

*Journal of Organometallic Chemistry*, 377 (1989) 25–41  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20082

## Neue Methoden zur Einführung von $\mu_3$ -Chalkogenbausteinen in Carbonylmetallcluster; $\text{XCN}^-$ ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) und $\text{R}'\text{XXR}'$ ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) als selektive Reagenzien \*

D. Buchholz, G. Huttner \*, L. Zsolnai und W. Imhof

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 3. Mai 1989)

### Abstract

The RP-bridged clusters  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-RP})$  (**1**) (**A**) when treated with  $\text{XCN}^-$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) yield the anionic addition products (**D**). Reaction of these adducts with  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  leads to the high yield formation ( $> 90\%$ ) of  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-X})$  (**2**). The compounds **2** are also obtained from **1** and  $\text{R}'\text{XXR}'$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ), albeit less selectively ( $\approx 60\%$ ). In addition the binuclear species  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-R}'\text{X})(\mu_2\text{-RPXR}')$  (**3**) are obtained ( $\approx 30\%$ ). In the case of  $\text{R}'\text{TeTeR}'$   $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-RP})(\mu_2\text{-R}'\text{Te})_2$  (**4**) is formed as an additional product.

The structures of the compounds **2**, **3** and **4** are documented by X-ray analysis. The geometry of **2** is analysed in terms of a metallaheterocyclobutadiene model,  $\eta^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{XFe}(\text{CO})_3\text{PR}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ , in comparison with known structural analogues. NMR data ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ) are reported for all new compounds.

### Zusammenfassung

Die RP-verbrückten Cluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-RP})$  (**1**) (**A**) ergeben bei der Umsetzung mit  $\text{XCN}^-$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) die anionischen Additionsprodukte (**D**). Die Reaktionen dieser Addukte mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  führt in hohen Ausbeuten ( $> 90\%$ ) zu den Verbindungen  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-X})$  (**2**). Die Verbindungen **2** werden auch aus **1** und  $\text{R}'\text{XXR}'$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) erhalten, wenngleich weniger selektiv ( $\approx 60\%$ ). Zusätzlich entstehen die zweikernigen Verbindungen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-R}'\text{X})(\mu_2\text{-RPXR}')$  (**3**) ( $\approx 30\%$ ). Für  $\text{R}'\text{TeTeR}'$  wird  $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-RP})(\mu_2\text{-R}'\text{Te})_2$  (**4**) zusätzlich gebildet.

Die Strukturen der Verbindungen **2**, **3** und **4** werden durch Röntgenstrukturanalysen belegt. Die Geometrie von **2** wird im Rahmen eines Metallaheterocyclobutadien-Modells,  $\eta^4\text{-}[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{XFe}(\text{CO})_3\text{PR}]\text{Fe}(\text{CO})_3$ , im Vergleich mit bekann-

\* Frau. Prof. Margot Becke zum 75. Geburtstag gewidmet.

ten strukturanalogen Verbindungen diskutiert. NMR-Daten ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ) werden für alle neuen Verbindungen angegeben.

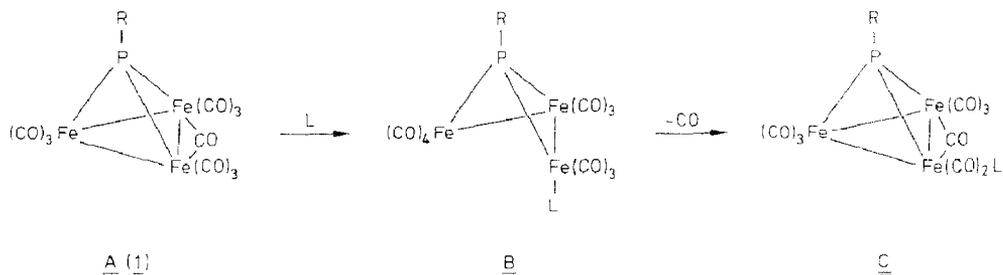
## Einleitung

Für die  $(\mu_3\text{-RP})$ -verbrückten Cluster **1** (**A**) war gezeigt worden [1], dass die Substitution von Carbonylgruppen durch neutrale Zweielektronenliganden ausschliesslich nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus im Sinne von Schema 1 verläuft.

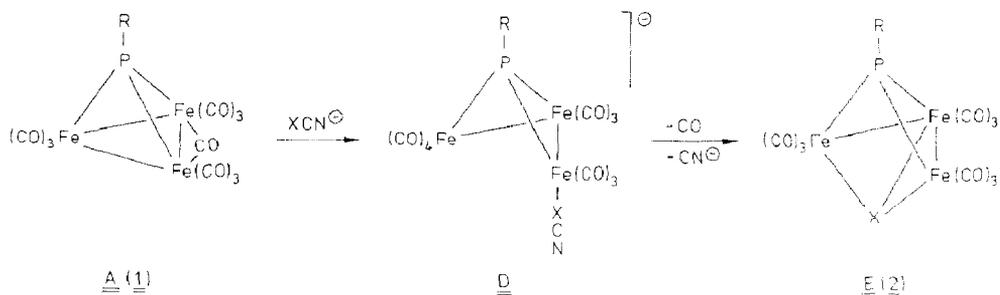
Wesentlich für den Nachweis dieser Reaktionssequenz war die Möglichkeit der Charakterisierung der an einer Metall-Metall-Kante geöffneten Addukte  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}\text{L}(\mu_3\text{-RP})$  (**B**) (Schema 1) [1]. Sie belegt die relative Stabilität dieser Addukte, die erst nach einem weiteren Aktivierungsschritt CO unter Bildung der kantengeschlossenen Substitutionsprodukte  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{L}(\mu_3\text{-RP})$  (**C**) eliminieren (Schema 1) [1]. Nach diesen Erfahrungen schien es denkbar, dass den Addukten **B** für den Fall, dass L selbst ein reaktionsfähiger Ligand ist, ausser der Decarbonylierung auch andere Reaktionswege offenstünden. Wir berichten hier über die Reaktionen von **1** (**A**) mit  $\text{XCN}^-$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) welche diese Hypothese bestätigen (Schema 2).

Die Umsetzung von **1** (**A**) mit  $\text{XCN}^-$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) führt zur Bildung der anionischen Addukte **D** (Schema 2); diese selbst konnten zwar nicht in kristalliner Form erhalten werden; die langwellige Verschiebung der  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden der Addukte gegenüber denen der neutralen Edukte ( $30\text{--}40\text{ cm}^{-1}$ ) belegt deren anionische Natur (Experimenteller Teil). Charakteristisch ist auch, dass die IR-Bande für die Brückencarbonylgruppe der Edukte in den Addukten fehlt.

Für  $\text{X} = \text{S}$  tritt die erhoffte Abspaltung der mit dem Liganden eingeführten nukleofugen Abgangsgruppe  $\text{CN}^-$  unter Bildung von **E** (**2**) (Schema 2) nicht



Schema 1. Substitution an **1** (**A**) als Additions-Eliminierungssequenz [1].



Schema 2. Einführung von  $(\mu_3\text{-X})$ -Brücken in **1** (**A**) mit  $\text{XCN}^-$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ).

spontan ein. Die Abspaltung lässt sich jedoch durch *N*-Alkylierung des  $\text{XCN}^-$ -Liganden von **D** erreichen. Umsetzung von **D** mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  führt zur Abspaltung von Ethylisocyanid und Bildung von **E** (**2**) ( $\text{X} = \text{S}$ ). Die aus Selenocyanat bzw. Tellurocyanat und **1** gebildeten Addukte **D** spalten bereits ohne Hilfelektrophil  $\text{CN}^-$  ab und bilden unter Decarbonylierung **E** (**2**) ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ). Die Ausbeuten an den Produkten **E** (**2**) lassen sich jedoch auch hier durch *N*-Alkylierung des primär eingeführten  $\text{XCN}^-$ -Liganden in **D** mit Triethyloxoniumtetrafluorborat erhöhen.

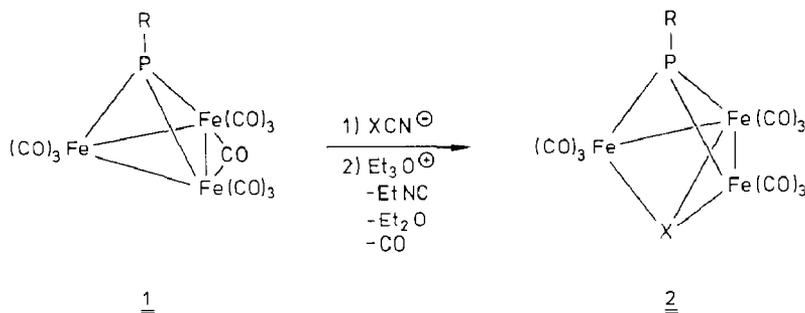
Die hier skizzierte neue Methodik zur Einführung von  $(\mu_3\text{-X})$ -Gruppen ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) in Cluster wurde durch die Synthese von **2a–c** belegt.

