

TRANSFORMATIONEN VON CLUSTERN MIT DEM $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -GERÜST. SYNTHESE UND REAKTIONEN VON $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$

KONRAD KNOLL, GOTTFRIED HUTTNER*, LASZLO ZSOLNAI, OLLI ORAMA
 und MAREK WASIUCIONEK

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

(Eingegangen den 24. Januar 1986)

Summary

The clusters $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) or $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ (**2**) can reversibly be transformed into the cluster anions $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})]^-$ (**3**) and $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ (**4**). The pyrophoric clusters **4** react with the divalent electrophile CH_2I_2 to give the complexes $(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RP=CH}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**5**), which contain a cluster-stabilized phosphalkene, RP=CH_2 , as a ligand. With monovalent electrophiles $\text{R}'\text{X}$, such as Me_2SO_4 , compound **4** ($\text{R} = \text{anisyl}$), yields, upon protolytic work-up, the complexes $(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-R}'\text{P-anisyl})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})$ (**6**) in which the phosphorus-bound aryl residue of the μ_2 -bridging phosphide ligand ($\text{R}'\text{P-anisyl}$) forms an η^2 -coordination to the third iron atom of the cluster. The η^2 -coordination of the aryl substituent may be reversibly released by two-electron ligands L under formation of $(\mu_2\text{-R}'\text{P-anisyl})(\mu_2\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{L}$ (**7**). In addition, the transformation sequence of **5** into **6** is accomplished by an H^- , H^+ addition sequence. The experiments are documented by analytic and spectroscopic data as well as by X-ray analyses.

Zusammenfassung

Die Cluster $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**1**) oder $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ (**2**) können reversibel in die Clusteranionen $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})]^-$ (**3**) und $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ (**4**) umgewandelt werden. Die pyrophoren Cluster **4** reagieren mit dem divalenten Elektrophil CH_2I_2 zu den Komplexen $(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-RP=CH}_2)\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (**5**), welche ein clusterstabilisiertes Phosphaalken, RP=CH_2 , als Ligand enthalten. Mit monovalenten Elektrophilen $\text{R}'\text{X}$ wie Me_2SO_4 entstehen aus der Verbindung **4** ($\text{R} = \text{Anisyl}$) nach protolytischer Aufarbeitung die Komplexe $(\mu_3\text{-}\eta^3\text{-R}'\text{PANisyl})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})$ (**6**), in denen der phosphorständige Arylrest des μ_2 -verbrückenden Phosphid-Liganden ($\text{R}'\text{PANisyl}$) eine η^2 -Koordinierung zum dritten Eisenzentrum des Clusters eingeht. Die η^2 -Koordinierung des Arylsubstituenten kann durch Zwei-Elektronen-Liganden L reversibel unter Bildung von $(\mu_2\text{-R}'\text{PANisyl})(\mu_2\text{-H})\text{Fe}_3\text{-}$

$(\text{CO})_9\text{L}$ (7), aufgehoben werden. Über eine H^- , H^+ -Additionsequenz gelingt weiter die Umwandlung von 5 in 6. Die Experimente sind durch analytische und spektroskopische Daten sowie durch Röntgenstrukturanalysen belegt.

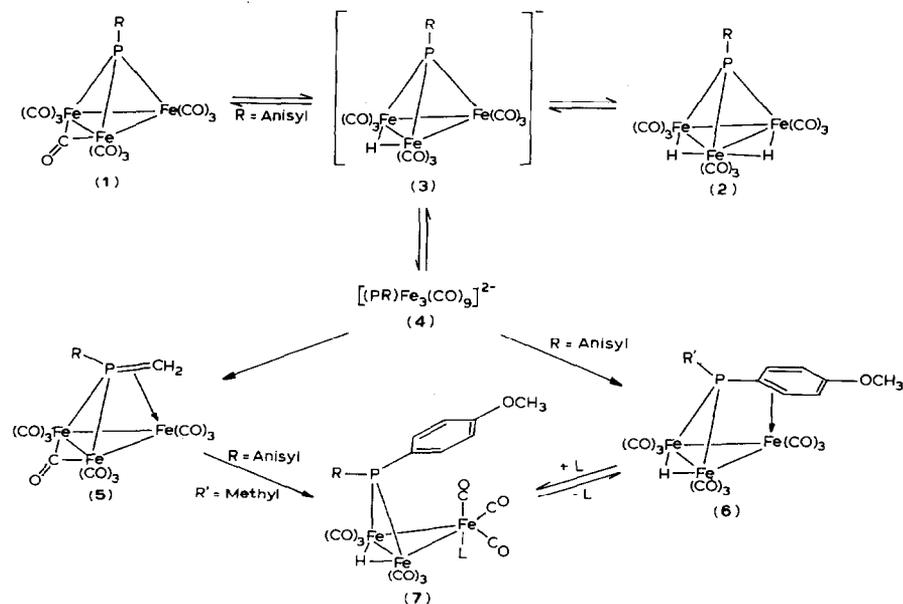
Einleitung

Für die Untersuchung der Reaktivität von Carbonyl-Metall-Clustern der 3d-Elemente erweist sich die Verklammerung der Metallbausteine durch μ_3 - und μ_4 -verbrückende Hauptgruppenliganden als sehr nützlich: Die Brückenliganden halten die Metallcarbonyl-Bausteine auch dann zusammen, wenn im Verlaufe der Reaktion Metall-Metall-Bindungen geöffnet werden [1], so dass Reaktionen, die in Abwesenheit der Brückenliganden zum Abbau des Clusters führen würden, in ihren Einzelheiten mechanistisch aufgeklärt werden können [1]. Wir beschreiben hier die Synthese der nucleophilen Cluster-Anionen $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ und zeigen, dass in diesen Clustern der Brückenphosphor als nucleophiles Reaktionszentrum wirkt; durch Umsetzung mit Elektrophilen gelingt der Aufbau von dreikernigen phosphalken- und phosphidverbrückten Clustern, deren Reaktionen und wechselseitige Umwandlungen beschrieben werden (Schema 1).

Ergebnisse und Diskussion

Umwandlung der Verbindungen 1-4 ineinander

Die Anionen 3 können sowohl aus $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ (1) [1a,2] wie auch aus $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})_2$ (2) [3] erhalten werden (Schema 1).



SCHEMA 1. Synthese und Reaktionen des Cluster-Anions 4.

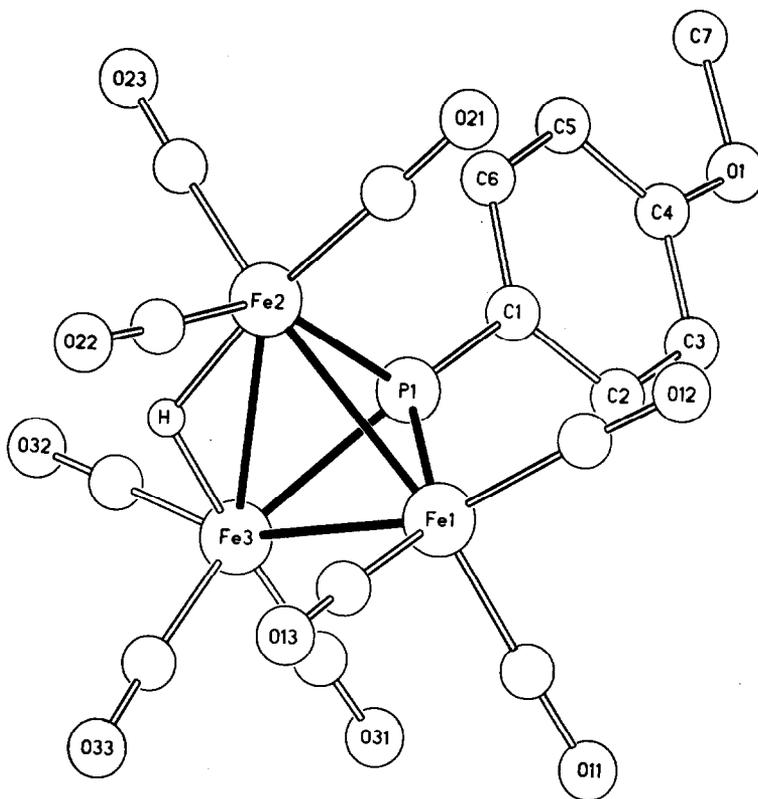
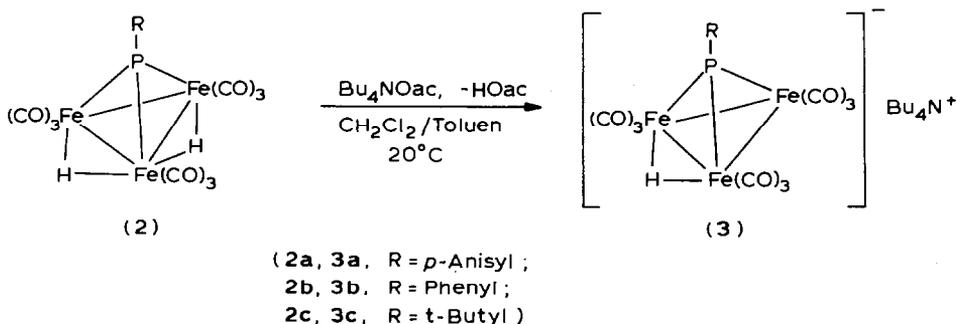


Fig. 1. Ansicht der Struktur von 3a:

Neben früher beschriebenen Synthesewegen [4] für die Umwandlung von 2 in 3 hat sich als besonders sauber verlaufende Reaktion die Umsetzung der Dihydrid-Cluster 2 mit Bu_4NOAc besonders bewährt:



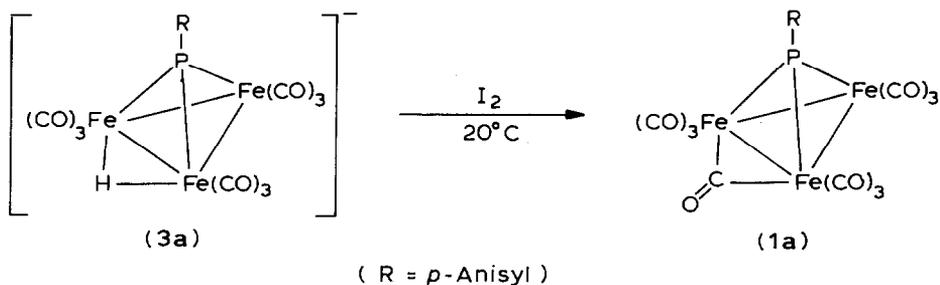
Die Verbindung 3a war früher umständlicher durch Metathese aus dem Natriumsalz des Anions aus 3a erhalten worden und ist auch strukturanalytisch charakterisiert [4,14]. Ihr Bau ist in Fig. 1 und Tab. 1 beschrieben [14]. Die Salze 3b und 3c haben, wie der Vergleich der IR-Spektren zeigt, einen zu 3a analogen Bau (Tab. 2). Die chemische Verwandtschaft von 3 mit 1 ist in der Richtung $3 \rightarrow 1$ bekannt [1a] (Schema 1).

