. Man zieht nach 1 h die flüchtigen Bestandteile ab, gibt zum öligen Rückstand einige Tropfen CH_2Cl_2 und fällt **3i** durch Zugabe von

TABELLE 4

ANALYTISCHE DATEN DER NEU SYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.) (%))				
		C	H	N	Fe	P
1d	$C_{18}H_{14}O_{12}Fe_3P_2$ (651.79)	33.11 (33.17)	2.04 (2.17)		25.62 (25.70)	9.44 (9.50)
1e	$C_{18}H_{16}O_{13}Fe_3P_2$ (681.82)	33.45 (33.47)	2.27 (2.37)		25.03 (25.57)	9.43 (9.09)
1f	$C_{16}H_{18}O_{12}Fe_3P_2$ (631.80)	30.46 (30.42)	2.82 (2.87)		26.71 (26.52)	9.42 (9.80)
1g	$C_{20}H_{23}O_{14}Fe_3P_3$ (747.86)	31.97 (32.13)	2.91 (3.10)		22.07 (22.40)	12.60 (12.42)
1h	$C_{21}H_{25}O_{15}Fe_3P_3$ (777.89)	32.51 (32.43)	3.01 (3.24)		21.84 (21.54)	11.78 (11.95)
1i	$C_{18}H_{27}O_{14}Fe_3P_3$ (727.87)	29.78 (29.70)	2.79 (3.74)		23.04 (23.02)	12.65 (12.77)
1j	$C_{22}H_{32}O_{16}Fe_3P_4$ (843.93)	31.70 (31.31)	3.79 (3.82)		19.86 (19.85)	14.30 (14.68)
1k	$C_{23}H_{34}O_{17}Fe_3P_4$ (873.95)	31.91 (31.61)	3.70 (3.92)		19.32 (19.17)	13.63 (14.18)
1l	$C_{20}H_{36}O_{16}Fe_3P_4$ (823.94)	29.61 (29.16)	4.11 (4.40)		19.90 (20.33)	15.34 (15.04)
1m	$C_{20}H_{14}NO_9Fe_3P$ (610.85)	39.38 (39.33)	2.02 (2.31)	2.25 (2.29)	27.13 (27.43)	4.94 (5.07)
1n	$C_{24}H_{23}N_2O_8Fe_3P$ (665.97)	43.31 (43.29)	3.29 (3.48)	4.17 (4.21)	25.63 (25.16)	4.48 (4.65)
2a	$C_{21}H_{23}O_{15}Fe_3P_3$ (775.87)	32.47 (32.50)	3.06 (2.99)		21.76 (21.59)	12.22 (11.98)
2b	$C_{22}H_{25}O_{16}Fe_3P_3$ (805.09)	32.50 (32.79)	3.27 (3.13)		20.93 (20.79)	11.45 (11.53)
2c	$C_{19}H_{27}O_{15}Fe_3P_3$ (755.88)	30.33 (30.19)	3.78 (3.60)		22.51 (22.17)	11.73 (12.29)
2d	$C_{25}H_{23}N_2O_9Fe_3P$ (693.99)	43.07 (43.27)	3.29 (3.34)	4.02 (4.04)	23.97 (24.14)	4.81 (4.46)
3a	$C_{18}H_5O_{12}Fe_3P$ (611.75)	35.30 (35.34)	0.70 (0.82)		27.50 (27.39)	4.97 (5.06)
3b	$C_{19}H_7O_{13}Fe_3P$ (641.78)	35.68 (35.56)	1.05 (1.10)		26.22 (26.11)	4.55 (4.83)
3c	$C_{22}H_{23}O_{16}Fe_3P_3$ (803.88)	32.46 (32.87)	2.25 (2.88)		20.77 (20.84)	11.33 (11.56)
3d	$C_{23}H_{25}O_{17}Fe_3P_3$ (833.91)	33.13 (33.13)	2.88 (3.02)		20.52 (20.09)	10.96 (11.14)
3e	$C_{20}H_{27}O_{16}Fe_3P_3$ (783.89)	30.76 (30.64)	3.60 (3.47)		21.63 (21.37)	11.84 (11.85)
3f	$C_{24}H_{32}O_{18}Fe_3P_4$ (899.94)	28.46 (32.03)	3.30 (3.58)		18.53 (18.62)	14.03 (13.77)
3g	$C_{25}H_{34}O_{19}Fe_3P_4$ (929.98)	29.71 (32.29)	3.50 (3.69)		18.83 (18.02)	14.43 (13.32)
3h	$C_{26}H_{23}N_2O_{10}Fe_3P$ (722.00)	43.25 (43.25)	2.63 (3.21)	3.82 (3.88)	23.63 (23.21)	4.15 (4.29)
3i	$C_{30}H_{32}N_3O_9Fe_3P$ (777.12)	46.86 (46.37)	3.37 (4.15)	5.40 (5.41)	21.87 (21.56)	3.61 (3.99)

n-Pentan als Öl aus. Nach Trocknen ist das Produkt analysenrein. Ausb. 140 mg (90%).

Darstellung der Verbindung **3j**

133 mg (0.2 mmol) **1n** werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf 0°C gekühlt und mit 166 mg (2 mmol) CN-t-Bu versetzt. Innerhalb 5 min tritt eine Farbänderung von braun nach orange-gelb ein. Nach 2 h arbeitet man wie zuvor beschrieben auf, überschichtet zuletzt mit 100 ml n-Pentan und behandelt den öligen Rückstand im Ultraschallbad. **3j** fällt als orange-gelbes Pulver an. Fp. 166°C (Zers.), Ausb. 140 mg (84%).

Tabelle 4 fasst anschliessend die analytischen Daten der neu dargestellten Komplexe zusammen.

Massenspektren

Ein- und zweifach ligandsubstituierte Cluster des Typs **1** lassen sich bei 100 bzw. 150°C unzersetzt sublimieren und ergeben leicht interpretierbare Spektren (Tab. 5 bzw. Tab. 6), während bei den dreifach substituierten Clustern die thermische Zersetzung aufgrund ihres hohen Sublimationspunktes ($170\text{--}200^\circ\text{C}$) überwiegt. Bei **1k** und **1l** kann im Gegensatz zu **1j** noch der Molpeak (874 bzw. 824) schwach

TABELLE 5
MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN **1d–1f**, **1m**

Ion	<i>m/e</i> (rel. Int.)			
	1d	1e	1f	1m
M^+	652 (13)	682 (1,4)	632 (20)	611 (30)
$M - \text{CO}$	634 (1)	654 (0,2)	604 (2)	583 (8)
$M - 2 \text{ CO}$	596 (2)	626 (0,2)	576 (3)	555 (6)
$M - 3 \text{ CO}$	568 (14)	598 (3)	548 (10)	527 (76)
$M - 4 \text{ CO}$	540 (40)	570 (12)	520 (38)	499 (13)
$M - 5 \text{ CO}$	512 (6)	542 (2)	492 (16)	471 (48)
$M - 6 \text{ CO}$	484 (40)	514 (17)	464 (32)	443 (100)
$M - 7 \text{ CO}$	456 (33)	486 (15)	436 (18)	415 (30)
$M - 8 \text{ CO}$	428 (14)	458 (6)	408 (7)	387 (82)
$M - 9 \text{ CO}$	400 (90)	430 (73)	380 (38)	359 (73)
$M - 9 \text{ CO} - \text{OCH}_3$	369 (6)	399 (3)	–	–
$M - 9 \text{ CO} - 2 \text{ OCH}_3$	338 (43)	368 (23)	–	–
$M - 9 \text{ CO} - \text{C}_4\text{H}_8$	–	–	324 (29)	303 (34)
$M - 9 \text{ CO} - 3 \text{ OCH}_3$	307 (6)	337 (6)	–	–
$\text{Fe}_2\text{P}_2(\text{OCH}_3)_2^+$	292 (40)	292 (26)	292 (35)	–
$\text{Fe}_3\text{PC}_6\text{H}_5^+$	–	–	–	276 (62)
Fe_3P_2^+	230 (66)	230 (41)	230 (12)	–
Fe_3PCN^+	–	–	–	225 (47)
Fe_3PH^+	200 (15)	200 (18)	200 (8)	200 (3)
Fe_3P^+	199 (54)	199 (58)	199 (8)	199 (38)
$\text{P}(\text{OCH}_3)_2^+$	93 (100)	93 (100)	93 (100)	–
C_6H_6^+	78 (35)	–	–	78 (27)
$M^{2+} - 7 \text{ CO}$	(26)	(3)	–	–
$M^{2+} - 8 \text{ CO}$	(32)	(12)	–	–
$M^{2+} - 9 \text{ CO}$	(56)	(24)	–	–

TABELLE 6
 MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN **1g–1i, 1n**

Ion	<i>m/e</i> (rel. Int.)			
	1g	1h	1i	1n
M^+	748 (13)	778 (14)	728 (1.4)	666 (14)
$M - \text{CO}$	720 (0.1)	750 (0.1)	–	638 (1)
$M - 2 \text{ CO}$	692 (0.2)	722 (0.2)	672 (0.5)	610 (22)
$M - 3 \text{ CO}$	664 (6)	694 (9)	644 (1.6)	582 (31)
$M - 4 \text{ CO}$	636 (56)	666 (70)	616 (19)	554 (9)
$M - 5 \text{ CO}$	608 (3)	638 (4)	588 (3)	526 (25)
$M - 6 \text{ CO}$	580 (12)	610 (19)	560 (11)	498 (45)
$M - 7 \text{ CO}$	552 (34)	582 (42)	532 (0.8)	470 (80)
$M - 8 \text{ CO}$	524 (54)	554 (95)	504 (10)	442 (100)
$M - 8 \text{ CO} - \text{C}_4\text{H}_8$	–	–	448 (9)	386 (18)
$M - 5 \text{ CO} - \text{P}(\text{OCH}_3)_3$	484 (1)	514 (11)	–	–
$M - 6 \text{ CO} - \text{P}(\text{OCH}_3)_3$	456 (1)	486 (8)	–	–
$M - 7 \text{ CO} - \text{P}(\text{OCH}_3)_3$	428 (0.5)	458 (39)	408 (0.3)	–
$M - 8 \text{ CO} - \text{P}(\text{OCH}_3)_3$	400 (25)	430 (92)	380 (5)	–
$M - 8 \text{ CO} - \text{C}_4\text{H}_9\text{NC}$	–	–	–	359 (6)
$\text{Fe}_3\text{PC}_6\text{H}_5\text{CNH}^+$	–	–	–	303 (39)
$\text{Fe}_3\text{PC}_6\text{H}_5^+$	–	–	–	276 (13)
Fe_3PCN^+	–	–	–	225 (28)
$\text{Fe}_3\text{PRP}(\text{OCH}_3)_2^+$	369 (5)	399 (12)	–	–
$\text{Fe}_3\text{PRPOCH}_3^+$	338 (12)	368 (43)	–	–
Fe_3PRP^+	307 (1)	337 (3)	–	–
$\text{Fe}_3\text{P}_2\text{OCH}_3^+$	292 (14)	292 (35)	292 (17)	–
Fe_3P_2^+	230 (11)	230 (34)	230 (4)	–
Fe_3PH^+	200 (2)	200 (8)	200 (1)	200 (2)
Fe_3P^+	199 (5)	199 (21)	199 (0.9)	199 (23)
$\text{P}(\text{OCH}_3)_2^+$	93 (100)	93 (100)	93 (100)	–
C_6H_6	78 (2)	–	–	78 (28)
$M^{2+} - 6 \text{ CO}$	(2)	(6)	–	–
$M^{2+} - 7 \text{ CO}$	(5)	(15)	–	–
$M^{2+} - 8 \text{ CO}$	(14)	(52)	–	–

beobachtet werden. Die halb- bzw. ganzgeöffneten Komplexe des Typs **2** und **3** verlieren fast immer thermisch CO und teilweise TMP, so dass nur die Spektren der entsprechenden geschlossenen Cluster sowie Fragmentierungsmuster der Liganden erfasst werden können. Dies ist leicht verständlich, da die Sublimationstemperaturen (100°C für einfach und 150°C für zweifach substituierte Cluster) höher als die Zersetzungspunkte (70–90°C) liegen. Lediglich die Cluster **3a** und **3b** verdampfen unzersetzt (50°C, Tab. 7).

Die Cluster **2a–d** liefern die Spektren von **1g–i,n**; die höchste Masse erscheint bei $(M - 28)^+$. **3c, e** und **g** verlieren 2 CO-Gruppen, so dass die Spektren von **1g, i** und **k** beobachtet werden, bei **3d,f** erscheinen zu den Spektren von **1h,j** schwach die $M^+ - \text{CO}$ -Peaks. Die grössere thermische Stabilität der isonitrilsubstituierten offenen Cluster kommt in den Spektren von **3h** und **i** zum Ausdruck: bei **3h** wird das M^+ (722) und $(M - 28)^+$ -Ion neben dem Spektrum von **1n** registriert, bei **3i** sind neben teilweiser thermischer Zersetzung der Molpeak (777) und 9 CO-Abspaltungen zu erkennen. **3j** zersetzt sich oberhalb 200°C ausschliesslich zu organischen Pyrolyseprodukten.

TABELLE 7
 MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN 3a, b

Ion	<i>m/e</i> (rel. Int.)	
	3a	3b
M^+	612 (0.1)	642 (1)
$M - CO$	584 (0.5)	614 (5)
$M - 2 CO$	556 (10)	586 (17)
$M - 3 CO$	528 (7)	558 (17)
$M - 4 CO$	500 (5)	530 (12)
$M - 5 CO$	472 (8)	502 (26)
$M - 6 CO$	444 (2)	474 (53)
$M - 7 CO$	416 (22)	446 (45)
$M - 8 CO$	388 (25)	418 (97)
$M - 9 CO$	360 (15)	390 (49)
$M - 10 CO$	332 (12)	362 (51)
$M - 11 CO$	304 (20)	334 (85)
$M - 12 CO$	276 (40)	306 (100)
$M - 12 CO - CH_2O$	–	276 (75)
$Fe_2PC_6H_5^+$	220 (23)	220 (59)
Fe_3P^+	199 (6)	199 (20)
$C_6H_6^+$	78 (100)	–

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit, Frau M. Glas sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar. Für ihren Einsatz bei der Darstellung von Ausgangssubstanzen danken wir Frau M. Mohr und Herrn B. Fritz.

Literatur

- 1 F.A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto (1980); A.A. Frost und R.G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen Homogener Chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1964.
- 2 Siehe z.B. A.J. Poe, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4029; A.J. Poe, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4032; J.D. Atwood, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 4031.
- 3 A. Fox und A.J. Poe, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2497.
- 4 R. Rosetti, P.L. Stanghellini, O. Gambino und G. Cetini, *Inorg. Chim. Acta*, 6 (1972) 205; A.J. Poe und M.V. Twigg, *J. Organomet. Chem.*, 50 (1973) C39; A.J. Poe und M.V. Twigg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1860; S.K. Malik und A.J. Poe, *Inorg. Chem.*, 17 (1978) 1484.
- 5 G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. v. Seyerl und L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 76.
- 6 J. Schneider und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917; J. Schneider, L. Zsolnai und G. Huttner; *Cryst. Struct. Commun.*, 11 (1982) 1227.
- 7 H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 8 G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 161.
- 9 K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 739.
- 10 W. McFarlane und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.*, 8 (1966) 181; W. Hieber, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 204 (1932) 165.
- 11 G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich und H.-G. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, 160 (1978) 59; J. v. Seyerl, L. Wohlfahrt und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2868; U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteiger und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 357.

- 12 K. Natarajan, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 365 und zit. Lit..
- 13 G. Huttner, G. Mohr und A. Frank, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 682.
- 14 J. Schneider, Dissertation, Universität Konstanz 1982; J. Schneider, M. Minelli und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 75 und zit. Lit.
- 15 **1c**: P_{nma} , a 1487(2), b 1354(2), c 967.1(6) pm, $Z = 4$, 1056 Reflexe, $R_1 = 0.056$; **1d**: $P2_1/c$, a 959.3(4), b 2404.7(1), c 1487.1(6) pm, β 132.94(2)°, $Z = 4$, 3080 Reflexe, $R_1 = 0.068$; **2b**: $P2_12_12_1$, a 1172.3(6), b 1593.9(6), c 1644.2(7) pm, $Z = 4$, 2150 Reflexe, $R_1 = 0.051$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51486, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 16 E. Koerner von Gustorf und R. Wagner, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 910; B.L. Barnett und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 910.
- 17 S. Bhaduri, K.S. Gopalkrishnan, G.M. Sheldrick, W. Clegg und D. Stake, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1983) 2339.
- 18 L. Markó, T. Madach und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 190 (1980) C67.
- 19 K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1.
- 20 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1286.
- 21 A.M. Stolzenberg und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 822; N.J. Coville, A.M. Stolzenberg und E.L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2499.
- 22 L. Farrugia, J.A.K. Howard, P. Mitrprachachon, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 155; L. Farrugia, J.A.K. Howard, P. Mitrprachachon, F.G.A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 162; J.S. Field, R.J. Haines, D.N. Smit, K. Natarajan, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) C23; L.A. Farrugia, M. Green, D.R. Hankey, A.G. Orpen und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 310; H. Vahrenkamp und D. Wolters, *Organometallics*, 1 (1982) 874; L.J. Farrugia, M. Green, D.R. Harkey, M. Murray, A.G. Orpen und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 177.
- 23 R.D. Adams und L.W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 235; R.D. Adams, I.T. Horvath und P. Mathur, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 7202; R.D. Adams, I.T. Horvath und K. Natarajan, *Organometallics*, 3 (1984) 1540.
- 24 A.E. Stieglmann und D.R. Tyler, *Acc. Chem. Res.*, 17 (1984) 61, zit. Lit..
- 25 R.J. Horvat und A. Furst, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 562.
- 26 J.E. Bisey und H. Goldwhite, *Tetrahedron Lett.*, 28 (1966) 3247.
- 27 W. Voskuil und J.F. Arens, *Rec. Trav. Chim.*, 82 (1963) 302.