### Darstellung von **2** aus **1** und $\text{XCN}^-$

Als Quelle für die  $\text{XCN}^-$ -Bausteine sind für  $\text{X} = \text{S}$  bzw.  $\text{Se}$  die entsprechenden Kaliumsalze ausreichend, die, in THF aufgeschlämmt, bei  $20^\circ\text{C}$  glatt und rasch mit **1** reagieren. Als Reagens zur Einführung der  $(\mu_3\text{-Te})$ -Gruppe in **1** eignet sich  $\text{NaTeCN}$ . Lösungen dieses Salzes lassen sich durch Umsetzung von  $\text{NaCN}$  mit  $\text{Te}_5$  in DMSO erzeugen [2]. Für die Umsetzung mit **1** erwiesen sich diese Lösungen als nicht geeignet, da unter den Bedingungen, unter denen das hochsiedende Lösungsmittel DMSO entfernt werden kann, Zersetzung des Adduktes von  $\text{TeCN}^-$  an **1** eintritt. Als geeignetes Reagens erwies sich eine Lösung von  $\text{NaTeCN}$  in Acetonitril, die sich aus  $\text{Te}_5$  und  $\text{NaCN}$  bei dreistündigem Erhitzen unter Rückfluss bildet (Experimenteller Teil). Nach Einführung des  $\text{XCN}^-$ -Liganden ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) wird in jedem Fall das polare Lösungsmittel (**2a, b**: THF; **2c**: Acetonitril) vollständig am Hochvakuum abkondensiert. Die verbleibenden Rückstände werden in Methylenchlorid aufgenommen und mit  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  versetzt. Die Ausbeuten an **2** liegen nach chromatographischer Reinigung und Kristallisation in allen drei Fällen (**2a–c**) über 90%.

### Struktur von **2**

Die Verbindungen **2** sind Vertreter einer breiten Klasse dreikerniger Eisen-carbonylverbindungen  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$  [3]. In ihnen überbrücken die Vier-



**1a**:  $\text{R} = \text{}^t\text{Bu}$

**1b**:  $\text{R} = \text{}^i\text{Pr}$

	R	X
<b>2a</b>	$\text{}^t\text{Bu}$	S
<b>2b</b>	$\text{}^i\text{Pr}$	Se
<b>2c</b>	$\text{}^i\text{Pr}$	Te
<b>2d</b>	$\text{}^t\text{Bu}$	Se

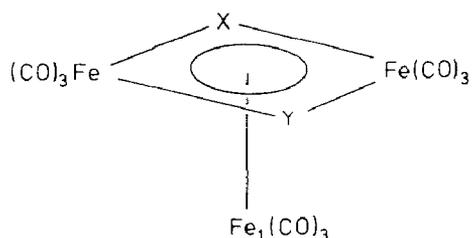


Fig. 1. Schematische Darstellung der Struktur von Verbindungen des Typs **E**.

Elektronen-Brückenliganden **X** und **Y** von beiden Seiten her ein an einer Kante geöffnetes, aus  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen gebildetes Dreieck. Charakteristisch für Strukturen dieser Verbindungen ist damit ein viergliedriger Ring  $\text{XFe}(\text{CO})_3\text{YFe}(\text{CO})_3$ , der facial mit allen vier ringständigen Zentren an eine weitere  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert ist [4–11].

Im Sinne von Fig. 1 lassen sich Komplexe dieser Art als Halbsandwichkomplexe von Metallaheterocyclobutadienen auffassen [1,12]. Mit dieser Beschreibungsweise stimmt die Struktur von Verbindungen des Typs **E** insofern gut überein, als die Bindungslängen im nahezu ebenen, viergliedrigen Ring ausgeglichen sind und die Bindungen zu den Substituenten an den Hauptgruppenzentren (RN, RP, RAs), wie für Cyclobutadienkomplexe typisch, in guter Näherung in der Ringebene liegen. Eigene Berechnungen [13] im Rahmen des Extended-Hückel-Modells [14] bestätigen ebenso wie Rechnungen im Rahmen der Fenske-Hall-Näherung [15] die Tragfähigkeit dieser Vorstellungsweise. Die wichtigsten geometrischen Parameter der Verbindungen **2b, c** sind in Tabelle 2 wiedergegeben; eine Ansicht ihrer Struktur [29\*] zeigt Fig. 2. Tabelle 1 stellt die charakteristischen geometrischen Daten von zehn Verbindungen des Typs **E** einander gegenüber.

Aus den dort aufgeführten Zahlenwerten lässt sich entnehmen, dass der charakteristisch kurze Abstand zwischen den ringständigen Hauptgruppenzentren  $\text{X} \cdots \text{Y}$  (Tab. 1) sich stets in guter Näherung als arithmetisches Mittel der jeweils

Tabelle 1

Strukturparameter für Verbindungen vom Typ  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$  (**E**) (Abstände in pm)

X	Y	Fe–X	Fe–Y	Fe(1)–Fe	Fe(1)–X	Fe(1)–Y	$D^a$	$d^b$	$\text{X} \cdots \text{Y}$	$\chi^c$
RN	RN	192	192	246	194	194	–	–	224	– [4]
RP	RP	221	221	272	222	222	13	193	259	16.3 [5]
RAs	RAs	233	233	277	234	234	09	197	279	11.6 [6]
S	S	223	223	260	223	223	13	184	286	17.5 [7]
Se	Se	235	235	265	235	235	–	–	310	– [8]
Te	Te	253	253	275	254	254	04	195	336	5.2 [9]
RP	S	219	227	266	224	226	10	189	271	12.6 [10]
RP	Se	221	237	267	225	237	08	191	284	10.9 [11]
RP	Te	220	255	270	224	255	06	193	298	7.6 [11]
RAs	S	228	227	267	222	236	10	190	282	12.5 [10]

<sup>a</sup> Mittlere Abweichung der ringständigen Atome von der idealen Ebene. <sup>b</sup> Abstand von Fe(1) von der optimalen Ebene. <sup>c</sup> Faltungswinkel (°).

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

entsprechenden Abstände  $X \cdots X$  und  $Y \cdots Y$  ergibt. Diese Tatsache war bereits früher für die Kombination  $X, Y = \text{RP}, \text{S}$  bzw.  $\text{RAs}, \text{S}$  festgestellt worden; durch die Strukturanalyse der Komplexe **2b, c** wird diese Regelmässigkeit zusätzlich dokumentiert.

Fasst man die Komplexe im Sinne von Fig. 1 als Halbsandwichkomplexe der heterometallorganischen Cyclobutadienanaloga auf, so ist der kurze  $X \cdots Y$ -Abstand eine notwendige Folge der Ringgeometrie [1]. Der Abstand des facial koordinierten Eisens ( $\text{Fe}(1)$ , Fig. 1) von der Ringebene ( $d$ , Tab. 1) ist nur wenig von der Art von  $X$  und  $Y$  abhängig. Die koordinierten viergliedrigen Ringe sind für alle Verbindungen annähernd eben (vgl.  $D, \chi$ ; Tab. 1); die grössten Abweichungen beobachtet man bei "kleinen" Hauptgruppenelementen ( $\text{P}, \text{S}$ ); am geringsten ist die Abweichung für  $X = Y = \text{Te}$ , d. h. für die Hauptgruppenelemente mit dem grössten Radius (Tab. 1). Die geringfügige Abwinkelung der Ringe erfolgt immer entlang der  $X \cdots Y$ -Achse; der Faltungswinkel längs dieser Achse (Spalte  $\chi$ , Tab. 1) nimmt mit steigender Grösse der Hauptgruppenzentren systematisch ab. Die entsprechenden Werte für alle der in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen liegen in einem engen Bereich.

Die wesentliche geometrische Änderung, welche die Verbindungen vom Typ E beim Austausch der verschiedenen Hauptgruppenzentren  $X, Y$  gegeneinander erfahren, ist daher die Veränderung der Abstände im viergliedrigen Ring.