TABELLE 1

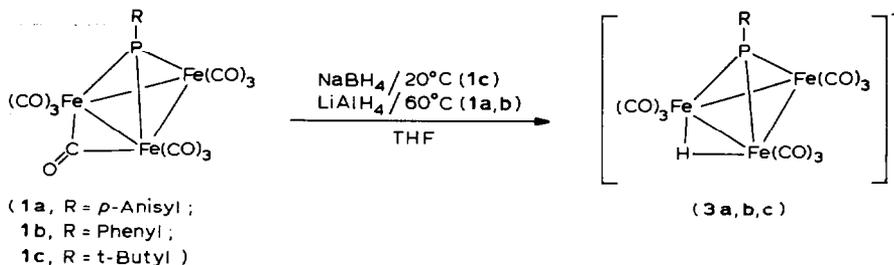
ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) ^a DER VERBINDUNG [Bu₄N][μ₃-AnP(μ₂-H)Fe₃(CO)₉] (3a)

Fe(1)-Fe(2)	267.9(2)	Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	59.5(1)
Fe(1)-Fe(3)	267.8(3)	Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	59.5(1)
Fe(2)-Fe(3)	271.8(3)	Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	61.0(1)
Fe(1)-P(1)	214.5(3)	Fe(2)-H(23)-Fe(3)	117.3(1)
Fe(2)-P(1)	216.3(3)	Fe(1)-P(1)-C(1)	137.5(3)
Fe(3)-P(1)	216.3(3)	Fe(2)-P(1)-C(1)	132.7(3)
Fe(2)-H(23)	158.7(2)	Fe(3)-P(1)-C(1)	131.4(4)
Fe(3)-H(23)	159.6(2)	Fe-C-O	177-179
Fe-C(CO)	174-180		
C(CO)-O(CO)	115-116		
P(1)-C(1)	179.4(8)		
C(Bu)-C(Bu)	141-156		
C(4)-O(1)	137(1)		
O(1)-C(7)	145(1)		
N-C	152-154		

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

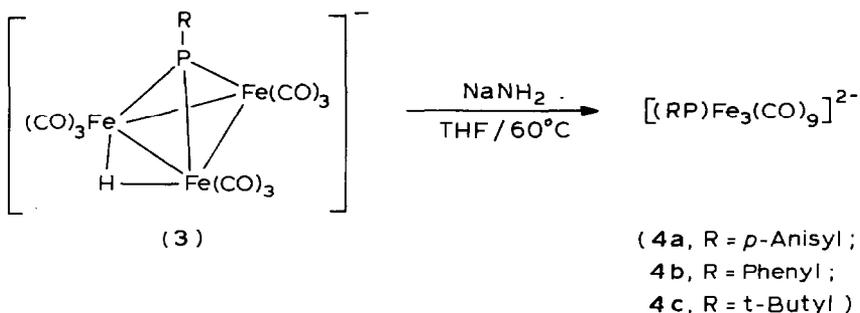


Auch in der Richtung 1 → 3 lässt sich diese Umwandlung realisieren: **1c** reagiert mit NaBH₄ in THF bei 20°C im Ultraschallbad zum Anion von **3c**, das anhand seines IR-Spektrums ebenso wie anhand seiner Protonierung zu **2c** charakterisiert werden kann (Schema 1):



Die Cluster **1a,b** werden unter diesen Bedingungen durch NaBH₄ nicht reduziert; mit LiAlH₄ reagieren sie jedoch entsprechend. Auch hier erfolgt der Nachweis der Bildung von **3a,b** IR-spektroskopisch.

Die Clusteranionen von **3** lassen sich weiter zu den Dianionen **4** deprotonieren (Schema 1):



Die sehr reaktiven pyrophoren und hygroskopischen Verbindungen 4 sind als mikrokristalline Natriumsalze nur dann zugänglich, wenn man die Verbindungen 3 mit NaNH_2 in THF im Ultraschallbad bei 60°C einige Stunden behandelt. Zur Darstellung dieser Salze genügt dabei, von den Neutralverbindungen 2 auszugehen [4]. Die Dihydride 2 sind so acid, dass sie schon durch Tetrahydrofuran teilweise zu 3 deprotoniert werden: THF-Lösungen von 2 zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Bereich des IR-Spektrums stets sowohl die Banden von 2 wie auch die von 3 nebeneinander. Bei der Umsetzung von 2 mit NaNH_2 bei 20°C im Ultraschallbad entstehen die Anionen 3 daher quantitativ. Ihre Deprotonierung zu 4 erfolgt erst unter den o.g. drastischen Bedingungen. Die Identität von 4 kann ausser durch Folgereaktionen wie ihre Umsetzung zu 5 bzw. 6 (s.u.) durch ihre Reaktion mit Säuren belegt werden, die zu 2 zurückführt. Ihre Struktur konnte zunächst aus ihren $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren nicht zweifelsfrei abgeleitet werden. THF-Lösungen der Natrium-Salze von 4 zeigen ein Bandenmuster (Tab. 2; Fig. 2, Spektrum A), das nach Erscheinungsform und Bandenzahl auf eine Symmetrie des $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Fragments schliessen lässt, welche niedriger ist als C_{3v} . Diese Symmetrierniedrigung fällt vor allem deutlich beim Vergleich dieser Spektren mit denen des isoelektronischen C_{3v} -symmetrischen Clusteranions $[(\mu_3\text{-RS})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^-$ [5] (Fig. 2, Spektrum C) auf.

Die Frage nach der Struktur der Anionen 4 konnte dennoch IR-spektroskopisch gelöst werden: Setzt man zu THF-Lösungen der aus 2 und NaNH_2 in THF dargestellten Natrium-Salze von 4 18-Krone-6 zu, so vereinfacht sich das $\nu(\text{CO})$ -Ab-

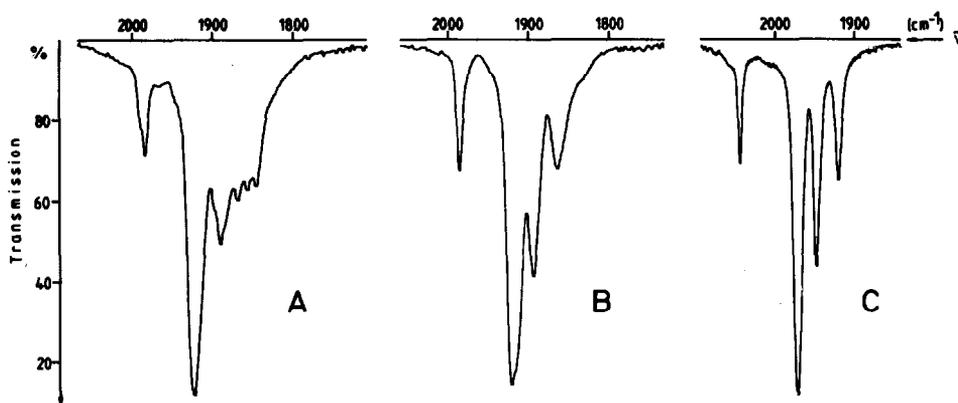


Fig. 2. $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektrum von $[(\mu_3\text{-AnP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ in Abhängigkeit vom Gegenion (A: Na^+ , B: Bu_4N^+). C: Zum Vergleich das Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}][(\mu_3\text{-t-BuS})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$ Lösungsmittel THF.

TABELLE 2
IR-DATEN DER CLUSTERSALZE 3a-c UND 4a-c

Anion	Kation	$\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungen (cm^{-1}) ^a									
$[(\mu_3\text{-PAn})(\mu_2\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^-$	Bu_4N^{+b} (3a)	2038m	1993vs	1965s	1952s	1933m	1900w				
$[(\mu_3\text{-PPH})(\mu_2\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^-$	Bu_4N^{+b} (3b)	2039m	1995vs	1966s	1953s	1934m	1901w				
$[(\mu_3\text{-P-t-Bu})(\mu_2\text{-H})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^-$	Bu_4N^{+b} (3c)	2037m	1991vs	1963s	1951s	1929m	1986w				
$[(\mu_3\text{-PAn})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ (4a)	2Na^+	1986w	1924vs	1898s	1891m	1886sh	1871m	1860m	1849m		
$[(\mu_3\text{-PPH})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ (4b)	2Na^+	1988w	1925vs	1899sh	1892m	1887sh	1873m	1861m	1850m		
$[(\mu_3\text{-P-t-Bu})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ (4c)	2Na^+	1983w	1919vs	1887s	1878s	1870sh	1854m				
$[(\mu_3\text{-PAn})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ (4a)	$2[\text{Na}(18\text{-Kro-ne-6})]^+c$	1983w	1922s	1894m	1865w						
$[(\mu_3\text{-PPH})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ (4b)	$2[\text{Na}(18\text{-Kro-ne-6})]^+c$	1985w	1923s	1895m	1867w						
$[(\mu_3\text{-P-t-Bu})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ (4c)	$2[\text{Na}(18\text{-Kro-ne-6})]^+c$	1980w	1918s	1887m	1861w						

^a THF. ^b Mit Na^+ als Kation identische Werte. ^c Mit PPN^+ und Bu_4N^+ als Kationen identische Werte.

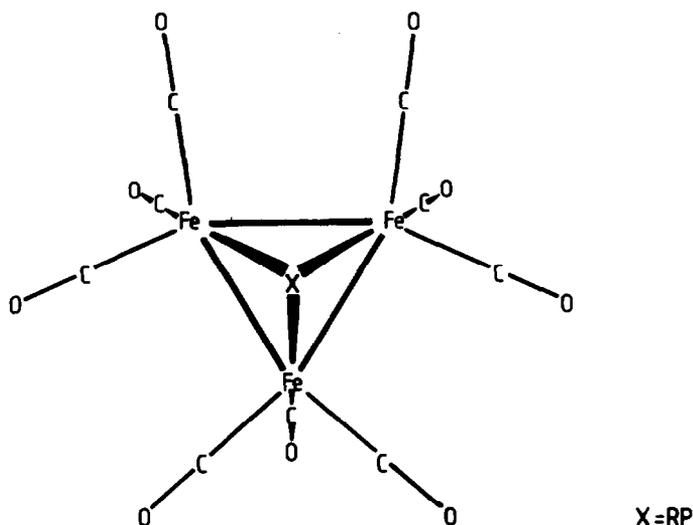


Fig. 3. Der Molekülbau der Dianionen 4.