## Spektroskopie von 2

Die IR-Spektren der Verbindungen **2** zeigen das für die Komplexe  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$  charakteristische Absorptionsmuster, das im wesentlichen mit dem Bandenmuster übereinstimmt, das für symmetrisch überbrückte Komplexe  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})_2$  beobachtet wird. Für die unsymmetrische Überbrückung charakteristisch ist – wie Seyferth et al. festgestellt haben [16] – das Auftreten einer kurzwelligen Absorption, die bei den symmetrisch überbrückten Analoga gar nicht oder nur sehr schwach beobachtet wird. Einfache Symmetrieüberlegungen lassen es plausibel erscheinen, diese Schwingungen den äquatorialen CO-Gruppen der ringständigen  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten zuzuordnen: Die symmetrische Kombination der symmetrischen Valenzschwingung dieser beiden Baugruppen, die wegen der fast coplanaren Lage dieser vier CO-Liganden in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})_2$  nahezu IR-inaktiv sein muss, wird durch die Symmetriereduktion in  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$  erlaubt. Innerhalb der Verbindungsreihe **2a–c** beobachtet man eine zunehmend langwellige Verschiebung aller  $\nu(\text{CO})$ -Banden in der Reihenfolge  $X = \text{S}$  (**2a**),  $X = \text{Se}$  (**2b**),  $X = \text{Te}$  (**2c**) (Tab. 3), die einem ähnlichen Gang in der Reihe der Verbindungen  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-XR})$  ( $X = \text{P}, \text{As}$ ) entspricht [10].

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 3) beobachtet man die erwarteten Signalmuster für die phosphorständigen Reste. Bei den isopropylsubstituierten Verbindungen **2b, c** sind die Kopplungskonstanten  $^2J(\text{PH})$  und  $^3J(\text{HH})$  zufällig nahezu gleich gross, sodass anstelle eines Doppelheptetts für den Methinwasserstoff des Substituenten ein symmetrisches Acht-Linien-Signalmuster mit dem Intensitätsverhältnis eines Oktetts beobachtet wird. Einfache Überlegungen sowie Spektrensimulation [17] belegen diese Deutung. Im  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt **2a** das erwartete Singulett bei 436.0 ppm. Im gleichen Bereich liegen die  $^{31}\text{P-NMR}$ -Signale der Verbindungen **2b** und **2c**. Zusätzlich zu dem Hauptsignal, das auch hier als Singulett auftritt,

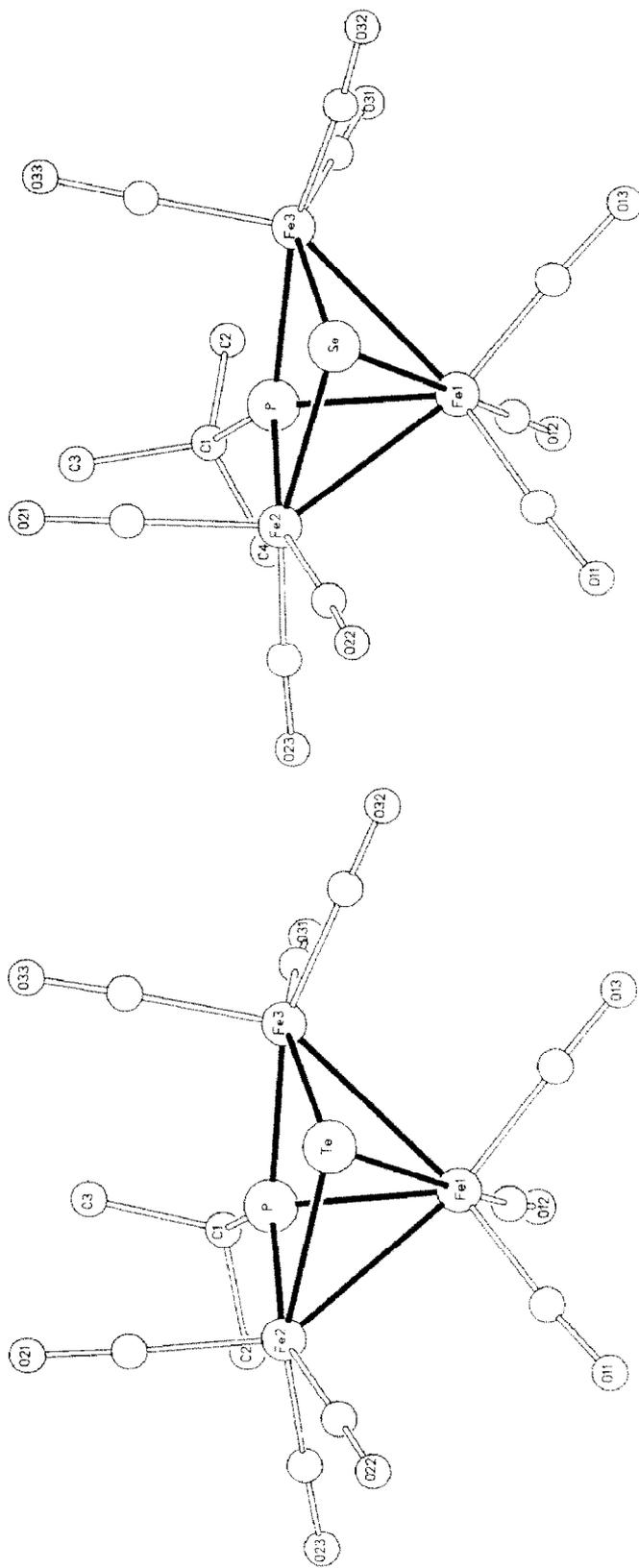


Fig. 2. Strukturen der Verbindungen **2c** und **2d** [29\*].

Tabelle 2

Abstände (Å) und Winkel (°) von **2c** und **d**<sup>a</sup>

	X = Se ( <b>2d</b> )	X = Te ( <b>2c</b> )
Fe(2)–Fe(1)	2.673(3)	2.710(3)
Fe(3)–Fe(1)	2.661(2)	2.694(3)
P–Fe(1)	2.246(3)	2.241(4)
X–Fe(1)	2.371(2)	2.547(3)
Fe(2)–P	2.206(4)	2.199(3)
Fe(3)–P	2.207(3)	2.190(3)
Fe(2)–X	2.363(2)	2.562(3)
Fe(3)–X	2.368(2)	2.544(2)
Fe(1)–C <sub>CO</sub>	1.729(17)	1.770(11)
	1.766(14)	1.793(14)
	1.769(11)	1.802(12)
Fe(2)–C(21)	1.751(15)	1.749(16)
Fe(3)–C(33)	1.752(15)	1.830(16)
Fe(2)–C(22)	1.813(13)	1.771(10)
Fe(2)–C(23)	1.758(11)	1.804(12)
Fe(3)–C(31)	1.794(16)	1.879(12)
Fe(3)–C(32)	1.800(11)	1.850(11)
Fe(2)–X–Fe(3)	97.6(1)	91.6(1)
Fe(2)–P–Fe(3)	107.5(1)	113.1(1)
P–Fe(3)–X	76.8(1)	77.6(1)
P–Fe(2)–X	76.9(1)	77.1(1)
P–Fe(1)–X	76.0(1)	76.6(1)
Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	83.7(1)	85.3(1)
Fe(2)–Fe(1)–P	52.4(1)	51.7(1)
P–Fe(1)–Fe(3)	52.6(1)	51.7(1)
Fe(3)–Fe(1)–X	55.8(1)	58.0(1)
Fe(2)–Fe(1)–X	55.5(1)	58.2(1)

<sup>a</sup> In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

beobachtet man für **2b**, **c** Satellitendoublets als Folge der  ${}^2J(\text{SeP})$ - bzw.  ${}^2J(\text{TeP})$ -Kopplung (Tab. 3). Im  ${}^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum von **2b** findet man das Doublet für den ( $\mu_3$ -Se)-Baustein bei 364.0 ppm ( ${}^2J(\text{SeP}) \approx 40$  Hz). Die  ${}^{125}\text{Te}$ -Resonanz von **2c** befindet sich als Doublet bei 263.0 ppm ( ${}^2J(\text{TeP}) = 129$  Hz). Eine Interpretation der beobachteten Verschiebungen ist zur Zeit noch schwierig, da insgesamt wenig Vergleichsmaterial vorliegt [18]. Für verbrückendes X (X = Se, Te) haben Rauchfuss et al. als Regel gefunden [19], dass die chemische Verschiebung in eindeutiger Weise von der Anzahl der Metall–Metall-Bindungen abhängen sollte, welche von den Elementen X überbrückt werden. Demnach wäre die  ${}^{125}\text{Te}$ -Resonanz von Komplexen, in denen eine Metall–Metall-Bindung überbrückt wird, in einem engen Bereich um  $-900$  ppm zu erwarten; bei Komplexen mit zwei überbrückten Metall–Metall-Bindungen sollte die Resonanz dagegen etwa bei  $+1000$  ppm auftreten (z.B.  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Te})_2$ ;  $\delta = 1123$ ). In dieser einfachen Form kann diese Regel allgemein nicht zutreffen: Auch in **2c** überbrückt das Tellur einen Baustein mit zwei Metall–Metall-Bindungen; seine Resonanz findet sich jedoch nur im Bereich von 260 ppm. In der  ${}^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ist wohl dokumentiert, dass die paramagnetische Verschiebung der Resonanzen durch die Zumischung niedrig liegender angeregter Elektronenkonfigurationen in den elektronischen Grundzustand wesentlich bestimmt wird [20]. Es dürfte kaum die magnetische Anisotropie von

Tabelle 3

Spektroskopische Daten der Verbindungen 2, 3 und 4

Verb.	$\nu(\text{CO})$ -Streck- schwingungen <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-HMR <sup>b</sup>	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR <sup>b</sup>	Se/Te{ <sup>1</sup> H}-NMR <sup>b</sup>	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR <sup>b</sup>
<b>2a</b>	2083w, 2052vs, 2031vs, 2012s, 1998m, 1988m	1.45(D,9H); <sup>3</sup> J(PH) = 16.9 Hz	436.0(S)		30.9 (Me, <sup>1</sup> Bu) 46.3 (C <sub>1</sub> , <sup>1</sup> Bu) 206.5 (br, CO) 211.5 (CO)
<b>2b</b>	2080w, 2049vs, 2029vs, 2009s 1995m, 1989m	1.46(DD,6H); <sup>3</sup> J(PH) = 19.2 Hz <sup>3</sup> J(HH) = 7.0 Hz 3.03(M,1H); <sup>3</sup> J(HH) = 7.0 Hz	424.6(s) 424.6(D) <sup>2</sup> J(SeP) = 40 Hz	364(D) <sup>2</sup> J(SeP) = 45 Hz	22.5 (Me, <sup>1</sup> Pr) 42.6 (CH, <sup>1</sup> Pr) 206.5 (br, CO) 212.0 (CO)
<b>2c</b>	2074vw, 2044vs, 2024vs, 2002s, 1988m,br	1.54(DD,6H); <sup>3</sup> J(PH) = 19.3 Hz <sup>3</sup> J(HH) = 7.0 Hz 3.06(M,1H) <sup>3</sup> J(HH) = 7.0 Hz	452.5(S) 452.5(D) <sup>2</sup> J(TeP) = 129 Hz	263(D) <sup>2</sup> J(TeP) = 129 Hz	22.8 (Me, <sup>1</sup> Pr) 46.4 (CH, <sup>1</sup> Pr) 208.2 (br, CO) 213.1 (CO)
<b>3a</b>	2061s, 2027vs, 1996s, 1980vs	1.42(DD,6H) <sup>3</sup> J(PH) = 18.9 Hz <sup>3</sup> J(HH) = 6.6 Hz 2.48(M, 1H) <sup>3</sup> J(HH) = 6.6 Hz 7.10–7.70(M,10H)	221.2(S) 221.2(D) <sup>1</sup> J(SeP) = 367 Hz 221.2(D) <sup>2</sup> J(SeP) = 115 Hz	200.3(D) <sup>1</sup> J(SeP) = 367 Hz 294.3(D) <sup>2</sup> J(SeP) = 115 Hz	22.5 (Me, <sup>1</sup> Pr) 40.6 (CH, <sup>1</sup> Pr) 128.3, 128.7, 129.1, 134.0 136.9 (Ph) 131.0, 131.4 (C <sub>1</sub> ) 209.8, 210.4 (CO)
<b>3b</b>	2052s, 2018vs, 1988s, 1974vs,	1.29(DD,6H) <sup>3</sup> J(PH) = 19.2 Hz <sup>3</sup> J(HH) = 6.7 Hz 2.30(S,6H)  2.40(M,1H) <sup>3</sup> J(HH) = 6.7 Hz 2.56(S,6H) 2.72(S,6H) 6.93(S,4H)	196.1(S) 196.1(D) <sup>1</sup> J(TeP) = 856 Hz 196.1(D) <sup>2</sup> J(TeP) = 353 Hz	33.6(D) <sup>1</sup> J(TeP) = 856 Hz 185.7(D) <sup>2</sup> J(TeP) = 353 Hz	20.9 (Me, <sup>1</sup> Pr) 23.8, 28.7 30.6 (Me, Mes) 42.1 (CH, <sup>1</sup> Pr) 113.6, 116.6 (C <sub>1</sub> , Mes)127.8, 128.6 138.9, 139.8 143.5, 145.6(Mes) 211.4 (CO)
<b>4</b>	2052m, 2025vs, 1998s, 1988m, 1979m, 1962w, 1942w	1.72(DD,6H) <sup>3</sup> J(PH) = 17.6 Hz <sup>3</sup> J(HH) = 7.0 Hz 2.33(S, 6H) 2.60(S, 6H) 2.77(S, 6H) 3.48(M, 1H) <sup>3</sup> J(HH) = 7.0 Hz 6.94(S, 2H)	518.0(S)	250.0	

<sup>a</sup> In n-Pentan, <sup>b</sup> In CDCl<sub>3</sub>.

Metall–Metall-Bindungen sein [19], welche die an Clustern beobachteten chemischen Verschiebungen von NMR-aktiven Brückenkernen verursacht; vielmehr kann man starke paramagnetische Verschiebungen für solche Verbindungen erwarten, in denen energetisch niedrig liegende Elektronenkonfigurationen in den elektronischen

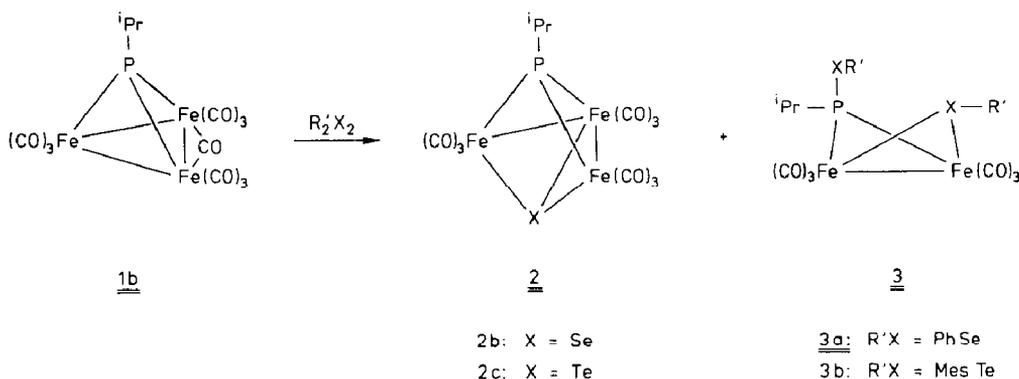
Grundzustand einmischen können. Fasst man  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Te})_2$  als Halbsandwichkomplex des hypothetischen  $4\pi$ -Liganden  $\text{TeFe}(\text{CO})_3\text{TeFe}(\text{CO})_3$  auf (Fig. 1) und versteht **2c** entsprechend als Halbsandwichkomplex des  $4\pi$ -Heterometallacyclus  $\text{RPF}(\text{CO})_3\text{TeFe}(\text{CO})_3$ , so kann man schliessen, dass die unterschiedlichen Wechselwirkungen von Tellur-Eisen einerseits und Phosphor-Eisen andererseits den beiden als Ligand gesehenen Ringen qualitativ zwar ähnliche, quantitativ jedoch voneinander verschiedene Ligandeneigenschaften verleihen. Mit einer solchen Argumentation ist einsichtig, dass diejenigen Orbitale im LUMO-Bereich, welche eine paramagnetische Verschiebung induzieren können, in den Komplexen  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Te})$  für verschiedene X bei verschiedenen Energien liegen und damit mittelbar zu unterschiedlichen  $^{125}\text{Te}$ -Resonanzen führen können.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **2** geben sich die phosphorständigen Substituenten durch ihnen entsprechende Signalmuster zu erkennen. Für die Carbonylgruppen findet man jeweils ein scharfes Singulett bei tiefem Feld (Tab. 3) und daran angrenzend bei höherem Feld eine stark verbreiterte Resonanz (Tab. 3). Tieftemperaturmessungen an **2** stehen bisher aus; es liegt nahe, das scharfe Signal den Carbonylkohlenstoffatomen der facial koordinierten  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe zuzuordnen, deren Rotation nahezu frei sein sollte. Das breite Signalmuster würde dann auf einen Austausch zwischen äquatorialen und axialen Positionen der ringständigen  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen hindeuten [21].