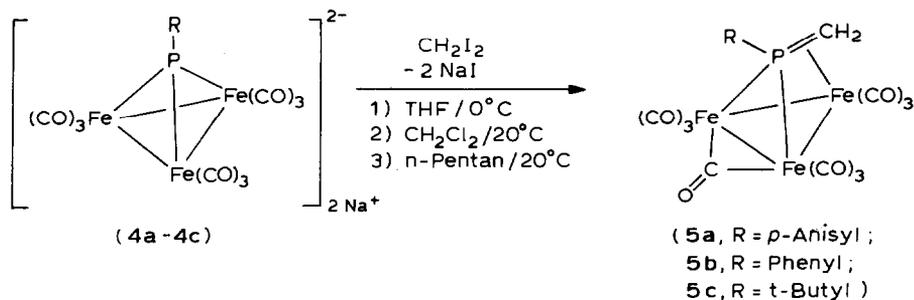
sorptionsspektrum in charakteristischer Weise. Das gleiche vereinfachte Spektrenmuster beobachtet man auch, wenn man anstelle von 18-Krone-6 PPNCl oder Bu_4NBr (Fig. 2, Spektrum B) zusetzt. Das Spektrum ist dann mit nur mehr vier Banden demjenigen des isoelektronischen Anions $[(\mu_3\text{-RS})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^-$ analog (Fig. 2, Spektrum B und C). Die Unterschiede zu dem Spektrum dieses Anions sind lediglich Unterschiede in der absoluten Bandenlage, bestimmt durch die Anzahl der negativen Ladungen der Cluster, nicht aber in der relativen Bandenlage und Intensität. Insgesamt lässt die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren auf eine analoge Geometrie von $[(\mu_3\text{-RS})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^-$ und $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]^{2-}$ schließen. Da die Struktur von $[(\mu_3\text{-t-BuS})\text{Fe}_3(\text{CO})_9][\text{Bu}_4\text{N}]$ bekannt ist [5], kann man daraus für den Bau der Dianionen 4 die in Fig. 3 wiedergegebene Struktur ableiten.

Die Änderung des $\nu(\text{CO})$ -Spektrums, die man bei Zugabe von 18-Krone-6, PPNCl bzw. Bu_4NBr zur Lösung der Natriumsalze von 4 beobachtet, lässt darauf schließen, dass ohne diese Zusätze starke Wechselwirkungen zwischen den Dianionen 4 und THF-solvatisierten Natrium-Ionen auftreten, welche die Symmetrie der Anionen 4 erniedrigen [6]. Durch den Zusatz von 18-Krone-6 entsteht das grosse und wenig elektrophile Komplexion $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})]^+$, das genauso wie zugesetztes PPN^+ oder Bu_4N^+ mit den Anionen 4 solvatisierte Ionentripel bildet, in denen keine stark lokalisierten Kation-Anion-Kontakte möglich sind.

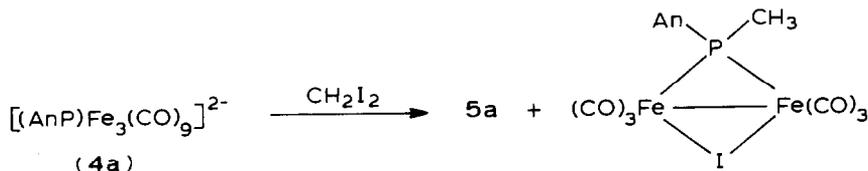
Reaktionen von 4 mit Elektrophilen

Umsetzung mit CH_2I_2

Aus der Umsetzung von 4a mit dem divalenten Elektrophil CH_2I_2 hatten wir erstmals die Verbindung 5a als einen Komplex mit einem clusterstabilisierten Phosphaalken aufbauen können [4]. Die für 4a gesicherte Reaktionsweise lässt sich auf 4b,c übertragen (Schema 1):



Ein Teil der Triebkraft für die Umwandlung von 4 in 5 liegt in der Entfernung von I^- aus dem Gleichgewicht. Die Reaktion gelingt daher nur, wenn man, um die Ausfällung von NaI zu befördern, das zu Beginn der Reaktion verwendete THF fast vollständig abzieht und dann zunächst CH_2Cl_2 und später *n*-Pentan zugibt. Die Beobachtung, dass es für die Synthese von 5 notwendig ist, die I^- -Konzentration klein zu halten, erfährt durch die Isolierung eines zweikernigen Nebenproduktes eine zusätzliche Deutung:



Die Entstehung dieser Verbindung aus 5a und I^- erscheint plausibel: Nach nucleophiler Spaltung des Clusters 5a mit I^- könnte das Anion $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-I})(\mu\text{-p-})$

TABELLE 3

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) ^a DER VERBINDUNG $(\eta^2\text{-}\mu_3\text{-CH}_2\text{=PAn})(\mu_2\text{-CO})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ (5a)

Fe(1)–Fe(2)	260.6(2)	Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	60.6(1)
Fe(1)–Fe(3)	267.1(2)	Fe(1)–Fe(3)–Fe(2)	58.2(1)
Fe(2)–Fe(3)	268.6(3)	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	61.2(1)
Fe(1)–P(1)	220.7(3)	Fe(1)–P(1)–C(1)	122.7(3)
Fe(2)–P(1)	220.1(3)	Fe(2)–P(1)–C(1)	123.4(3)
Fe(3)–P(1)	263.5(3)	Fe(3)–P(1)–C(1)	167.0(3)
Fe(3)–C(8)	210.6(8)	P(1)–Fe(3)–C(8)	41.8(3)
P(1)–C(8)	176(1)	Fe(3)–P(1)–C(8)	52.8(3)
P(1)–C(1)	178.7(8)	Fe(3)–C(8)–P(1)	85.4(4)
Fe–C(14) ^b	201.3	Fe(1)–P(1)–C(8)	108.2(3)
Fe–C(CO) ^{b,c}	178.8	Fe(2)–P(1)–C(8)	108.9(3)
C(14)–O(14)	113(1)	C(1)–P(1)–C(8)	114.2(4)
C(CO)–O(CO) ^{b,c}	113.3	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	72.5(1)
C(An)–C(An) ^b	138.8	Fe(1)–P(1)–Fe(3)	66.3(1)
C(4)–O(1)	136(1)	Fe(2)–P(1)–Fe(3)	66.8(1)
O(1)–C(7)	144(2)	Fe–C(14)–O(14) ^b	139.7
		Fe–C–O ^c	171(1)–179(1)

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

^b Mittelwert. ^c Terminale Carbonylgruppen.

Anisyl-PCH₂)]⁻ entstehen, aus dem durch Protonierung das zweikernige Nebenprodukt gebildet werden könnte. Unter dieser Hypothese muss die I⁻-Aktivität dann durch den Lösungsmittelwechsel (s.o.) deswegen herabgesetzt werden, weil die Produkte **5** mit dem weichen Nucleophil I⁻ abgebaut werden. Dem entspricht auch die Beobachtung, dass die Verbindungen **5** mit dem Nucleophil TMP zu einem Gemisch von Verbindungen abgebaut werden, unter denen (TMP)₂Fe(CO)₃ als eines der Degradationsprodukte massenspektrometrisch identifiziert werden konnte. Dass **5** mit Nucleophilen reagiert, wird ausser durch die Umwandlung von **5** in **6** [4] (Schema 1) durch primäre Hydrid-Addition auch durch die Beobachtung belegt, dass **5a** mit Bu₄NF in CH₂Cl₂ ein anionisches blaugrünes Addukt bildet ($\nu(\text{CO})$ 2042m, 1982s, 1959m, 1920w (CH₂Cl₂)), aus dem beim Ansäuern mit HCl **5a** zurückerhalten wird. Wir nehmen an, dass in diesem anionischen Addukt die P=CH₂-Gruppe freigesetzt wird, wobei die von ihr vorher besetzte Koordinationsstelle vom Nucleophil F⁻ eingenommen wird. Der schwache Ligand F⁻ wird durch H⁺ unter Bildung von HF abgespalten, wobei sich **5a** zurückerbildet. Dass für Reaktionen von **5** nucleophile Bedingungen notwendig sind, zeigt die Beobachtung, dass **5a** in wasserfreien Et₂O/HI-Lösungen über Tage unverändert bleibt.

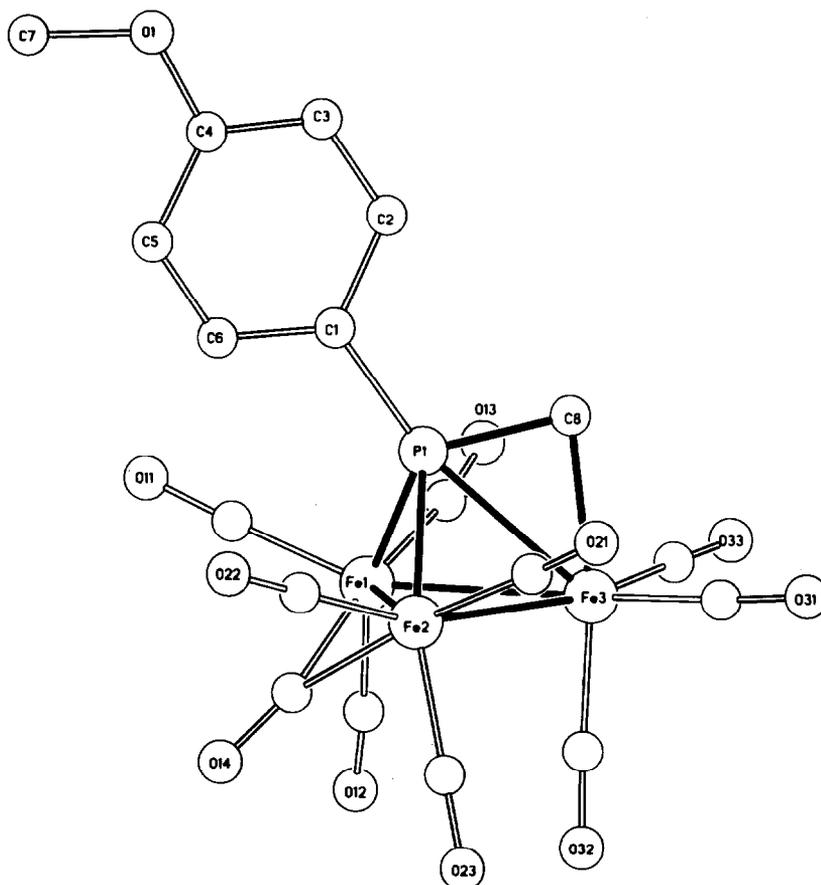


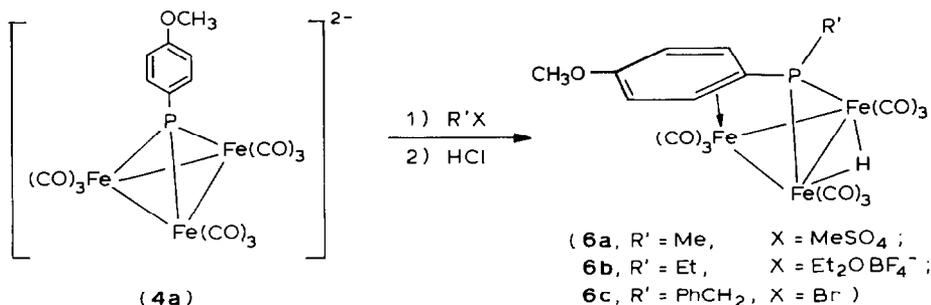
Fig. 4. Ansicht der Struktur von **5a**.

Die Cluster **5** sind schwarz erscheinende kristalline Festkörper. Sie lösen sich bereits in n-Pentan. Die Lösungen von **5a,b** sind blaugrün, die von **5c** dunkelblau. Im festen Zustand sind die Komplexe **5** an Luft beständig; auch ihre Lösungen sind nur mässig luftempfindlich. Die Struktur von **5** ist am Beispiel von **5a** durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt [4,14] (Fig. 4, Tab. 3).