Die Komplexe **2** ergeben unter EI-Bedingungen klar interpretierbare Massenspektren: Neben dem Molekülion  $M^+$  und dessen Decarbonylierungsprodukten  $M^+ - n(\text{CO})$  ( $n = 1, 2, \dots, 9$ ) beobachtet man ein starkes Signal für  $\text{Fe}_3\text{PX}^+$  (Basispeak) und  $\text{Fe}_2\text{PX}^+$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). Damit gleichen die Massenspektren vom Typ her denen anderer Verbindungen  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$  [10].

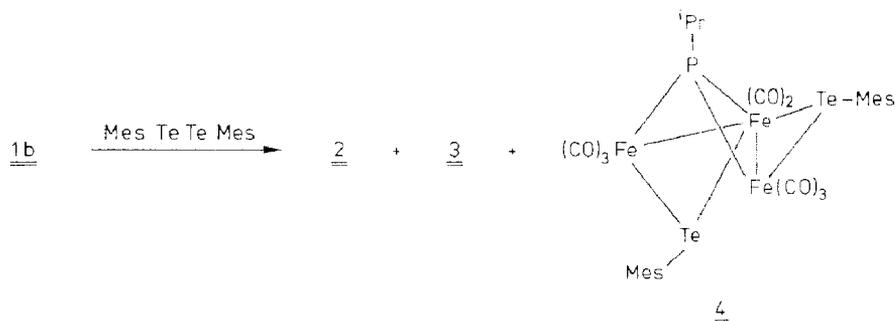
### Darstellung von **2–4** aus **1** und $\text{R}'\text{XXR}'$ ( $X = \text{Se}, \text{Te}$ )

Als alternativer Zugangsweg zu den Komplexen **2** erwies sich die Umsetzung von **1** mit Verbindungen des Typs  $\text{R}'_2\text{X}_2$  ( $X = \text{Se}, \text{Te}$ ). Die zu Beginn der entsprechenden präparativen Untersuchungen aufgestellte Hypothese, **1** könne  $\text{R}'_2\text{X}_2$  zunächst als Nukleophil addieren, um dann nach Abspaltung von  $\text{R}'_2\text{X}$  und CO **2** zu ergeben, wird durch die Ergebnisse nicht widerlegt. Ein solcher Reaktionsablauf wäre der primären Addition von  $\text{XCN}^-$  an **1** mit nachfolgender Abspaltung von  $\text{CN}^-$  sowie CO vollständig analog (s.o.). Allerdings belegt die Isolierung weiterer Produkte (**3**, **4**) bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{R}'_2\text{X}_2$  die Möglichkeit der Spaltung der X–X-Bin-



ung ( $X = \text{Se}, \text{Te}$ ) bei diesen Reaktionen (s.u.); damit ist auch an einen Reaktionsablauf zu denken, bei dem die homolytische Spaltung von  $\text{R}'_2\text{X}_2$  ein essentieller Schritt ist.

Die Ausbeuten von **2b** sind dabei kleiner (61%) als die, die bei der Umsetzung von **1b** mit  $\text{SeCN}^-$  beobachtet werden (94%, s.o.). Die Ausbeute an **2b** wird bei dieser Reaktionsführung dadurch vermindert, dass zu 35% der zweikernige Komplex **3a** entsteht. Die Umsetzung von **1b** mit  $\text{Mes}_2\text{Te}_2$  ergibt entsprechend **2c** (54%) und **3b** (33%). Als weiteres Nebenprodukt wird hier **4** erhalten (8%).



Die Bildung von **3** belegt die Reaktionsfähigkeit der  $(\mu_3\text{-RP})$ -Metallbindungen, für die es nicht nur in der Chemie von **1** Beispiele gibt [1, zit. Lit.]. Die Komplexe **3** sind Vertreter der breiten Verbindungsklasse  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-X})(\mu_2\text{-Y})$  ( $X, Y =$  Drei-Elektronenliganden) [22]. Insbesondere sind die Verbindungen **3** Analoga zu den eingehend untersuchten Komplexen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-RPSR}')(\mu_2\text{-SR}'')$  [23,24].

### Spektroskopie und Strukturen von **3** und **4**

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (Tab. 3) belegen, daß die Verbindungen **3** in jeweils nur einer isomeren Form vorkommen. Zur gleichen Aussage führen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, in denen die für die organischen Substituenten charakteristischen Signalmuster jeweils nur einmal auftreten (Tab. 3). Von den insgesamt vier möglichen Formen von Verbindungen des Typs **3**, die sich durch Vertauschung von axialen und äquatorialen Substituenten am gewinkelten viergliedrigen Ring  $\text{XFe}(\text{CO})_3\text{-YFe}(\text{CO})_3$  ergeben, wird für **3a** und **b** jeweils nur eines beobachtet. Es wurde nicht untersucht, ob dieses Isomer aufgrund einer kinetisch kontrollierten Bildung von **3** aus **1** entsteht, das heisst, ob isomerenreines **3** sich bei ausreichender Zuführung von Aktivierungsenergie in eine Gleichgewichtsmischung aus mehreren Isomeren umsetzen würde oder ob die alleinige Bildung nur eines Isomeren bereits dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht [23,24]. Die Annahme, dass bei der Bildung von **3** wegen der kinetischen Kontrolle der Reaktion nur ein Isomer gebildet wird, erscheint allerdings deswegen plausibel, weil bei entsprechenden Komplexen  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu_2\text{-RPSR}')(\mu_2\text{-X})$  ( $X = \text{Hal}, \text{SR}''$ ) jeweils zwei Isomere beobachtet werden, die sich in der Stellung der phosphorständigen Reste unterscheiden [23,24].

Die für **3** durch Röntgenstrukturanalyse von **3a** und **b** [29\*] (Fig. 3, Tab. 4) gefundene Stellung der beiden XR-Fragmente (die Zentren X befinden sich auf der gleichen Seite des durch zwei Eisenatome und den Phosphor gebildeten Rings) könnte als Hinweis auf eine Reaktion gewertet werden, bei der die X-X-Bindung