Umsetzung von **4** mit monovalenten Elektrophilen

Mit dem einfachsten Elektrophil, H^+ , bilden die Dianionen **4** über die Stufe der Monoanionen **3** die Bishydridocuster **2** (s.o.). Mit monovalenten organischen Elektrophilen tritt ebenfalls Reaktion ein; dabei konnten die Reaktionsprodukte allerdings nur im Falle von **4a** isoliert werden, jedoch gelang bei der Methylierung von **4b** der IR-spektroskopische Nachweis der zu **6b** bzw. **7b** analogen Alkylierungsprodukte. Wegen der besonderen Rolle, die der Anisylrest von **4a** bei diesen Reaktionen spielt (s.u.), ist es verständlich, dass mit **4b** ($R = \text{Phenyl}$) und **4c** ($R = t\text{-Butyl}$) keine der Stabilität der Umsetzungsprodukte von **4a** entsprechenden stabilen Derivate erhalten werden konnten.

4a reagiert dagegen mit den sehr unterschiedlichen Alkylierungsreagenzien Et_3O^+ , Me_2SO_4 und $PhCH_2Br$ stets in prinzipiell gleicher Weise [4] (Schema 1):



Der Bau der Verbindungen **6** ist ausser durch spektroskopische (Tab. 5, 6) und analytische Ergebnisse (siehe exp. Teil) durch eine Röntgenstrukturanalyse von **6c** gesichert [4,14] (Fig. 5, Tab. 4).

Die Koordination des Anisylrestes über eine "Doppelbindung" des konjugierten Sechsrings ist so locker, dass das π -System des Rings kaum lokalisiert erscheint: Die Bindungslängen im Ring sind alle nahezu gleich (Tab. 4). Im Einklang mit der in den Formelschemata gegebenen Formulierung für **6** findet man eine normale P-C(Anisyl)-Bindungslänge, die keinesfalls durch konjugative Wechselwirkung mit dem aromatischen System verkürzt ist.

Damit der α -Kohlenstoff des Anisyl-Rings nahe genug an das koordinierte Eisen kommen kann, muss der Ring aus der symmetrischen Stellung um die P-C(Anisyl)-Achse verdreht werden (Fig. 4). Die 1H -NMR-Spektren von **6** zeigen, dass, anders als für die im Festkörper bestimmte statische Struktur erwartet, der Ring eine im zeitlichen Mittel C_s -symmetrische Umgebung aufweist. Das beobachtete Spektrum ist im Prinzip vom A_2B_2 -Typ ($^3J(HH)$ 8.7 Hz), wobei durch die Kopplung des Phosphors mit H_α ($^3J(PH)$ 7.7 Hz) und H_β ($^4J(PH)$ 1.3 Hz) eine zusätzliche Aufspaltung entsteht. Dieser Befund lässt sich zwanglos durch die Annahme deuten, dass durch eine Libration des Rings um die P-C-Bindung C_α und C'_α ihre Rolle als koordinierte Kohlenstoffatome rasch tauschen.

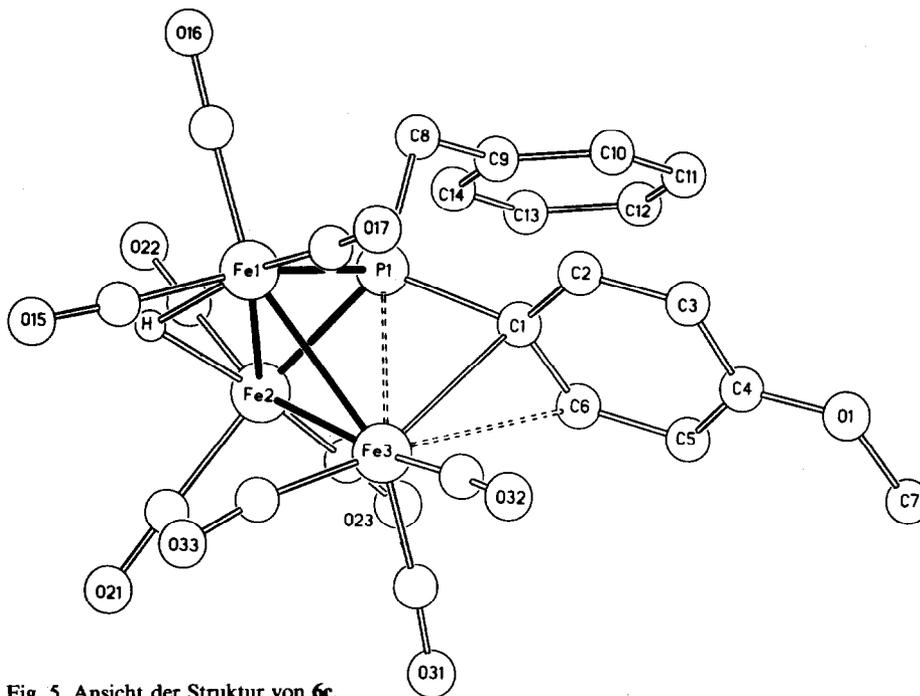
Fig. 5. Ansicht der Struktur von **6c**.

TABELLE 4

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) ^a DER VERBINDUNG (η^3 - μ_3 -AnPCH₂Ph)(μ_2 -H)Fe₃(CO)₉ (**6c**)

Fe(1)–Fe(2)	270.3(3)	Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	59.4(1)
Fe(1)–Fe(3)	265.0(2)	Fe(1)–Fe(3)–Fe(2)	61.4(1)
Fe(2)–Fe(3)	264.7(3)	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	59.3(1)
Fe(1)–P(1)	219.9(3)	Fe(1)–Fe(2)–P(1)	52.2(1)
Fe(2)–P(1)	217.1(3)	Fe(2)–Fe(1)–P(1)	51.3(1)
Fe(3)···P(1)	252.5(3)	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	76.4(1)
Fe(3)–C(1)	235.2(8)	Fe(3)–Fe(1)–P(1)	61.9(1)
Fe(3)···C(2)	314.3(8)	Fe(3)–Fe(2)–P(1)	62.3(1)
Fe(3)–C(6)	286.3(8)	Fe(1)–P(1)···Fe(3)	67.8(1)
Fe(1)–H	179	Fe(2)–P(1)···Fe(3)	68.1(1)
Fe(2)–H	188	Fe(1)–P(1)–C(1)	115.9(3)
Fe–C(CO) ^b	178.1	Fe(1)–P(1)–C(8)	120.9(3)
P(1)–C(1)	181.8(7)	Fe(2)–P(1)–C(1)	117.2(2)
P(1)–C(8)	184.2(8)	Fe(2)–P(1)–C(8)	121.7(2)
C(1)–C(2)	141.4(9)	Fe(3)···P(1)–C(1)	63.2(2)
C(2)–C(3)	136(1)	Fe(3)···P(1)–C(8)	167.1(3)
C(3)–C(4)	140(1)	Fe(3)–C(1)–P(1)	73.3(3)
C(4)–C(5)	138(1)	Fe(3)–C(6)–C(1)	54.8(4)
C(5)–C(6)	139(1)	Fe(1)–H–Fe(2)	95
C(1)–C(6)	140.0(9)	P(1)···Fe(3)–C(1)	43.6(2)
C(4)–O(1)	134.7(9)	C(1)–Fe(3)–C(6)	29.1(2)
C(7)–O(1)	144(1)	C(1)–P(1)–C(8)	103.9(3)
C(8)–C(9)	151(1)		
C–C(Phenyl) ^b	137.8		
C(CO)–O(CO) ^b	114.0		

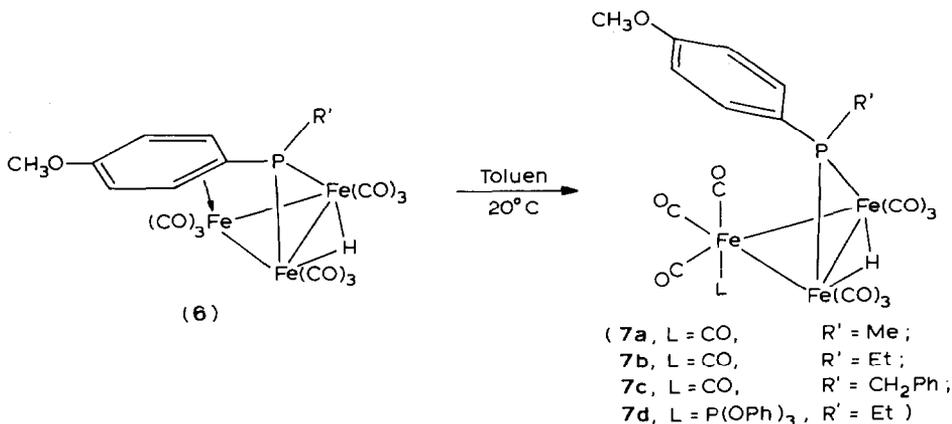
^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

^b Mittelwert.

1982 beschrieben Carty et al. mit $(\mu_3\text{-PPh}_2)(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9$ eine den Clustern **6** ähnliche Verbindung [7], die ein vergleichbares Reaktionsverhalten wie die Komplexe **6** zeigt (s.u.) [7].

Reversible Ligandaddition an **6**

Die sehr lockere Koordination einer C_2 -Einheit des *p*-Anisylrestes in **6** lässt erwarten, dass Zweielektronendonorliganden unter Addition an das vorher durch die Anisylgruppe koordinierte Eisen die koordinative Wechselwirkung der Anisylgruppe aufheben können. Tatsächlich lassen sich die Verbindungen **6** mit 2-Elektronen-Donatoren wie CO oder P(OPh)_3 in der angenommenen Weise zu den Komplexen **7** umsetzen (Schema 1):



In den Fällen **7a,d** konnten die Produkte **7** als kristalline und analysenreine Verbindungen erhalten werden. Mit anderen Lewis-Basen L wie z.B. P(OMe)_3 beobachtet man ebenfalls eine schnelle Reaktion der Verbindungen **6**; rote Lösungen von **6** zeigen nach dem Zusatz solcher Zweielektronenliganden einen raschen Farbwechsel nach dunkelgrün, der darauf hindeutet, dass auch hier die intensiv grünen Cluster **7** entstehen. Auch bei 0°C tritt hier jedoch allmählich eine Farbaufhellung nach gelb auf, wie sie für ein- und zweikernige Abbauprodukte dreikerniger Eisencarbonylcluster typisch ist. Die Reaktion konnte in diesen Fällen nicht auf der Stufe von **7** festgehalten werden. Offenbar reagiert **7** unter Spaltung von Metall-Metall-Bindungen weiter. Eines der charakteristischen Produkte der Umsetzung mit P(OMe)_3 ist dabei das massenspektrometrisch leicht nachweisbare einkernige Derivat $(\text{P(OMe)}_3)_2\text{Fe(CO)}_3$. Neben der Art der Lewis-Säure L hat auch der Rest R' in **6** einen charakteristischen Einfluss auf die Neigung von **6**, Lewisbasen L unter Bildung von **7** zu addieren. So reagieren die Alkylderivate **6a,b** ($\text{R}' = \text{Me, Et}$) unter den angewendeten Bedingungen mit CO glatt innerhalb zwanzig Minuten zu **7**. Bei **6c** ($\text{R}' = \text{Benzyl}$) dagegen erfordert die Additionsreaktion zu **7c** wenigstens 40 min; nach dieser Zeit ist **6c** noch nicht quantitativ umgesetzt, während zugleich gebildetes **7c** durch CO innerhalb dieser Reaktionszeit bereits wieder teilweise zu ein- und zweikernigen gelben Produkten abgebaut wird.