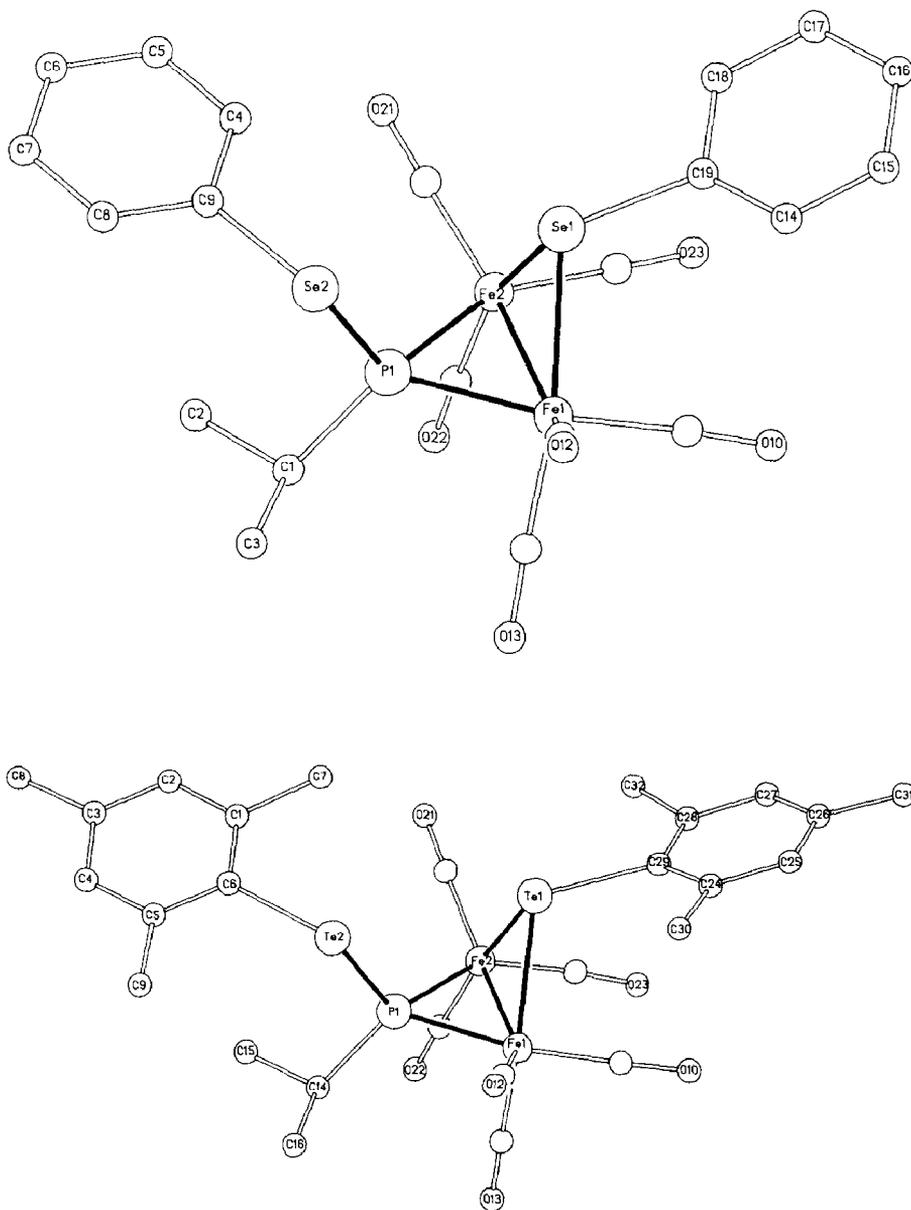


Fig. 3. Struktur der Verbindungen **3a** und **b** [29\*].

erst nach Koordination von  $R'_2X_2$  an den Cluster gespalten wird und würde somit die Hypothese der kinetisch kontrollierten Bildung der Isomere von **3** unterstützen. Die Gerüststruktur von **3** entspricht der anderer "Sägebock"-Verbindungen [25, zit. Lit. in 23, 24].

Dass auch in Lösung die Verbindungen **3** nur in einer isomeren Form vorliegen, ist ausser durch die  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren (s.o., Tab. 3) auch durch die IR-Spektren belegt (Tab. 3), die das für isomerenreine Komplexe  $Fe_2(CO)_6(\mu_2-X)(\mu_2-Y)$  charakteristische Absorptionsmuster zeigen [23,24]. Damit ist die a priori

Tabelle 4

Abstände (Å) und Winkel (°) von **3**<sup>a</sup>

	X = Se ( <b>3a</b> )	X = Te ( <b>3b</b> )
Fe(1)–X(1)	2.396(2)	2.579(4)
Fe(2)–X(1)	2.393(2)	2.587(4)
Fe(1)–P(1)	2.220(3)	2.235(8)
Fe(2)–P(1)	2.233(2)	2.251(10)
Fe(1)–Fe(2)	2.600(2)	2.598(4)
P(1)–X(2)	2.269(2)	2.481(5)
P(1)···X(1)	2.923	3.122
Fe(1)–X(1)–C <sub>ar</sub> <sup>b</sup>	113.2(2)	110.2(3)
Fe(2)–X(1)–C <sub>ar</sub> <sup>b</sup>	113.0(1)	113.7(4)
Fe(1)–X(1)–Fe(2)	65.8(1)	60.4(1)
Fe(1)–P(1)–C <sub>al</sub> <sup>c</sup>	105.9(3)	121.0(6)
Fe(2)–P(1)–X(2)	110.4(1)	110.0(2)
Fe(2)–P(1)–C <sub>al</sub> <sup>c</sup>	120.8(2)	120.0(8)
Fe(2)–P(1)–X(2)	122.7(1)	126.3(3)
Fe(1)–P(1)–Fe(2)	71.4(1)	70.7(3)
C <sub>al</sub> <sup>c</sup> –P(1)–X(2)	105.9(3)	105.4(8)

<sup>a</sup> In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.<sup>b</sup> *Ipsa*-C-atom des Arylrestes an X(1). <sup>c</sup> C-atom des Alkylrestes an P(1).

mögliche Hypothese widerlegt, dass die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren nur deswegen die für ein reines Isomer geforderte Anzahl an Signalen zeigten, weil tatsächlich mehrere Formen im raschen Austausch miteinander stünden. Verschiedene Isomere würden sich wegen ihrer verschiedenen  $\nu(\text{CO})$ -Bandenlage auch dann sicher erkennen lassen. Mit der durch <sup>1</sup>H-NMR- und  $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren bewiesenen Isomerenreinheit von **3** ist die Basis für die gesicherte Interpretation der <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se- bzw. <sup>125</sup>Te-NMR-Spektren von **3** gegeben. Im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum beobachtet man für die Verbindungen **3** jeweils ein Singulett, das von zwei <sup>77</sup>Se- bzw. <sup>125</sup>Te-Satellitendubletts begleitet wird. Die aus diesen Satelliten abgeleiteten Kopplungskonstanten sind für die beiden verschiedenen X-Zentren (X = Se, Te) um etwa den Faktor drei verschieden. Die grosse Kopplungskonstante (**3a**: 367 Hz, **3b**: 856 Hz) wird der <sup>1</sup>J(PX)-Kopplung zugeordnet [18,26]; die kleinere Kopplung (**3a**: 115 Hz, **3b**: 353 Hz) entspricht dann der <sup>2</sup>J(PX)-Kopplung zum brückenständigen Chalkogen. Die entsprechenden Kopplungen findet man im <sup>77</sup>Se- bzw. <sup>125</sup>Te-Spektrum wieder (Tab. 3). Die Resonanzen des phosphorständigen Chalkogens werden jeweils bei höherem Feld gefunden als die der Chalkogenbrückenatome (Tab. 3) [18].

Bei der Synthese von **2c** und **3b** entsteht als Nebenprodukt **4** (s.o.). **4** lässt sich chromatographisch von den Produkten **2** und **3** abtrennen und wird aus n-Pentan in Form brauner Kristalle erhalten. Sein IR-Spektrum (Tab. 3) deutet mit sieben deutlich getrennten  $\nu(\text{CO})$ -Banden auf eine relativ unsymmetrische Struktur hin. Der Bau von **4** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt [29\*] (Fig. 4, Tab. 5). Formal leitet sich der Bau von **4** von dem von **1** dadurch ab, dass eine in **1** geschlossene Eisen–Eisen-Bindung in **4** geöffnet ist. **4** besitzt zwei Carbonylgruppen weniger als **1**; das somit insgesamt entstehende Defizit von sechs Elektronen wird durch die zwei – die Metall–Metall-Bindungen überbrückenden – Dreielektronenliganden (MesTe) ausgeglichen. Die RP-Gruppe überbrückt auch in **4** alle drei Metallatome. Die in Fig. 3 hervorgehobene Gerüststruktur kann man sich aus drei

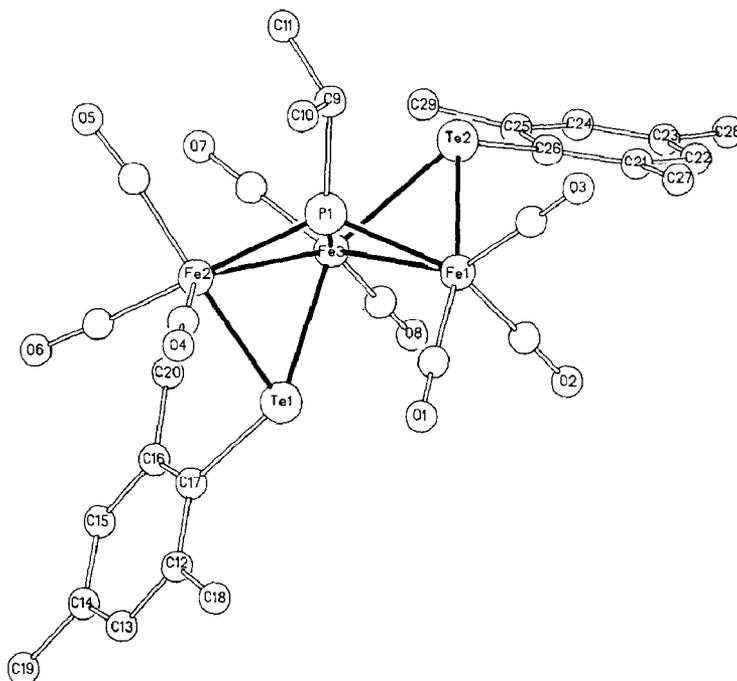


Fig. 4. Struktur der Verbindung **4** [29\*].