Die Umwandlung von **6** in **7** kann ^{31}P -NMR-spektroskopisch sehr leicht verfolgt werden. Während **6a** seine Phosphorresonanz bei 157 ppm (Tab. 5) aufweist, beobachtet man das ^{31}P -NMR-Signal von **7a** bei 183 ppm (Tab. 5). In einem

TABELLE 5

KERNRESONANZDATEN DER VERBINDUNGEN 2, 3, 5–7 (^1H - und ^{31}P -NMR in δ (ppm); J in Hz)

Verb.	^1H -NMR ^a	^{31}P -NMR ^b
2a	– 23.79 (D, 2H, $J(\text{PH})$ 29.9); 3.94 (S, 3H); 7.12 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.8, $J(\text{HH})$ 8.7); 8.06 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 12.8, $J(\text{HH})$ 8.7).	379.8
2b	– 23.87 (D, 2H, $J(\text{PH})$ 29.9); 7.53–7.67 (M, 3H); 8.12 (M, 2H).	378.9
2c	– 24.03 (D, 2H, $J(\text{PH})$ 28.1); 1.89 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 18.9).	466.3
3: Kation ^c		
Bu ₄ N ⁺	1.02 (T, 12H, $J(\text{HH})$ 6.9); 1.41 (M, 8H); 1.55 (M, 8H); 3.02 (M, 8H).	
3: Anionen ^c		
3a	– 21.80 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 31.7); 3.86 (S, 3H); 6.96 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.6, $J(\text{HH})$ 8.7); 8.04 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 11.9, $J(\text{HH})$ 8.7).	383.0
3b	– 21.89 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 31.6); 7.39–7.45 (M, 3H); 8.13 (M, 2H).	380.9
3c	– 22.18 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 29.3); 1.74 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 16.6).	469.5
5a	1.61 (D, 2H, $J(\text{PH})$ 9.8); 3.84 (S, 3H); 6.92 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 2.1, $J(\text{HH})$ 9.0); 7.15 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 12.6, $J(\text{HH})$ 9.0).	180.3
5b	1.61 (D, 2H, $J(\text{PH})$ 10.3); 7.1–7.5 (M, 5H).	175.5
5c	1.04 (D, 9H, $J(\text{PH})$ 18.3); 1.42 (D, 2H), $J(\text{PH})$ 9.5.	232.4
6a	– 19.41 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 44.9); 1.66 (D, 2H, $J(\text{PH})$ 12.5); 3.98 (S, 3H); 6.99 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.3, $J(\text{HH})$ 8.7); 8.12 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 7.7, $J(\text{HH})$ 8.7).	156.5
6b	– 19.44 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 43.4); 0.84 (DT, 3H, $J(\text{PH})$ 21.4, $J(\text{HH})$ 7.7); 1.72 (M, 2H); 3.98 (S, 3H); 6.96 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.3, $J(\text{HH})$ 8.7); 8.06 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 7.7, $J(\text{HH})$ 8.7).	176.4
6c	– 19.42 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 42.7); 3.10 (D, 2H, $J(\text{PH})$ 6.6); 3.92 (S, 3H); 6.4–6.8 (M, 5H); 7.12 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.3, $J(\text{HH})$ 8.7); 7.66 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 7.7, $J(\text{HH})$ 8.7).	183.2
7a	– 20.35 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 58.8); 1.65 (D, 2H, $J(\text{PH})$ 11.8); 3.89 (S, 3H); 7.06 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.3, $J(\text{HH})$ 8.7); 8.00 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 10.8, $J(\text{HH})$ 8.7).	183.2
7b	– 20.39 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 55.9); 0.98 (DT, 3H, $J(\text{PH})$ 21.4 Hz, $J(\text{HH})$ 7.7); 1.67 (M, 2H); 3.89 (S, 3H); 7.07 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.3, $J(\text{HH})$ 8.7); 7.97 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 10.8, $J(\text{HH})$ 8.7).	201.7
7c	– 20.17 (D, 1H, $J(\text{PH})$ 55.9); 3.10 (D, 2H, $J(\text{PH})$ 8.8); 3.86 (S, 3H); 6.4–6.8 (M, 5H); 7.20 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 1.3, $J(\text{HH})$ 8.7); 7.60 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 10.8, $J(\text{HH})$ 8.7).	201.4
7d	– 20.04 (DD, 1H, $J_1(\text{PH})$ 55.9, $J_2(\text{PH})$ 8.8); 0.99 (DT, 3H, $J(\text{PH})$ 21.4, $J(\text{HH})$ 7.7); 1.65 (M, 2H); 2.89 (S, 3H); 6.9–7.2 (M, 17H); 7.98 (DD, 2H, $J(\text{PH})$ 10.8, $J(\text{HH})$ 8.7).	152.5(S) 203.0(S)

^a CDCl₃, 20°C. ^b Toluol, 0°C. ^c 400 MHz-Spektren.

NMR-Experiment kann man daher feststellen, dass **6a** sich bei 20°C in CO-Atmosphäre innerhalb 20 min nahezu quantitativ in **7a** umwandelt. Die ³¹P-NMR-Verschiebungen der Verbindungen **5**, **6** und **7** liegen in einem relativ engen Bereich, der für μ_2 -R₂P-Gruppen charakteristisch ist [8] (Tab. 5). Der Unterschied der chemischen Verschiebungen von **6** und **7** beträgt für alle ineinander umwandelbaren Verbindungspaare relativ konstant 18–27 ppm (Tab. 5). Gegenüber den geschlossenen idealisiert tetraedrischen Clustern **1** bzw. **2**, in denen die RP-Gruppe als μ_3 -Ligand mit einem geschlossenen Dreieck von Eisenatomen in Wechselwirkung steht, sind die Resonanzen für **5–7** um rund 300 ppm hochfeldverschoben [2,3]. Als Deutung für die unterschiedlichen ³¹P-NMR-Verschiebungen von **1** bzw. **2** einerseits und **5** und **7** andererseits wurde verschiedentlich die Erhöhung des paramagnetischen Beitrags zum Shift eines μ_3 -verbrückten Phosphors durch den kleineren HOMO–LUMO-Abstand in solchen Clustern herangezogen [9].

Auch die ¹H-NMR-Spektren von **6** und **7** zeigen charakteristische Unterschiede (Tab. 5). Während die Signalgruppen für die Reste R' für **6** und **7** nahezu gleich sind, tritt für die Signale des *p*-Anisylrestes beim Übergang vom η^2 -koordinierten Anisyl in **6** zum nichtkoordinierten Anisyl in **7** in übereinstimmender Weise eine Änderung ein: Die Signale der α -ständigen Ringwasserstoffe sind im η^2 -gebundenen Aromaten (**6**) gegenüber ihrer Lage im nichtkoordinierten Anisylrest (**7**) hochfeldverschoben (Tab. 5). Eine naheliegende Deutung hierfür ist die Annahme, dass der Ringstromeffekt für H _{α} in **6** gegenüber H _{α} in **7** durch die η^2 -Koordination geschwächt ist. Die gegenläufige Verschiebung von H _{β} (Tab. 5) entspricht zwar dem, was man als Folge des induktiven elektronenziehenden Effektes des koordinierten Eisen-Zentrums in **6** erwarten könnte; sicher ist dies jedoch nur ein Teilaspekt. Auch die *J*(PH)-Kopplungskonstanten ändern sich beim Übergang von **6** nach **7**: ⁴*J*(PH) ist für den nicht koordinierten Anisylrest in **7** um etwa 3 Hz grösser als im η^2 -koordinierten Aromaten in **6** (vgl. Tab. 5); ³*J*(PH) bleibt dagegen nahezu konstant. Die μ_2 -H-Brücke gibt sich bei **6** und **7** durch eine Resonanz um –20 ppm zu erkennen (Tab. 5).

Der Bau von **7** wurde am Beispiel von **7d** durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt [10].

Auffällig an der Struktur von **7d** (Fig. 6, Tab. 7) ist vor allem die Tatsache, dass der P(OPh)₃-Ligand auf der dem Anisylring abgewandten Seite der trimetallischen Fläche in einer quasi-axialen Position gebunden ist. Dies lässt jedoch für sich nicht

TABELLE 6

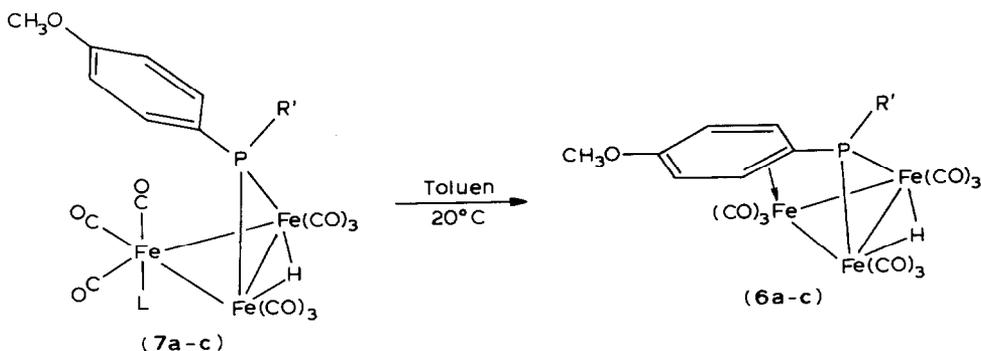
IR-DATEN DER VERBINDUNGEN **5–7** (ν (CO) in cm⁻¹)^a

5a	2082m, 2043vs, 2029s, 2014s, 2001w, 1986w, 1972w, 1873m.
5b	2084m, 2045vs, 2031s, 2016s, 2003w, 1987w, 1973w, 1874m.
5c	2083m, 2041vs, 2029s, 2012s, 2003w, 1989w, 1973w, 1875m.
6a	2072m, 2036s, 2012vs, 2001s, 1990m, 1978m, 1965m, 1939w.
6b	siehe 6a
6c	siehe 6a
7a	2087m, 2034vs, 2027vs, 2007s, 1998m, 1980m, 1969w.
7b	siehe 7a
7c	siehe 7a
7d	2065w, 2024vs, 2006m, 1992s, 1978sh, 1996m.

^a n-Pentan.

darauf schliessen, dass die Umwandlung **6** → **7** im Sinne einer synchronen Substitutionsreaktion verläuft, in der der neueintretende Ligand L sich in dem Masse dem Eisenzentrum nähert, wie die η^2 -Koordination des Anisylrestes gelockert wird. Wir halten es hier für sehr viel wahrscheinlicher, dass in Anlehnung an die bei der kinetischen Analyse bei Clusteröffnungsreaktionen erhaltenen Ergebnisse [1b] zunächst durch Aufhebung der η^2 -Koordination des Anisylrestes von **6** eine freie Koordinationsstelle geschaffen wird. Das entstehende ungesättigte Intermediat addiert dann den Liganden L von der sterisch am wenigsten behinderten Seite.

Die Reaktion von **6** + L → **7** ist für L = CO umkehrbar. Schon bei 20°C verlieren die Verbindungen **7a-c** CO unter Rückbildung von **6a-c** (Schema 1):



Diese Reaktion wird sehr wahrscheinlich durch einen Dissoziationsschnitt eingeleitet, bei dem eine CO-Gruppe der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheit in **7a-c** unter Bildung eines ungesättigten Intermediats abgespalten wird. Darauf lässt die Beobachtung schlies-

TABELLE 7

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) ^a DER VERBINDUNG $(\mu_2\text{-}p\text{-AnEtP})(\mu_2\text{-H})(\text{P}(\text{OPh})_3)\text{-Fe}_3(\text{CO})_9$ (**7d**)

Fe(1)–Fe(2)	268.7(2)	Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	60.4(0)
Fe(1)–Fe(3)	270.2(2)	Fe(1)–Fe(3)–Fe(2)	59.8(0)
Fe(2)–Fe(3)	268.8(2)	Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	59.8(0)
Fe(1)–P(1)	219.6(2)	Fe(1)–Fe(2)–P(1)	52.2(0)
Fe(2)–P(1)	220.0(2)	Fe(2)–Fe(1)–P(1)	52.4(1)
Fe(3)–P(2)	214.6(2)	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	75.4(1)
Fe–C(CO)	176.5–179.9	Fe(3)–Fe(1)–P(1)	89.8(1)
Fe(1)–H(1)	156(6)	Fe(3)–Fe(2)–P(1)	90.1(0)
Fe(2)–H(1)	162(6)	Fe(1)–P(1)–C(1)	114.6(2)
P(1)–C(1)	183.1(5)	Fe(2)–P(1)–C(1)	115.1(2)
P(1)–C(71)	180.3(5)	Fe(1)–P(1)–C(71)	124.0(1)
P(2)–O(Ph)	158.0–159.6	Fe(2)–P(1)–C(71)	128.4(2)
C(1)–C(2)	151.1(7)	Fe(1)–Fe(3)–P(2)	160.9(1)
C(74)–O(77)	134.9(7)	Fe(2)–Fe(3)–P(2)	103.8(0)
C(78)–O(77)	141.3(8)	Fe(1)–H(1)–Fe(2)	115 (4)
C(Ph)–O	138.8–140.7	Fe–C(CO)–O(CO)	172.3–177.8
C–C(Ph)	135.4–139.4	C(1)–P(1)–C(71)	99.6(3)
C–C(An)	135.4–138.1		
C(CO)–O(CO)	113.1–113.8		

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

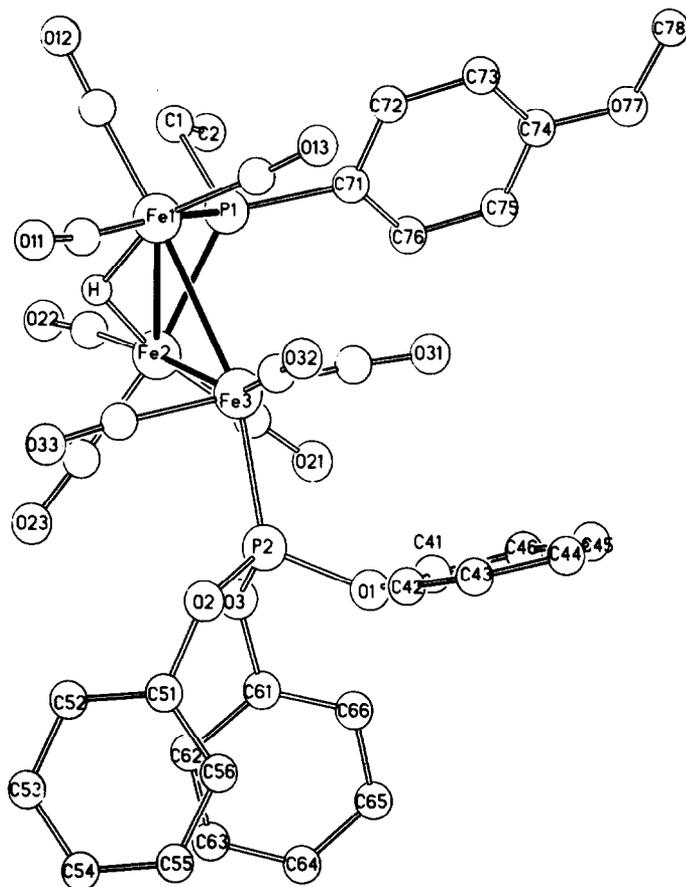
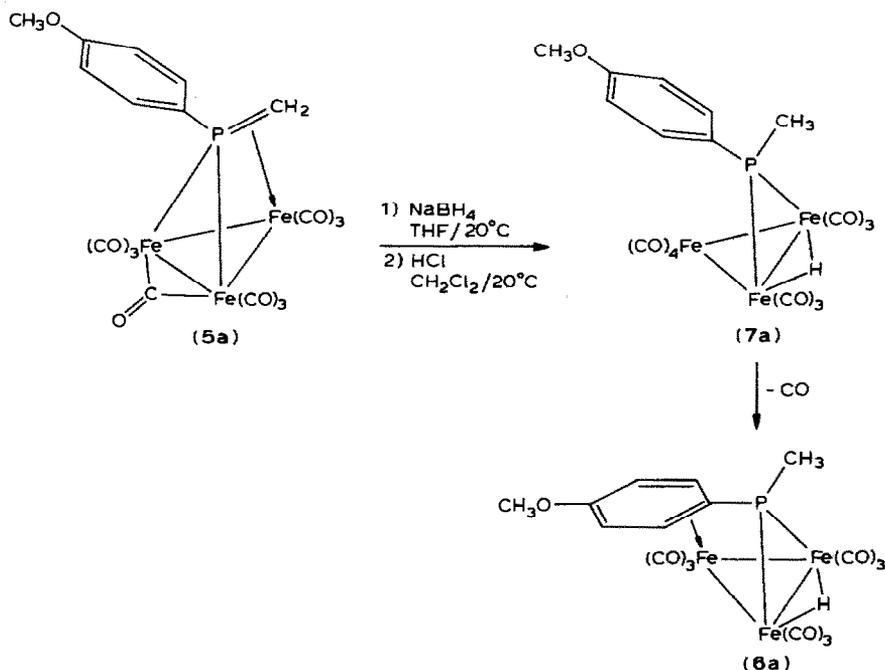


Fig. 6. Ansicht der Struktur von 7d.

sen, dass die Reaktion $7 \rightarrow 6$ schon durch Tageslicht sehr beschleunigt wird. Das koordinativ ungesättigte Intermediat stabilisiert sich dann durch η^2 -Wechselwirkung mit dem Anisylrest zu **6**. Das Gleichgewicht liegt bei den angewendeten Reaktionsbedingungen sicher nur deswegen teilweise auf der Seite von **6**, weil die Bildung von **6** entropisch begünstigt ist. Wenn auch die Bindungsenthalpien im einzelnen nicht bekannt sind, so kann man doch sicher erwarten, dass die Bindungsenthalpie für einen η^2 -koordinierten Aromaten kleiner ist als für eine η^1 -koordinierte CO-Gruppe [12]. Allein schon die partielle Resonanzenergie des Aromaten in **6** spricht für diese qualitative Einordnung. Treibende Kraft für die Bildung von **6** ist also der entropische "Chelat"-Effekt.

Umwandlung von **5** in **7** bzw. **6**

Die Umwandlung des Phosphaalken-Komplexes **5a** in die Verbindung **6a** ist durch aufeinanderfolgende Addition von H^- und H^+ möglich [6]. Die Umwandlung verläuft über die Zwischenstufe **7a**, die bei dieser Reaktion unter geeigneten Bedingungen als Nebenprodukt isoliert werden kann (Schema 1):



Die hier beschriebenen Umsetzungen (Schema 1) stellen ein geschlossenes System von Reaktionen dar, wie es in der Chemie von Clustern bisher nur selten beschrieben wurde.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten werden unter Schutzgas in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (70–230 mesh) wird am Hochvakuum (10^{-2} mbar) von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die zur Synthese verwendeten Reagenzien sind im Handel erhältlich; Eduktkomplexe werden nach Literaturmethoden hergestellt. Die Ultraschallbehandlungen werden in einem Ultraschallbad BRANSONIC 221 durchgeführt.

IR-Spektren: Zeiss IR-Spektrophotometer IMR 40, CaF_2 -Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 312, SS 200 Datensystem, Direkteinlasssystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C . ^1H -NMR-Spektren: Bruker HX 90 FT-Gerät JEOL JNM-GX 400 FT-NMR-GERÄT, 25°C (Standard TMS intern). ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker WP 80 FT-Gerät, 0°C (Standard rel.ext. 85% H_3PO_4 mit $(\text{P}(\text{OMe})_3) = 139$ ppm). CHN-Elementaranalysen: Carlo Erba CHN-Analysator. Eisen und Phosphor wurden nach klassischen colorimetrischen Methoden bestimmt.

Darstellung der Salze $[\text{Bu}_4\text{N}][(\mu_3\text{-RP})[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})]$ (3a–c)

0.5 mmol **2** [3] (**2a**: 280 mg; **2b**: 265 mg; **2c**: 255 mg) und 151 mg (0.5 mmol) Bu_4NOAc werden in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach 5 min bei 20°C nimmt die Reaktionsmischung eine tiefrote Farbe an. Man gibt 40 ml Toluol hinzu und lässt bei -30°C kristallisieren. **3a**: rote Nadeln, 350 mg (88%); **3b**: dunkelrote derbe Nadeln, 330 mg (85%); **3c**: dunkelrote Plättchen, 330 mg (88%).

TABELLE 8

DARSTELLUNG VON 2 AUS 1 ÜBER 3

Edukt (mg)	Hydrid (mg)	Reakt.Zeit (min)	Reakt.Temp. (°C)	Produkt	Ausb. mg (%)
1a (293)	LiAlH ₄ (76)	60	60	2a	170 (61)
1b (278)	LiAlH ₄ (76)	60	60	2b	150 (57)
1c (268)	NaBH ₄ (76)	30	20	2c	220 (86)

Hydrierung der Cluster 1 über die Monoanionen 3 zu 2

0.5 mmol 1 [1a,2] (Einwaagen siehe Tab. 8) werden in 50 ml THF mit 2 mmol LiAlH₄ bzw. NaBH₄ (Tab. 8) im Ultraschallbad bei den in Tab. 8 angegebenen Temperaturen zur Reaktion gebracht. Die Farbe ändert sich von braungrün nach rot. Man lässt ungelöstes Hydrid absitzen und dekantiert die überstehende Lösung. Nach Einengen auf 10 ml säuert man bei 0°C mit 1 ml 15%iger Salzsäure an und vervollständigt die Protonierung durch Zugabe von 10 ml CH₂Cl₂ und 50 ml n-Pentan in dieser Reihenfolge. Die über Na₂SO₄ getrocknete organische Phase wird über 1 cm Kieselgel filtriert und zur Trockne eingeeengt. Durch Kristallisation des Rückstandes aus n-Pentan bei -30°C können die Cluster 3 in kristalliner Form gewonnen werden.