“Butterfly“-Anordnungen zusammengesetzt denken (Achsen: Fe(1)–Fe(3), P(1)–Fe(3), Fe(2)–Fe(3)).

Die für den Festkörper **4** gefundene Struktur lässt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei verschiedene Signalgruppen für die Mesitylreste erwarten. Beobachtet wird für die aromatischen Protonen dieser Reste ein Signal bei 6.94 ppm; für die Methylgruppen an den aromatischen Ringen findet man drei gleich intensive Signale, die dann erwartet werden, wenn für die beiden verschieden gebundenen Mesitylreste die Signale für die paraständigen Methylgruppen zusammenfallen. Für die Methylgruppen des phosphorständigen Isopropylrestes beobachtet man ein Doppeldublett mit den für  $^3J(\text{HH})$  und  $^3J(\text{PH})$  erwarteten Kopplungskonstanten (Tab. 3). Da das

Tabelle 5

Abstände (Å) und Winkel (°) der Verbindung **4**<sup>a</sup>

Fe(1)–Fe(3)	2.666(2)	Fe(1)–Fe(3)–Fe(2)	94.2(1)
Fe(2)–Fe(3)	2.768(2)	Fe(1)–P(1)–Fe(2)	126.6(1)
Fe(1)–P(1)	2.229(3)	Fe(1)–P(1)–C(9)	113.4(3)
Fe(2)–P(1)	2.227(2)	Fe(2)–P(1)–C(9)	119.6(3)
Fe(3)–P(1)	2.235(2)	Fe(1)–Te(1)–Fe(3)	62.9(1)
Fe(3)–Te(2)	2.571(1)	Fe(2)–Te(1)–Fe(3)	66.1(1)
Fe(3)–Te(2)	2.539(1)	P(1)–Fe(3)–Fe(1)–Te(2)	98.1
Fe(2)–Te(1)	2.527(1)	Fe(1)–P(1)–Fe(3)–Fe(2)	135.2
Fe(3)–Te(1)	2.549(1)	P(1)–Fe(3)–Fe(2)–Te(1)	66.0

<sup>a</sup> In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

Gerüst von **4** chiral ist, sind auch die beiden Methylgruppen am Isopropylrest diastereotop: Im Vergleich mit den spektroskopischen Daten, die an anderen isopropylsubstituierten ( $\mu_3$ -RP)-Clustern gewonnen wurden [27], sollte man erwarten, dass diese Diastereotopie zu zwei getrennten Doppeldubletts – je eines für eine der diastereotopen Methylgruppen – führen sollte. Für **4** wird jedoch nur ein Doppeldublett beobachtet. Hierfür sind zwei Erklärungen möglich: Entweder diskriminiert die chirale Gerüststruktur von **4** die Umgebung der diastereotopen Methylgruppen des Isopropylrestes nicht stark genug, um diese in getrennten Signalmustern beobachten zu können oder es findet ein dynamischer Prozess statt, der die Methylgruppen verschieden bleiben, die Gerüstchiralität aber rasch wechseln lässt (z.B. Umklappen der verschiedenen "Butterfly"-Anordnungen und Inversion an einem der Tellurzentren). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **4** beobachtet man für den Brückenphosphor ein Singulett bei 518 ppm. Im  $^{125}\text{Te}$ -NMR-Spektrum findet man ein Signal bei 250 ppm. Aufgrund ungünstiger Aufnahmebedingungen konnte die Struktur des Signals nicht ausreichend aufgelöst werden. Erkennbar ist eine Aufspaltung des Signals in zwei Komponenten, die kleiner ist als 30 Hz. Eine Interpretation der Ergebnisse im Hinblick auf die mögliche Dynamik von **4** ist erst beim Vorliegen weiterer Messungen möglich.

Die Bildung von **4** aus **1** zeigt, dass die Tellur–Tellur-Bindung des Edukts  $\text{R}'\text{TeTeR}'$  am Cluster unter Ausbildung von zwei ( $\mu_2$ - $\text{TeR}'$ )-Brücken gespalten werden kann. **4** könnte ein Zwischenprodukt bei der Bildung von **2** sein, da sich seine Lösungen ( $\text{CDCl}_3$ ) bei längerem Stehenlassen unter Bildung von **2c** zersetzen.

## Schlussfolgerungen

A: Als Reagens zur Einführung von ( $\mu_3$ -X)-Gruppen (X = S, Se, Te) eignen sich die entsprechenden Chalkogenocyanate  $\text{XCN}^-$ , aus denen nach Einführung in einen Cluster  $\text{CN}^-$  mit Alkylierungsmitteln " $\text{R}^+$ " als RNC abgespalten werden kann.

B: Die Dichalkogenide  $\text{R}'\text{XXR}'$  (X = Se, Te) eignen sich ebenfalls zur Einführung von ( $\mu_3$ -X)-Gruppen in Cluster: die Reaktionen sind hier wesentlich weniger selektiv als für die unter A beschriebene Methode. Neben Clustern mit ( $\mu_3$ -X)-Gruppen entstehen hierbei auch Verbindungen mit ( $\mu_2$ - $\text{XR}'$ )-Bausteinen.

## Experimenteller Teil

### Arbeitsmethoden

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Das zur Chromatographie eingesetzte Kieselgel (70–230 mesh) wurde fünf Tage bei  $10^{-2}$  mbar bei Raumtemperatur entgast und anschliessend mit Stickstoff beladen. Das zur Synthese eingesetzte  $\text{KSCN}$  bzw.  $\text{KSeCN}$  ist im Handel erhältlich; die Eduktkomplexe wurden nach Literaturmethoden hergestellt [28].

IR-Spektren: Perkin–Elmer 983 G;  $\text{CaF}_2$ -Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlasssystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur  $200^\circ\text{C}$ . NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard:  $^1\text{H}$ : TMS intern;  $^{31}\text{P}$ :  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\delta = 139$ ;  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77$ ,  $^{77}\text{Se}$ :  $\text{CH}_3\text{SeCH}_3$ ,  $\delta = 0$ ;  $^{125}\text{Te}$ :  $\text{CH}_3\text{TeCH}_3$ ,  $\delta = 0$ ). CHN-Analysen: Carlo Erba bzw. Heraeus. Ultraschallbad: Elma, Laboson 200.

Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach; NMR: S = Singulett, M = Multipllett, DD = Dublett von Dublett.

Mes = Mesityl, Ph = Phenyl, <sup>i</sup>Pr = iso-Propyl, <sup>t</sup>Bu = tertiär-Butyl.

#### *Umsetzung von 1 mit KSCN bzw. KSeCN*

1 mmol **1** (**1a**: 536 mg, **1b**: 522 mg) werden in 200 ml THF gelöst. 5 mmol KSCN (485 mg) bzw. KSeCN (720 mg) werden in ca. 50 ml THF 10 min lang im Ultraschallbad behandelt; daran anschliessend vereinigt man die so gewonnene Suspension mit der Lösung des Clusters und rührt 15 min. Dabei schlägt die Farbe der Lösung von olivschwarz nach tiefrot um (IR in THF: X = S: 2049m, 2009s, 1978s, 1965s; X = Se: 2046w, 2008s, 1975s, 1965s). Am Hochvakuum zieht man das Lösungsmittel ab; die verbleibenden Rückstände werden in Methylenchlorid aufgenommen und mit 5 mmol (950 mg) Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> versetzt. Nach einstündigem Rühren gibt man ca. 5 g silanisierter Kieselgel zur Lösung. Die flüchtigen Bestandteile werden am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit des Kieselgels abkondensiert. Das so beladene Trägermaterial gibt man auf eine Kieselgelsäule (-25 °C, 20 cm) und eluiert mit n-Pentan als Laufmittel **2a** bzw. **2b** als orangerote Zonen. Durch Umkristallisation aus n-Pentan erhält man die Produkte in Form dunkelroter Kristalle (**2a**: 95%; **2b**: 94%) analysenrein (Tab. 6).

#### *Umsetzung von 1b mit NaTeCN*

2 mmol (255 mg) Tellurpulver und 2 mmol (98 mg) NaCN werden zu 100 ml Acetonitril gegeben und 3 h unter Sieden am Rückfluss gerührt. Die Bildung von NaTeCN gibt sich durch eine blassgelbe Verfärbung der Lösung zu erkennen; nicht umgesetztes Te und NaCN befinden sich als Niederschlag am Boden des Reaktionsgefässes. Zu dieser auf Raumtemperatur abgekühlten Lösung von NaTeCN gibt man 1 mmol (522 mg) **1b** und lässt 30 min rühren. Die Farbe schlägt hierbei von olivschwarz nach rot um. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum nimmt man den Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf, gibt 2 mmol (380 mg) Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> hinzu und rührt weitere 30 min. Anschliessend fügt man ca. 5 g silanisierter Kieselgel hinzu und zieht die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum ab. Das beladene Gel gibt man auf eine gekühlte Säule (Kieselgel, -25 °C, 20 cm); mit n-Pentan als Laufmittel eluiert man **2c** als eine langgestreckte tiefrote Zone. Durch Umkristallisieren aus n-Pentan erhält man dunkelrote Kristalle in 92% Ausbeute (Tab. 6).

#### *Umsetzung von 1b mit R'XXR'*

1 mmol (522 mg) **1b** wird zusammen mit 2 mmol (624 mg) PhSeSePh bzw. 2 mmol (986.4 mg) MesTeTeMes in 250 ml THF gelöst und 50 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von ca. 5 g silanisierendem Kieselgel wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen. Das beladene Trägermaterial gibt man auf eine vorgekühlte Kieselgelsäule (-25 °C, 45 cm). Mit n-Pentan als Laufmittel eluiert man **2b** (61%) bzw. **2c** (54%) als orangerote Zone. Durch Erhöhung der Polarität des Laufmittels (Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20/1)) wird nicht umgesetztes R'XXR' zurückgewonnen. Bei einem Mischungsverhältnis von Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10/1) läuft **3a** (35%) bzw. **3b** (33%) als langgestreckte gelborange Zone. Ist R'X = MesTe, lässt sich mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5/1) zusätzlich die Verbindung **4** als braune Zone eluieren (8%).

Tabelle 6  
Charakterisierung der neu synthetisierten Verbindungen

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analyse (gef. (ber.)) (%)			Smp. (°C) <sup>a</sup>
			C	H	P	
2a	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>9</sub> PS	540.59	29.06 (28.89)	2.15 (1.67)	5.49 (5.74)	164
2b	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>9</sub> PSe	572.51	25.07 (25.15)	1.23 (1.22)	5.20 (5.42)	140
2c	C <sub>12</sub> H <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>9</sub> PTe	621.15	23.37 (23.19)	1.16 (1.13)	4.91 (4.99)	209
3a	C <sub>21</sub> H <sub>17</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PSe <sub>2</sub>	665.59	37.62 (37.86)	2.40 (2.55)	4.45 (4.65)	113
3b	C <sub>27</sub> H <sub>29</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> PTe <sub>2</sub>	846.87	38.34 (38.26)	3.19 (3.42)	3.42 (3.66)	209 <sup>b</sup>
4	C <sub>29</sub> H <sub>29</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> PTe <sub>2</sub>	959.26	36.45 (36.31)	3.11 (3.05)	3.19 (3.23)	185 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Unkorrigierter Wert. <sup>b</sup> Zersetzung.

Sämtliche bei dieser Umsetzung neu entstandenen Produkte werden durch Umkristallisieren aus n-Pentan bei -30°C analysenrein gewonnen (Tab. 6).

## Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors im Hause danken wir für ihre Mühe bei den Elementaranalysen. Herrn Dr. H. Grützmaker, Frau S. Fiedler und Herrn St. Pitter sind wir für die Aufnahme der Massenspektren dankbar. Frau M. Scholz danken wir für die geduldige und kompetente Hilfe bei der Anfertigung von Zeichnungen.

## Literatur

- 1 G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 743.
- 2 H.K. Spencer, M.V. Lakshmikantham, M.P. Cava, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1470.
- 3 G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982, S. 282 ff, 303 ff.
- 4 P.J. Doedens, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 570.
- 5 S.L. Cook, J. Evans, L.R. Gray, M. Webster, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) 367.
- 6 M. Jakob, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 131 (1977) 263.
- 7 C.H. Wei, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 493.
- 8 L.F. Dahl, P.W. Sutton, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1067.
- 9 H. Schumann, M. Magerstädt, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.*, 240 (1982) 407.
- 10 A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 337.
- 11 Diese Arbeit.
- 12 K. Knoll, Th. Fässler, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 309.
- 13 G. Huttner, Th. Fässler, M. Fritz unveröffentlicht.
- 14 R. Hoffman *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 1397.
- 15 M. Cowie, R.L. DeKock, T.R. Wagenmaker, D. Seyferth, R.S. Henderson, M.K. Gallagher, *Organometallics*, 8 (1989) 119.
- 16 D. Seyferth, H.P. Withers, *Organometallics*, 1 (1982) 1294.
- 17 Programm "Panic" der Fa. Bruker.

- 18 H.C.E. McFarlane, W. McFarlane in P. Laszlo (Hrsg.), NMR of Newly Accessible Nuclei, 2 (1983) 275, Academic Press, New York.
- 19 D.A. Lesch, T.B. Rauchfuss, Inorg. Chem., 22 (1983) 1854.
- 20 G. Huttner, J. Organomet. Chem., 308 (1986) C11.
- 21 S. Aime, L. Milone, R. Rosetti, P.L. Stanghellini, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1980) 46.
- 22 G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 23 K. Evertz, G. Huttner, Chem. Ber., 120 (1987) 937.
- 24 K. Evertz, G. Huttner, Chem. Ber., 121 (1988) 143.
- 25 G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Hrsg.), Comprehensive Organomet. Chem., Vol. 4, Pergamon Press, Oxford 1982, S. 276 ff, 298 ff.
- 26 W.W. DuMont, H.J. Kroth, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 332.
- 27 Th. Fässler, D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 28 H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, J. Organomet. Chem., 282 (1985) 23.
- 29 **2c:**  $C_{12}H_7Fe_3O_9PTe$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15),  $Z = 8$ ,  $a$  3002(1)  $b$  1026.7(1),  $c$  1386.7(1) pm,  $\alpha$  90.00(6),  $\beta$  115.03(5),  $\gamma$  90.00(5)°,  $V$  3872(4)·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $T$  298 K, 2942 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ , scan-Geschwindigkeit [ $^\circ \text{ min}^{-1}$ ]  $2.8 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 3.96\%$ .
- 2d:**  $C_{13}H_9Fe_3O_9PSe$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14),  $Z = 4$ ,  $a$  907.8(5),  $b$  1739(1),  $c$  1449.7(9) pm,  $\alpha$  90.00(5),  $\beta$  118.63(3),  $\gamma$  90.00(5)°,  $V$  2008(2)·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $T$  298 K, 2954 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2.5^\circ < 2\theta < 56^\circ$ , scan-Geschwindigkeit [ $^\circ \text{ min}^{-1}$ ]  $2.2 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 6.40\%$ .
- 3a:**  $C_{21}H_{17}Fe_2O_6PSe_2$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $a$  742.2(3),  $b$  1452.5(6),  $c$  2404.7(9) pm,  $\alpha$  101.11(3),  $\beta$  94.89(3),  $\gamma$  92.99(3)°,  $V$  2528(2)·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $T$  298 K, 5967 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2.0^\circ < 2\theta < 48^\circ$ , scan-Geschwindigkeit [ $^\circ \text{ min}^{-1}$ ]  $2.2 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 4.72\%$ .
- 3b:**  $C_{27}H_{29}Fe_2O_6PTe_2$ , rhomboedrisch, Raumgruppe  $R\bar{3}c$  (Nr. 167),  $Z = 12$ ,  $a$  2553(2),  $b$  2554(2),  $c$  2556(1) pm,  $\alpha$  54.28(4),  $\beta$  54.24(4),  $\gamma$  54.25(5)°,  $V = 10211(12)$ ·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $T = 298$  K, 2641 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2^\circ < 2\theta < 52^\circ$ , scan-Geschwindigkeit [ $^\circ \text{ min}^{-1}$ ]  $3.3 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 9.45\%$ .
- 4:**  $C_{29}H_{29}Fe_3O_8PTe_2$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $a$  1019.9(3),  $b$  1058.7(4),  $c$  1717.2(5) pm,  $\alpha$  81.05(3),  $\beta$  80.16(2),  $\gamma$  71.11(2)°,  $V$  1713(1)·10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $T = 298$  K, 4874 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2.0^\circ < 2\theta < 48^\circ$ , scan-Geschwindigkeit [ $^\circ \text{ min}^{-1}$ ]  $2.3 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 3.99\%$ .
- Messung auf Nicolet (Syntex) P3-Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL Lit. Zit. [30]. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53849, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 30 SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.