Darstellung der Dianionen 4 über die Monoanionen 3

1 mmol 2 [3] wird in 50 ml THF mit 1 g (25.6 mmol) NaNH₂ bei 20°C versetzt. Die entstandene Suspension wird 2 h bei 60°C mit Ultraschall behandelt. Die Farbe der Suspension wechselt innerhalb 20 min von rotbraun nach röt; IR-spektroskopisch lässt sich ausschliesslich das Natriumsalz des Monoanions nachweisen. Im Verlauf der weiteren Reaktion vertieft sich die Farbe nach schwarzrot. Man dekantiert vom überschüssigen NaNH₂ und versetzt unter Schütteln portionsweise mit insgesamt 100 ml n-Pentan, wobei ein feinverteilter hellroter Niederschlag entsteht. Die Lösung ist bei vollständiger Umsetzung farblos; rote Farbe der Lösung zeigt unvollständige Umsetzung unter Bildung von 3 an. Man dekantiert, wäscht den Niederschlag mit 20 ml CH₂Cl₂ (zur Entfernung von 3, falls vorhanden) und trocknet ihn bei 20°C, 10⁻² mbar. Das erhaltene pyrophore rote Pulver wird in die nachfolgenden Reaktionen eingesetzt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Darstellung der Phosphaalken-Komplexe 5

1 mmol 2 [3] (Tab. 9) wird wie oben beschrieben in das Dinatriumsalz 4 übergeführt, bei 20°C in 5 ml THF gelöst und mit 1 ml (12.2 mmol) CH₂I₂ versetzt. Die rote Lösung wird sofort bei -30°C und 10⁻² mbar auf 1 ml eingeeengt und mit 1 ml CH₂Cl₂ versetzt. Unter Ausfällung von NaI schlägt die Farbe der Lösung unmittelbar nach grün um. Man lässt 5 min bei 0°C stehen und fügt dann 5 ml CH₂Cl₂ zu, wobei sich die Grünfärbung innerhalb von 10 min bei 0°C vertieft. Bei sauberer Reaktionsführung ist an dieser Stelle der Niederschlag völlig farblos. Bei 20°C werden portionsweise innerhalb 15 min insgesamt 50 ml n-Pentan zugefügt. Die genaue Einhaltung dieser Vorschrift ist für den Erfolg ausschlaggebend: Erhöhte

TABELLE 9
DARSTELLUNG VON 5a-c

Edukt (mg)	Produkt (mg, (%))	Laufmittel ^a	Farbe
2a (560)	5a (205, (34))	4/1	grün
2b (530)	5b (210, (37))	5/1	grün
2c (510)	5c (90, (16))	5/1	blauschwarz

^a n-Pentan/CH₂Cl₂.

Temperatur oder längere Reaktionszeiten führen u.a. nur zu (μ_2 -MePR)(μ_2 -I)Fe₂(CO)₆; Zugabe grösserer Mengen CH₂I₂ oder CH₂Cl₂ lässt das eingesetzte Salz ausfallen, das dann nicht weiterreagiert.

Man dekantiert vom ausgefallenen NaI ab. Nach Abziehen des Solvens bei -20°C (10⁻² mbar) nimmt man in 30 ml n-Pentan auf und chromatographiert an Silikagel (40 × 2 cm; T -25°C). Mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (Tab. 9) erhält man nach einem gelben und hellroten Vorlauf (wenig Substanz) eine dunkelgrüne Zone von **5**, gefolgt von einer rotbraunen Zone. Kristallisation aus n-Pentan bei -30°C (die Mutterlauge ist rotbraun, Lösungen von reinem **5a,b** sind blaugrün, von **5c** blau) ergibt schwarze Kristalle von **5**.

Bei der Umsetzung **4a** → **5a** wird der Rückstand der rotbraunen Zone ((μ_2 -MePan)(μ_2 -I)Fe₂(CO)₆) bei -80°C aus n-Pentan kristallisiert. Dunkelrote Kristalle, Ausb. 70 mg (13%), Schmp. 108°C. IR (ν (CO), n-Pentan): 2073m, 2035vs, 2006s, 1986s cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃, δ -Werte): 2.15 (D, 3H, J(PH) 10.8 Hz); 3.81 (S, 3H); 6.86 (DD, 2H, J(PH) 1.8, J(HH) 8.7 Hz); 7.46 (DD, 2H, J(PH) 10.6, J(HH) 8.7 Hz) ppm. ³¹P-NMR (Toluol, 0°C): δ 139.4 ppm. Gef.: C, 30.09; H, 1.41; Fe, 20.17; P, 5.60. C₁₄H₁₀Fe₂IO₇P (559.803) ber.: C, 30.04; H, 1.80; Fe, 19.95; P, 5.53%. MS: m/e (rel. Int. in %) 560(18), 532(10), 504(23), 476(3), 448(20), 420(19), 392(100).

Darstellung der Verbindungen 6a-c und 7a-c

Darstellung von 6a. Wie oben beschrieben, werden 560 mg (1 mmol) **2a** [3] in das Dinatriumsalz übergeführt, anschliessend in 5 ml THF gelöst, mit 0.5 ml (5.2 mmol) (CH₃)₂SO₄ versetzt und 30 min bei 20°C belassen, wobei die Farbe der Lösung von rot nach dunkelbraun umschlägt. Die Lösung wird wie unten beschrieben aufgearbeitet.

Darstellung von 6b. Das aus 560 mg (1 mmol) **2a** [3] erhaltene Salz wird in 10 ml THF gelöst und mit einer Lösung von 500 mg (2.6 mmol) (C₂H₅)₃OBF₄ in 10 ml CH₂Cl₂ langsam versetzt. Die nach 5 min entstandene dunkelbraune Lösung wird wie unten angegebe aufgearbeitet.

Darstellung von 6c. 560 mg (1 mmol) **2a** [3] werden wie oben beschrieben zum Dinatriumsalz umgesetzt. Man löst in 5 ml THF, versetzt mit einer Lösung von 2 ml (18.4 mmol) C₆H₅CH₂Br in 3 ml n-Pentan, die vorher mit 0.5 g Na₂CO₃ ausgeschüttelt wurde. Durch Abziehen des n-Pentans erhält man eine rote homogene Lösung, die innerhalb 4 h bei 20°C dunkelbraun wird.

TABELLE 10
 DARSTELLUNG VON **6a–c** UND **7a–c**

Reagens	Laufmittel ^a (Farbe)	Produkt (mg, (%))	Laufmittel ^a (Farbe)	Produkt (mg, (%))
(CH ₃) ₂ SO ₄	3/1 (rot)	6a (250 (44))	4/1 (grün)	7a (30 (5))
(C ₂ H ₅) ₃ OBF ₄	3/1 (rot)	6b (280 (48))	4/1 (grün)	7b Spuren
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	3/1 (rot)	6c (245 (39))	4/1 (grün)	7c (60 (9))

^a n-Pentan/CH₂Cl₂.

Aufarbeitung. Die oben dargestellten Lösungen werden mit 30 ml Toluol versetzt und bei 20°C über 5 cm Kieselgel (Durchmesser 2 cm) filtriert. Das Produkt bleibt dabei auf der Säule zurück und wird mit 50 ml CH₂Cl₂ gewaschen. Das gelbe Eluat enthält zweikernige Abbauprodukte. Der Rückstand wird mit 20 ml Aceton eluiert. Nach Abziehen des Acetons bei 20°C wird wie in der Vorschrift **1** → **2** protoniert und chromatographiert (40 × 2 cm, –25°C). Elutionsmittel, Produkte und Ausbeuten sind in Tab. 10 beschrieben. Nach Kristallisation aus n-Pentan bei –30°C liegen die Verbindungen **6** als dunkelrote, die Verbindung **7a** als schwarze Kristalle vor.

Darstellung der Verbindungen 7a–c aus 6a–c und CO

Durch 0,2 mmol **6** (**6a**: 115 mg; **6b**: 118 mg; **6c**: 130 mg) in 100 ml n-Hexan wird bei 0°C CO geleitet. Die Bildung von grünem **7** aus rotem **6** lässt sich ausser durch Beobachtung des Farbumschlags vorteilhaft IR-spektroskopisch verfolgen. Kurz vor dem vollständigen Verschwinden der Edukt-Banden (Tab. 6) (**6a,b**: 20 min, **6c**: 40 min) muss die CO-Einleitung unterbrochen werden, da sonst die Cluster **7** zu gelben Komplexen abgebaut werden. Die Reaktionslösung wird sofort chromatographiert (Säule 40 × 2 cm, Kieselgel, –25°C). Nach einem gelben Vorlauf können **7** und unumgesetztes **6** eluiert werden. Die Elutionsmittel sind aus Tab. 10 ersichtlich. Nach Kristallisation aus n-Pentan bei –80°C wird die Verbindung **7a** als schwarze Plättchen isoliert; die Verbindungen **7b,c** zersetzen sich während der Kristallisation selbst bei –80°C teilweise zu **6b,c**. Ausbeute: **6a**: 10 mg (9%); **7a**: 85 mg (70%); **6b**: 10 mg (8%); **7b** (nach Abziehen des Elutionsmittels schwarzes Pulver): 80 mg (65%); **6c**: 40 mg (31%); **7c** (nach Abziehen des Elutionsmittels schwarzes Pulver): 40 mg (29%).

Darstellung der Verbindung 7d

118 mg (0,2 mmol) **6b** werden in 30 ml n-Pentan bei 20°C mit 74 mg (0,24 mmol) P(OPh)₃ zur Reaktion gebracht. Innerhalb 5 min schlägt die Farbe von rot nach intensiv grün um. Nach 20 min wird die Reaktionslösung chromatographiert (Säule 30 × 2 cm, Kieselgel, –25°C). Mit n-Pentan/CH₂Cl₂ (4/1) lässt sich eine tiefgrüne Zone eluieren, aus der sich beim Abkühlen auf –80°C **7d** in Form schwarzer Würfel gewinnen lässt. Ausbeute: 150 mg (84%).

Thermolyse der Verbindungen 7a–c

0,2 mmol **7** (**7a**: 120 mg, **7b**: 123 mg; **7c**: 138 mg) werden in 50 ml Toluol 2 h auf

60°C erhitzt. Die Farbe ändert sich von grün nach braun. Man zieht das Lösungsmittel im Vakuum zur Trockne ab, extrahiert den Rückstand mit 50 ml n-Pentan und chromatographiert den rotbraunen Extrakt (Säule 20 × 2 cm, Kiesegel, -25°C). Mit Laufmittelgemischen, die der Tab. 10 zu entnehmen sind, können nach einem gelben Vorlauf die Verbindungen **6** eluiert werden. Ausbeuten: **6a**: 50 mg (44%); **6b**: 60 mg (51%); **6c**: 50 mg (38%).

Reduktion von **5a** zu **6a** und **7a**

Eine Lösung von 60 mg (0.1 mmol) **5a** in 20 ml THF wird mit 250 mg (6.6 mmol) NaBH₄ bei 20°C 15 min mit Ultraschall behandelt. Die zunächst blaugrüne Lösung verfärbt sich dabei schwarzrot. Man versetzt mit 20 ml CH₂Cl₂, dekantiert vom NaBH₄ und zieht bei 20°C zur Trockne ab. Der braune Rückstand wird in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 1 ml sauerstofffreier 15%iger wässriger HCl und anschließend mit 20 ml n-Pentan versetzt. Die braune Pentan-Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet und chromatographiert (Säule 40 × 2 cm, Silikagel, -25°C). Ein grüner Vorlauf (n-Pentan/Toluol (7/1)) enthält ca. 5 mg (8%) **7a**. Die rote Hauptzone enthält **6a**. Kristallisation aus n-Pentan ergibt 25 mg (44%) **6a** in Form dunkelroter Kristalle.

Analytische Daten und Schmelzpunkte der neu synthetisierten Verbindungen sind in Tab. 11 zusammengefasst.

TABELLE 11

ANALYTISCHE DATEN UND SCHMELZPUNKTE DER NEU SYNTHETISIERTEN VERBINDUNGEN **3a–7d**

Verb.	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.)(%))					Schmp. (°C)
		C	H	N	Fe	P	
3a	C ₃₂ H ₄₃ Fe ₃ NO ₁₀ P (800.215)	47.76 (48.03)	5.35 (5.42)	1.84 (1.75)	21.27 (20.94)	4.46 (3.87)	104
3b	C ₃₁ H ₄₂ Fe ₃ NO ₉ P (771.197)	48.25 (48.28)	5.39 (5.49)	1.89 (1.82)	21.44 (21.73)	4.35 (4.02)	60
3c	C ₂₉ H ₄₆ Fe ₃ NO ₉ P (751.206)	46.56 (46.37)	6.58 (6.17)	1.94 (1.87)		4.18 (4.12)	96
5a	C ₁₈ H ₉ Fe ₃ O ₁₁ P (599.781)	36.06 (36.05)	1.29 (1.51)		27.46 (27.93)	4.69 (5.16)	112
5b	C ₁₇ H ₇ Fe ₃ O ₁₀ P (569.754)	35.93 (35.84)	1.15 (1.24)		29.58 (29.41)	5.77 (5.44)	110
5c	C ₁₅ H ₁₁ Fe ₃ O ₁₀ P (549.764)	32.69 (32.77)	1.78 (2.02)		30.36 (30.48)	5.80 (5.63)	> 200 (langs.Zers.)
6a	C ₁₇ H ₁₁ Fe ₃ O ₁₀ P (573.786)	35.60 (35.59)	1.81 (1.93)		29.25 (29.20)	6.00 (5.40)	> 200 (langs.Zers.)
6b	C ₁₈ H ₁₃ Fe ₃ O ₁₀ P (587.813)	36.83 (36.78)	1.90 (2.23)		28.92 (28.50)	5.63 (5.27)	> 200 (langs.Zers.)
6c	C ₂₃ H ₁₅ Fe ₃ O ₁₀ P (649.885)	42.11 (42.51)	2.35 (2.33)		25.49 (25.78)	5.00 (4.77)	> 200 (langs.Zers.)
7a	C ₁₈ H ₁₁ Fe ₃ O ₁₁ P (601.797)	36.05 (35.93)	1.62 (1.84)		27.84 (27.84)	5.12 (5.15)	85 (Zers.)
7d	C ₃₆ H ₂₈ Fe ₃ O ₁₃ P ₂ (898.105)	47.94 (48.15)	3.17 (3.14)		19.17 (18.66)	7.26 (6.90)	89 (Zers.)

Massenspektren

Die Verbindungen **5a–c** lassen sich bei 90°C unzersetzt sublimieren; die Spektren sind in Tab. 12 beschrieben und interpretiert. Das Fragmentierungsverhalten der Komplexe **5** unterstützt deren Deutung als clusterstabilisierte Phosphaalkene (vgl. Röntgenstrukturanalyse von **5a**, Fig. 4, Tab. 3). Die Bindung zwischen dem Phosphorzentrum und der Methylengruppe muss stärker als diejenige zwischen dem monovalenten phosphorständigen Rest R und dem Phosphoratom sein, da nach vollständiger Decarbonylierung von M^+ immer eine Abspaltung dieses Restes und nicht von CH_2 eintritt (Tab. 12).

Das Verhalten der Cluster **6a–c** unter MS-Bedingungen unterscheidet sich stark voneinander. Nur **6a** lässt sich bei 60°C unzersetzt verdampfen und ergibt ein einfach zu deutendes Spektrum (Ion m/e (rel. Int. in %)): M^+ 574(6), $M^+ - \text{CO}$ 546(17), $M^+ - 2\text{CO}$ 518(8), $M^+ - 3\text{CO}$ 490(9), $M^+ - 4\text{CO}$ 462(16), $M^+ - 5\text{CO}$ 434(100), $M^+ - 6\text{CO}$ 406(17), $M^+ - 7\text{CO}$ 378(24), $M^+ - 8\text{CO}$ 350(24), $M^+ - 9\text{CO}$ 322(15), Fe_3PAn^+ 306(20), Fe_3PPh^+ 276(11), Fe_3P^+ 199(5), Fe_2^+ 112(4), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$ 108(3). **6b** spaltet bei 40°C thermisch Anisol unter Bildung von $(\text{EtP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ [2] ab; die zusätzliche CO-Gruppe muss durch teilweise Zersetzung der Carbonylcluster im Probenziegel freigesetzt und übertragen worden sein. In geringem Anteil kann auch $(\text{EtP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})_2$ nachgewiesen werden. Die thermisch induzierte Abspaltung einer phosphorständigen Arylgruppe wurde bereits öfter beobachtet [7,13]. Erhöht man die Proben temperatur auf 60°C, sublimiert auch unzersetztes **6b** neben $(\text{EtP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ und $(\text{EtP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{H})_2$. (Ion m/e (rel.

TABELLE 12

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN **5a–c**

Ion	m/e (rel. Int.)		
	5a	5b	5c
M^+	600(4)	570(3)	550(6)
$M^+ - \text{CO}$	572(24)	542(38)	522(14)
$M^+ - 2\text{CO}$	544(18)	514(22)	494(40)
$M^+ - 3\text{CO}$	516(15)	486(18)	466(18)
$M^+ - 4\text{CO}$	488(7)	458(6)	438(48)
$M^+ - 5\text{CO}$	460(35)	430(46)	410(26)
$M^+ - 6\text{CO}$	432(100)	402(100)	382(100)
$M^+ - 7\text{CO}$	404(35)	374(39)	354(38)
$M^+ - 8\text{CO}$	376(25)	346(26)	326(19)
$M^+ - 9\text{CO}$	348(66)	318(57)	298(33)
$M^+ - 10\text{CO}$	320(60)	290(57)	270(47)
$\text{Fe}_3\text{HPCH}_2^+$	–	–	214(52)
Fe_3PCH^+	212(22)	212(31)	212(26)
Fe_3P^+	199(12)	199(9)	199(36)
Fe_2PCH^+	156(19)	156(19)	156(24)
Fe_2^+	112(40)	112(22)	112(20)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3^+$	108(3)	–	–
C_6H_6^+	78(2)	78(7)	–
C_4H_9^+	–	–	57(52)
$M^{2+} - 8\text{CO}$	(3)	–	–
$M^{2+} - 9\text{CO}$	(8)	–	–
$M^{2+} - 10\text{CO}$	(14)	–	–

Int. in %): M^+ 588(1), $M^+ - \text{CO}$ 560(3), $M^+ - 2\text{CO}$ 532(2), $M^+ - 3\text{CO}$ 504(3), $M^+ - 4\text{CO}$ 476(5), $M^+ - 5\text{CO}$ 448(20), $M^+ - 6\text{CO}$ 420(6), $M^+ - 7\text{CO}$ 392(8), $M^+ - 8\text{CO}$ 364(10), $M^+ - 9\text{CO}$ 336(7), $M^+ - 9\text{CO} - \text{H}$ 335(11). Den Base-Peak findet man bei 108 (Anisol). **6c** zersetzt sich bei 100°C lediglich zu Produkten, die keine CO-Abspaltungen erkennen lassen.

Die Massenspektren der Verbindungen **7a–c** unterscheiden sich nicht von denen von **6a–c**, ausser dass für **7a,b** M^+ sehr schwach beobachtet werden kann. Der rasche Verlust der ersten CO-Gruppe entspricht den präparativen Ergebnissen (s.o.).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau M. Glas sind wir für die Durchführung der Elementaranalysen dankbar. Herrn Dipl. Chem. K. Evertz danken wir für die Aufnahme der 400 MHz-¹H-NMR-Spektren..

Literatur

- (a) K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucione, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91, zit.Lit.; (b) J. Schneider, M. Minelli und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 75, zit.Lit.
- H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 161.
- K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucione und L. Zsolnai, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 739.
- A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1286.
- Übersicht: M.Y. Darensbourg, *Progr. Inorg. Chem.*, 33 (1985) 221.
- S.A. McLaughlin, A.J. Carty und N.J. Taylor, *Can. J. Chem.*, 60 (1982) 87.
Obwohl eine η^2 -Koordination des Arylrings hier nicht diskutiert wird, legt der Vergleich der Strukturdaten nahe, dass die Bindungsverhältnisse prinzipiell gleich wie bei den Eisenclustern **6** sind.
- Übersicht: A.J. Carty, *Am. Chem. Soc., Adv. Chem. Ser.*, 196 (1982) 163.
- H. Schäfer und J. Zipfel, Chemiedozententagung Tübingen, W. Germany, 1981; K. Natarajan, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 220 (1981) 365; J. Schneider und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 917.
- 7d**: Kristallisation aus n-Pentan/CH₂Cl₂; C₃₆H₂₈Fe₃O₁₃P₂; $P\bar{1}$; *a* 1060.5(6), *b* 1218.6(5), *c* 1540.5(9) pm; α 82.61(4), β 103.45(4), γ 106.57(4)°; *V* 1851.6 × 10⁶ pm³; *T* 213 K; 3031 Reflexe (*I* > 2 σ); Messung Nicolet-(Syntex)-P3-Diffraktometer; Mo-K α ; ω -scan: $\Delta\omega = 1.0^\circ$, $1.8 < \dot{\omega} < 29.0^\circ \text{ min}^{-1}$; Lösung und Verfeinerung SHELXTL, Lit. zit. 11; *R*₁ = 0.041; *d*(ber.) = 1.38 g cm⁻³; μ 9.1 cm⁻¹. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51773, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.
- H.A. Skinner und J.A. Connor, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 79.
- Übersicht: P.E. Garrou, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 171.
- Die Kristallstrukturdaten zu **3a**, **5a** und **6c** sind im Zusammenhang mit zit. Lit. 4 unter der Nummer CSD 50924 beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt.