

Journal of Organometallic Chemistry, 381 (1990) 391–408
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20114

Additions- und Substitutionsreaktionen von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CHCPhS}}]$

Th. Fässler und G. Huttner *

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

(Eingegangen den 19. Mai 1989)

Abstract

The compound $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CHCPhS}}]$ (**1**) reacts with the organometallic fragments “ $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ”, “ $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ” ($n = 2, 3$) or “ CoC_5H_5 ”, under insertion of these fragments into the sulfur carbon bond of **1** to give $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CPhCHPt}(\text{PPh}_3)_2\text{S}}]$ (**3**) or the triple-decker compounds $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CHCPhFe}(\text{CO})_3\text{S}}]\text{Fe}(\text{CO})_2$ (**2**), and $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{HCCPh})(\text{S})$ (**5**), respectively. Reaction of **1** with two-electron donor ligands L yields the substitution products $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CHCPhS}}]$ (**6a**, **6b**) and $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{LCHCPhS}}]$ (**7a**, **7b**) (**6a**, **7a**: $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$, **6b**, **7b**: $\text{L} = \text{PPh}_3$). Dynamic ^1H and ^{31}P NMR spectroscopy of the compounds **6a** and **7a** documents a rapid exchange between the two iron centers.

The synthesis and properties of the compounds **3**, **5–7b** are described. The bonding in the structures of **3**, **6a**, **7a** and **7b** is best described in terms of the π -coordinated heterometallacycles.

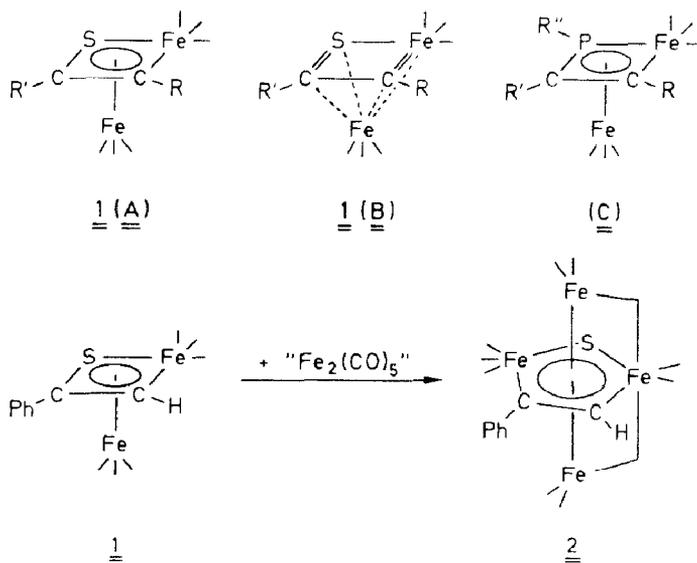
Zusammenfassung

Die Verbindung $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CHCPhS}}]$ (**1**) reagiert mit den Organometallfragmenten “ $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ ” bzw. “ $\text{Fe}(\text{CO})_n$ ” ($n = 2, 3$) oder “ CoC_5H_5 ” unter Einschubung dieser Fragmente in die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung von **1** zu $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CPhCHPt}(\text{PPh}_3)_2\text{S}}]$ (**3**) bzw. zu den “Tripeldeckerverbindungen” $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CHCPhFe}(\text{CO})_3\text{S}}]\text{Fe}(\text{CO})_2$ (**2**) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_5\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{HCCPh})(\text{S})$ (**5**). Umsetzung von **1** mit den Zweielektronendonoren L liefert die Substitutionsderivate $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CHCPhS}}]$ (**6a**, **6b**) und $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_2\text{LCHCPhS}}]$ (**7a**, **7b**) (**6a**, **7a**: $\text{L} = \text{P}(\text{OCH}_3)_3$; **6b**, **7b** $\text{L} = \text{PPh}_3$). Dynamische ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie der Verbindungen **6a** und **7a** belegen einen schnellen Austausch der beiden Eisenzentren.

Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen **3** und **5–7b** werden diskutiert. Die Strukturen der Moleküle **3**, **6a**, **7a** und **7b** legen die Beschreibung ihrer Bindungsverhältnisse im Modell π -koordinierter Heterometallacyclen nahe.

Einleitung

Verbindungen vom Typ **1** wurden erstmals von Schrauzer et al. [1] erhalten. Sie lassen sich als Thioketocarbenderivative im Sinne der Formel **B** [1] beschreiben. In einer anderen Betrachtungsweise (**A**) werden sie als facial an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordinierte Ferrathiacyclobutadiene aufgefasst [2,3a,9]. Diese zweite Betrachtungsweise wird durch Beobachtungen plausibel, welche für die analogen Ferraphosphacyclobutadienkomplexe (**C**) gemacht wurden [2–4]. Die formale Analogie von **1(A)** und **C** konnte durch Versuche bestätigt werden, bei denen **A** in ganz ähnlicher Weise wie **C** sich zum "Tripeldeckerkomplex" **2** aufstocken liess [3a].

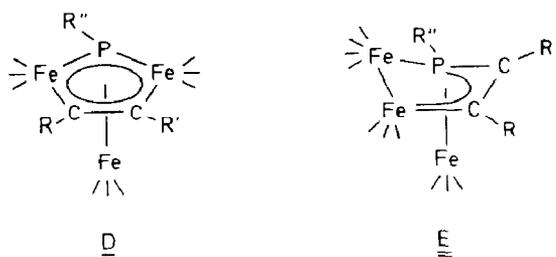


Da in der Chemie von **C** auf dem Weg seiner Umwandlung in ein zu **2** isoelektronisches Produkt eine Reihe bindungstheoretisch interessanter Zwischenstufen charakterisiert und isoliert werden konnten [2,3], sollte hier versucht werden, die dort gewonnenen Erfahrungen auf die Chemie von **1** zu übertragen.

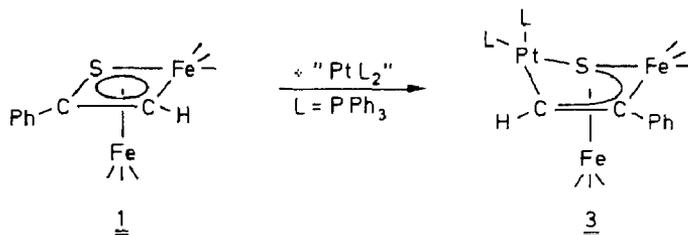
Ergebnisse

Addition metallorganischer Fragmente an 1; Synthese und Struktur von 3

Während bei der Umsetzung von **1** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bei thermischer Aktivierung stets **2** erhalten wird – d.h. keine zu **D** oder **E** [2,3,5] analogen Produkte, die sich von **1** durch Reaktion mit nur einem L_nM -Fragment ableiten würden – wurde versucht, Analoga zu **D** oder **E** durch photochemisch induzierte Umsetzung von **1** mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bei tieferen Temperaturen zu erhalten.

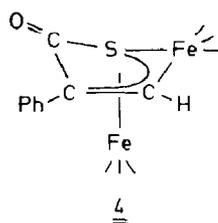


Auch bei dieser Reaktionsführung konnte stets nur **2** als Produkt charakterisiert werden. Einschlebung nur eines L_nM -Fragmentes in **1** gelang schliesslich mit L_3Pt ($L = PPh_3$) als L_2Pt -lieferndem Reagenz.



Der Komplex **3** besitzt den in Fig. 1 gezeigten Bau.

Die wichtigsten durch Strukturanalyse ermittelten Abstände und Winkel von **3** zeigt Tab. 1. Der Bau von **3** leitet sich formal durch Einschlebung eines L_2Pt -Bausteins in die C-S-Bindung eines zu **1** isomeren Ferrathiacyclobutadienkomplexes ab (Isomerie: Austausch der Positionen von CPh und CH). Das Platin ist quadratisch planar koordiniert; es kann daher als Pt^{II} aufgefasst werden. Bei dieser Betrachtungsweise entsprechen die Kontakte C(1)-Pt und S-Pt – in Übereinstimmung [12] mit den Bindungsabständen (Tab. 1) – jeweils Einfachbindungen. Damit wird die Analogie der Gerüststruktur von **3** mit dem CO-Insertionsprodukt von **1**, der Verbindung **4** [9] verständlich.



Die Rolle des zweibindigen L_2Pt -Restes in **3** wird in **4** von der zweibindigen CO-Brücke übernommen. **3** erweist sich somit als ein Struktur analoges zu **E** [5b]: in jedem Fall (**3**, **4**, **E**) ist das facial $Fe(CO)_3$ -koordinierte metallorganische Fragment, wie erwartet, ein ebenes 4π -System [2,3,5]. In **3** erscheint das L_2Pt -Fragment im Vergleich mit **E** als isolobales Äquivalent zu $Fe(CO)_4$ [8]. Diese isolobale Analogie ist eingehend begründet [8]. Entsprechend gut ist die Übereinstimmung der Gerüststrukturen von **3** und **E**: Die Winkel zwischen den zwei ebenen Teilen der insgesamt fünfgliedrigen Ringe sind nahezu gleich (**3**: 45° , **E**: 48° [5b]). Bei **4** ist der entsprechende Winkel mit 22° [9] deutlich kleiner. Dies erstaunt nicht, da CO zu $Fe(CO)_4$ bzw. L_2Pt zwar im weiteren Sinne isoelektronisch, jedoch sicher nicht

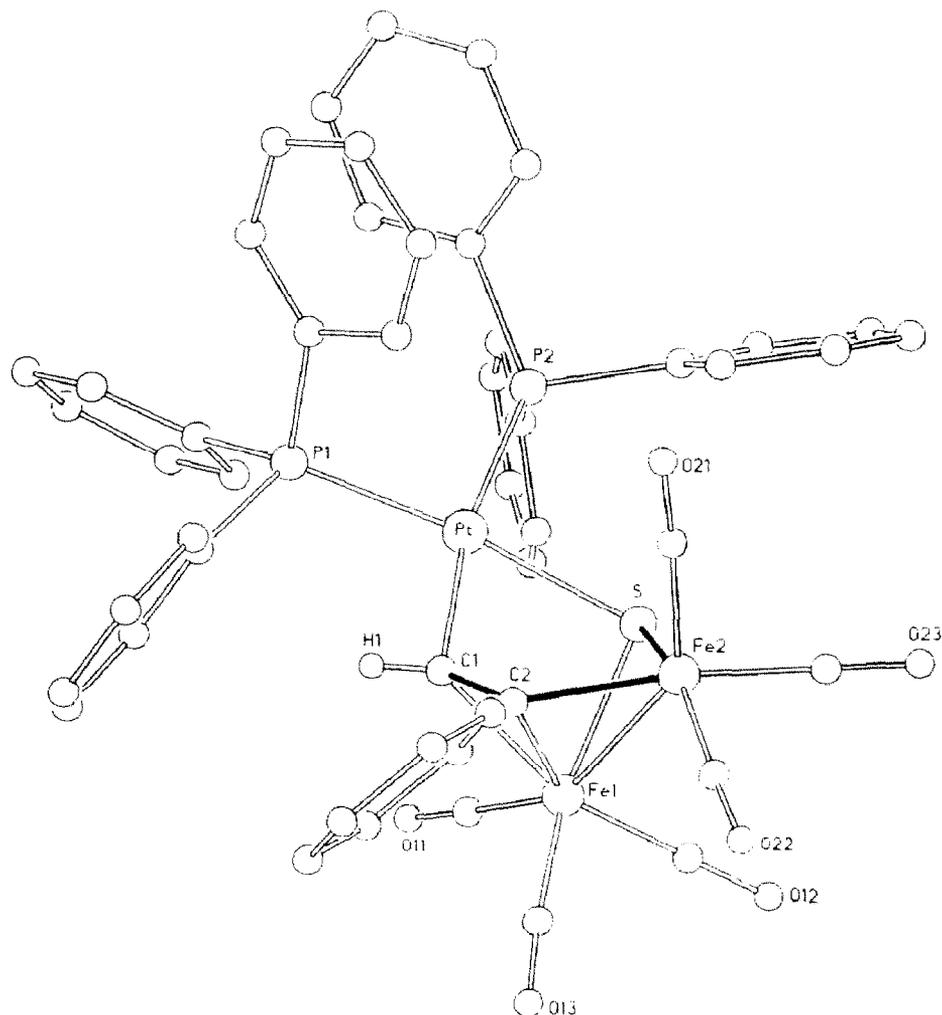


Fig. 1. Die Struktur von **3** [6*].

Tabelle 1

Abstände (pm) und Winkel (Grad) der Verbindung **3**^a

Fe(1)–Fe(2)	250.7(1)	P(1)–Pt–P(2)	97.6(0)
Fe(1)–S	227.5(1)	C(1)–Pt–S	77.4(1)
Fe(1)–C(1)	221.7(5)	Pt–C(1)–C(2)	125.0(4)
Fe(1)–C(2)	213.9(4)	C(1)–C(2)–Fe(2)	121.2(3)
Fe(2)–C(2)	198.2(5)	Pt–S–Fe(2)	104.8(1)
Fe(2)–S	227.9(1)	C(2)–Fe(2)–S	85.6(1)
S–Pt	231.7(1)	Fe(1)–S–Fe(2)	66.8(0)
Pt–C(1)	207.9(4)	C(1)–C(2)–C(3)	114.4(5)
C(1)–C(2)	132.1(6)	Fe(2)–C(2)–C(3)	124.1(3)
C(2)–C(3)	151.8(6)		
Pt–P(1)	227.4(1)		
Pt–P(2)	235.0(1)		
P–C _{Ph}	182.8 ^b		

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

^b Durchschnittswert.

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

isolobal ist; auch der im Vergleich zu $\text{Fe}(\text{CO})_4$ bzw. L_2Pt kleinere Raumanpruch könnte zu der für **4** [9] im Vergleich mit **3** und **E** beobachteten verschiedenen Abwinkelung beitragen.

NMR-Spektren von 3

^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **3** (Tab. 2) erweisen sich als temperaturabhängig. Im Temperaturbereich von 213 bis 333 K lässt sich dies als Folge der temperaturabhängigen Veränderung der Lage der ^{31}P -NMR-Resonanzen deuten: Sowohl bei Temperaturen unterhalb 298 K, als auch oberhalb dieser Temperatur haben die beiden chemisch verschiedenen Phosphorzentren unterschiedliche chemische Verschiebungen. Man beobachtet jeweils ein Dublett ($^2J(\text{PP}) = 35$ Hz). Bei 298 K haben beide Kerne zufällig die gleiche Verschiebung; bei dieser Temperatur beobachtet man daher ein $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Singulett. In allen Fällen beobachtet man Platinsatelliten mit $^1J(\text{PPT})$ ca. 1000 bzw. 1560 Hz (Tab. 2). Beide Phosphorsignale werden temperaturabhängig verschoben, die Temperaturabhängigkeit ist unterschiedlich stark, so dass das Signal, das bei 213 K bei tiefem Feld erscheint, bei hoher Temperatur als Hochfeldsignal beobachtet wird (Tab. 2). Bei 298 K (Lösungsmittel Toluol, Tab. 2) fallen die Signale zufällig zusammen. Für das ^1H -NMR-Signal der zum Platin α -ständigen CH-Gruppe beobachtet man bei tiefer Temperatur (Tab. 2) ein Doppeldublett wie es bei der Kopplung mit zwei chemisch verschiedenen Phosphorkernen beobachtet wird. Bei der Temperatur, bei der beide Phosphorsignale in eines zusammenfallen, entsteht für das ^1H -NMR-Signal des ringständigen Wasserstoffs ein Multiplett höherer Ordnung vom $\text{AA}'\text{X}$ -Type. Bei höheren Temperaturen, wenn im ^{31}P -NMR-Spektrum wieder getrennte Signale für die beiden chemisch verschiedenen Phosphorkerne zu beobachten sind, erhält man, wie im analogen Tieftemperaturfall, wieder ein Doppeldublett. Die bisher beschriebene Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren ist zwar durch das zufällige Zusammenfallen von zwei Phosphorresonanzen kompliziert, zeigt aber, dass **3** bis zu Temperaturen von 333 K auf der NMR-Zeitskala statisch ist. Erst bei Temperaturen oberhalb 333 K beginnt Koaleszenz – beobachtbar am ^1H -NMR-Signal der ringständigen CH-Gruppe – einzusetzen. Bei 373 K ist diese Koaleszenz noch nicht vollständig; da bei dieser Temperatur gleichzeitig Zersetzung eintritt, kann die Koaleszenztemperatur nicht bestimmt werden. Die für das Signalmuster der ringständigen CH-Gruppe bei Temperaturen oberhalb 333 K einsetzende Verbreiterung ist bei Absenkung der Temperatur vollständig rückgängig; sie ist also nicht auf Zersetzung von **3**, sondern auf ein dynamisches Phänomen zurückzuführen. Welcher Art die bei der Bildung von **3** angedeutete Gerüstumlagerung ist lässt sich hieraus nicht ableiten.

Darstellung und Eigenschaften von 5

Mit der Synthese von **3** aus **1** war die Ringerweiterung des facial $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -koordinierten 4π -Systems von **1** unter Bildung eines gewinkelten fünfgliedrigen Ringes gelungen, bei dem nur vier Zentren in die faciale $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Koordination einbezogen sind. Der Aufbau eines zu **D** analogen η^5 -koordinierten fünfgliedrigen Ringes aus **1** sollte mit L_nM -Fragmenten möglich sein, die zu $\text{Fe}(\text{CO})_3$ isolobal sind. Bei dem Versuch **1**, mit $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [10] als $\text{C}_5\text{H}_5\text{Co}$ -Quelle zu einem zu **D** analogen Produkt umzusetzen, wurde jedoch stets nur der "Tripeldeckerkomplex" **5** erhalten.

Tabelle 2
Spektroskopische Daten der Verbindungen 3 und 5-7

Verb.	$\nu(\text{CO})$ -Streckschwingungen	Temp. ^a	¹ H-NMR ^b	Temp. ^a	³¹ P{ ¹ H}-NMR ^b
3	2047s	298	4.89-5.03 (M, $J(\text{PH}) = 7 \text{ Hz}$, 1H)	298	26.32, Pt-Satelliten: 982 Hz, 1560 Hz. ^f
	1979m(br)	298	7.03-7.28 (M, 25H), 7.60-7.80 (M, 10H) ^f 4.55-4.67 (M, 1H), 6.61-6.64 (M, 2H) 6.88-6.92 (M, 3H), 7.26-7.52 (M, 30H) ^e		
		193	4.81 (DD, $J(\text{PH}) = 8 \text{ Hz}$ bzw. 16 Hz, 1H) 6.28 (M, 2H), 6.88 (M, 3H) 7.34-7.46 (M, 30H) ^e		
5	2031vw	298 ^g	5a: 3.79 (S, 1H), 5.40 (S, 5H)		
	1970s		6.09 (S, 5H), 6.79-7.23 (M, Br, 5H) ^e		
	1794w(br) ^c		5b: 5.32 (S, 5H), 6.39 (S, 5H) 6.79-7.23 (M, br, 5H), 8.86 (S, 1H) ^e		
6a	2057s	307	3.65 (D, $J(\text{PH}) = 12 \text{ Hz}$, 9H), 7.25-7.45 (M, 5H)	315	179.90 (S) ^e
	1994vs	217 ^h	7.64 (D, $J(\text{PH}) = 4 \text{ Hz}$, 1H) ^a		
	1979sh		6a': 3.53 (D, $J(\text{PH}) = 12 \text{ Hz}$, 9H), 7.25-7.45 (M, 5H)		
	1943w(br) ^c		6a'': 3.70 (D, $J(\text{PH}) = 7 \text{ Hz}$, 1H) ^e 7.69 (D, $J(\text{PH}) = 12 \text{ Hz}$, 9H), 7.25-7.45 (M, 5H) 7.94 (S, 1H) ^e		
	6a''': 3.73 (D, $J(\text{PH}) = 12 \text{ Hz}$, 9H), 7.25-7.45 (M, 5H) 7.79 (S, $J(\text{PH}) = 17 \text{ Hz}$, 1H) ^e				
				240 ^h	6a': 181.49 (S) ^e 6a'': 186.14 (S) ^e 6a''': 179.56 (S) ^e

					Temp. ^d	
6b	2046vs	1992vs	294	6.95–7.69 (M) ^e	300	69.39 (S) ^e
	1978s	1933w ^d			260 ⁱ	6b' : 72.36 (S) ^e 6b'' : 62.79 (S) ^e
7a	2011s	1666vs	310	3.52 (D, J(PH) = 12 Hz, 18H), 7.15–7.41 (M, 6H) ^e	307	185.28 (S, br) ^e
	1948m	1924w ^c	197	3.40 (D, J(PH) = 12 Hz, 9H), 3.64 (D, J(PH) = 12 Hz, 9H) ^e , 7.23–7.44 (M, 6H) ^e	237	187.58 (D, J(PP') = 10 Hz) 187.88 (D, J(PP') = 10 Hz) ^e
7b	1997s(br)	1551m(br)	292	6.41–6.4 (M, 2H), 6.77–6.93 (M, 3H) ^e	217	188.25 (D, J(PP') = 10 Hz) 188.78 (S, br) ^e
	1935m(br) ^d			7.28–7.35 (M, 31H) ^e	298	64.35 (S) ^e
					243	64.58 (S, br) 72.39 (S, br) ^e

^a in K. ^b In ppm. ^c In n-Pentan. ^d In Toluol. ^e In Aceton-*d*₆. ^f In Toluol-*d*₈. ^g Integralverhältnis **5a**/**5b** = 2/1. ^h Integralverhältnis **6a**/**6a''**/**6a'''** = 18/3/1. ⁱ Integralverhältnis **6b'**/**6b''** = 3/1.

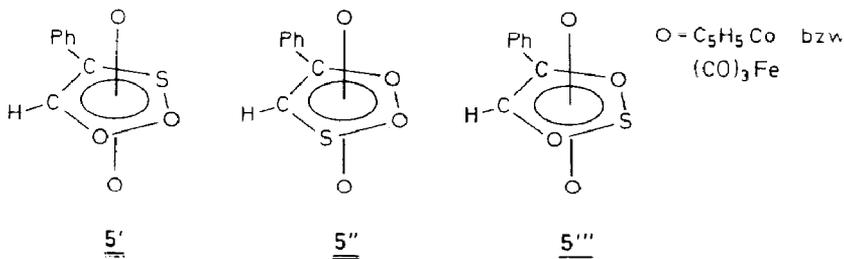


Fig. 2. Mögliche Strukturisomere von **5**. Zwei Metallzentren sind zusätzlich durch eine CO-Gruppe überbrückt.

Die Bestimmung der Identität von **5**, das in Lösung olivgrün und als mikrokristallines Pulver schwarz ist, mit den in Fig. 3 gezeigten Gerüststrukturen baut auf den Ergebnissen mikroanalytischer und spektroskopischer Daten auf. **5** hat demnach die für **2** verifizierte [3a] und aus der Chemie RP-verbrückter Cluster [3a] bekannte Gerüststruktur (Fig. 2). Die genaue Struktur von **5** konnte nicht bestimmt werden, da sich keine Einkristalle erhalten liessen. Bei Verbindungen seines Typs sind zwei äquatoriale und zwei axiale Positionen mit Metallzentren zu besetzen. Mit den in Fig. 3 angegebenen, im Prinzip möglichen Metallpositionen sind für **5** zwölf Isomere denkbar. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Produkts **5** (Tab. 2) zeigen, dass nur zwei Isomere tatsächlich isoliert werden. Im Bereich der C₅H₅-¹H-NMR-Absorptionen findet man für das Gemisch vier Signale im Intensitätsverhältnis 2/2/1/1. Für die äquatoriale vinylische CH-Gruppe beobachtet man ein Signal bei 3.79 ppm, das doppelt so intensiv ist wie das andere, einer Vinylgruppe zuzuordnende Signal bei 8.86 ppm [11*].

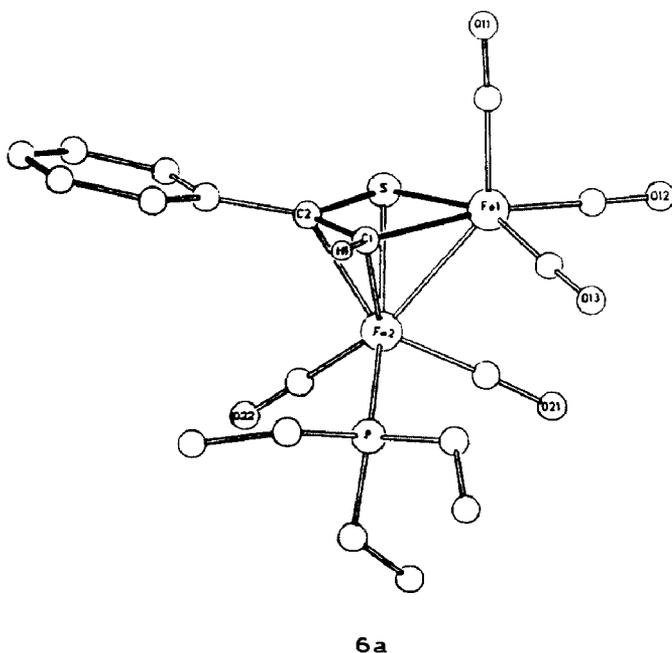


Fig. 3. Struktur der Verbindungen **6a**, **7a** und **7b** [6*].

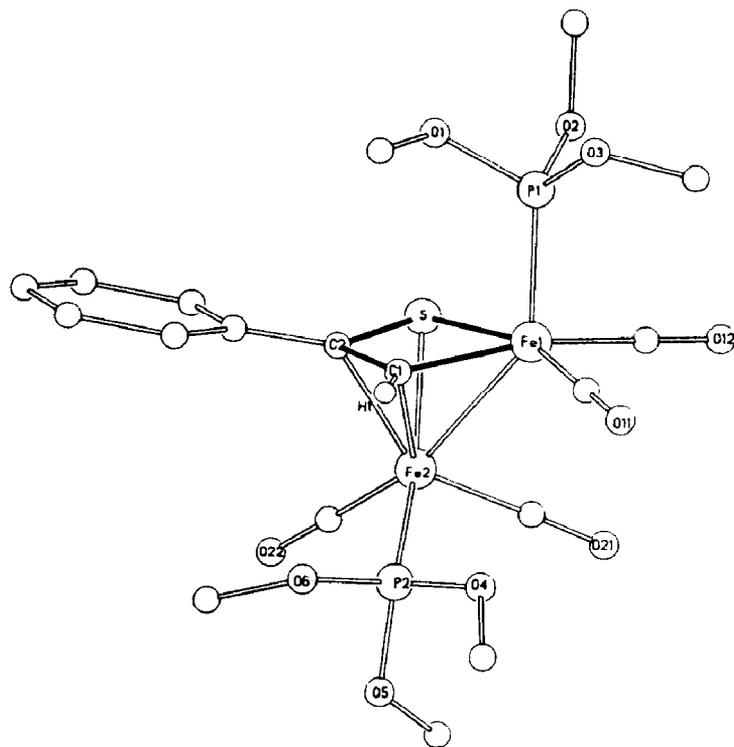
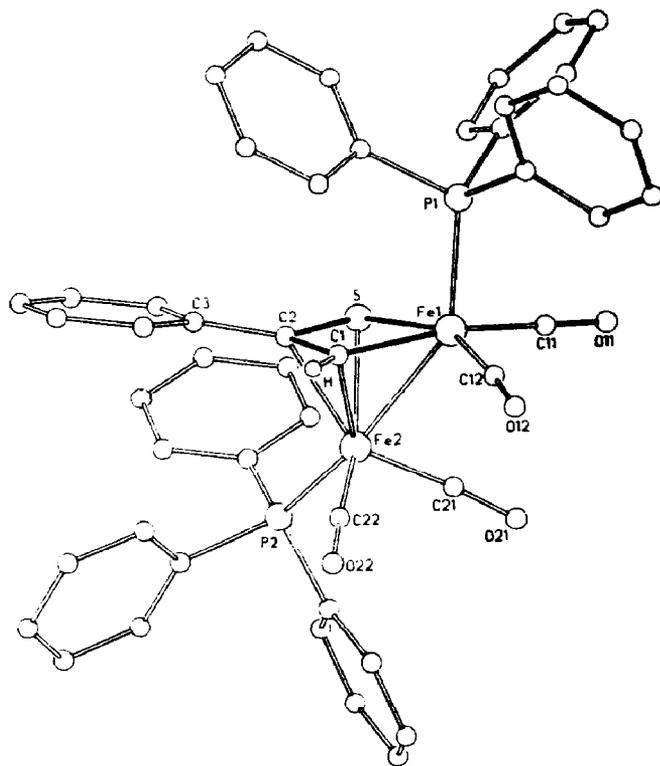
7a7b

Fig. 3 (continued).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) des Isomerengemisches **5** beobachtet man im Bereich der C_5H_5 -Resonanzen drei Signale im Verhältnis 3/2/1 (80.39, 87.97, 86.61 ppm, $^1J(\text{CH}) = 181.1$ Hz), die der Isomerenverteilung **5a**/**5b** = 2/1 entsprechen, wenn von den eigentlich erwarteten vier Signalen zwei (bei 80.39 ppm) zufällig zusammenfallen. Für die ringständige CH-Gruppe des überwiegend vorhandenen Isomeren **5a** findet man die ^{13}C -Resonanzen bei 109.43 ppm ($^1J(\text{CH}) = 163.5$ Hz). Die entsprechende Resonanz des zweiten Isomeren **5b** liegt bei 83.14 ppm (Die ^1H -Kopplungskonstanten konnten hier nicht bestimmt werden, da beim ^1H -gekoppelten Spektrum die Signale der CH-Gruppe von **5b** unter den Signalen der C_5H_5 -Resonanzen liegen). Für CPh wird insgesamt nur eine schwache Resonanz bei 68.18 ppm beobachtet; die Resonanzen der Kohlenstoffkerne des Phenylrings liegen zwischen 126.58 ppm und 131.48 ppm.

Das IR-Spektrum des Isomerengemisches **5** zeigt mit einer Bande bei 1794 cm^{-1} das Vorliegen einer Brückencarbonylgruppe an, wie sie auch in **2** und in dessen isoelektronischen Analogon mit RP an Stelle von S gefunden wird [3a]. Im EI-Massenspektrum des Isomerengemisches beobachtet man ein Signal für $M^+ - \text{CO}$ und die durch Decarbonylierung entstehenden Fragmente (siehe Exp. Teil).

Substitutionsreaktionen an **1**; Synthese und Struktur von **6** und **7**

Wenn die Bildung von **3** aus **1** als Insertion von L_2Pt verstanden werden soll, so ist es notwendig anzunehmen, dass **1** unter Vertauschung der Abfolge der Ringbausteine CPh und CH isomerisiert, so dass dann die L_2Pt -Einheit in die Bindung zwischen S und CH eingeschoben wird. Ein direkter Hinweis auf eine solche Isomerisierung von **1** konnte jedoch nicht gefunden werden (Eine Isomerisierung des Produkts der direkten Insertion von L_2Pt in **1** ist allerdings nicht auszuschließen (s.o.)). Andererseits ist für die zu **1** isoelektronischen, phosphorhaltigen Komplexe (RP an Stelle von S) das Vorliegen von zwei isomeren Formen [3a] und auch deren Umwandlung ineinander [13] dokumentiert. Dass **1** ein fluktuierendes System darstellt, geht aus Untersuchungen von Huffman et al. hervor: Durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass die beiden $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten in $\text{Fe}(\text{CO})_3[\text{Fe}(\text{CO})_3 \equiv \text{CPh} \equiv \text{CPh} \equiv \text{S}]$ rasch gegeneinander ausgetauscht werden [14]. Ein Austausch zwischen CPh-Positionen der Ph_2C_2 -Einheit konnte dabei nicht festgestellt werden [14]. Da andererseits die Reaktivität von **1**, z.B. $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{3}$, eine Isomerisierung durch formale Rotation der CHCPh -Einheit von **1** plausibel erscheinen lässt, sollte das dynamische Verhalten von **1** NMR-spektroskopisch überprüft werden. Zum Zweck einer eingehenden Analyse der dynamischen Phänomene wurden einige Substitutionsderivate von **1** [1b,14] synthetisiert.

Lösungen von **1** (in Toluol) setzen sich bei 100°C mit $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$ oder PPh_3 zu einem Gemisch der Substitutionsderivate **6a**, **6b**, **7a** und **7b** um.

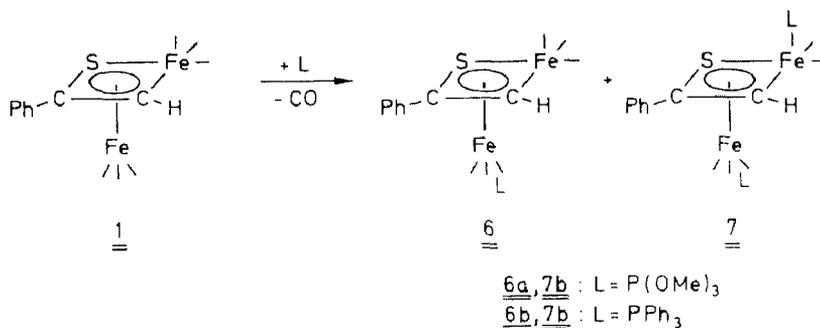


Tabelle 3

Abstände (pm) und Winkel (Grad) ^a der Verbindungen **6a**, **7a**, **7b**

	6a	7a	7b
Fe(1)–Fe(2)	252.4(1)	254.0(1)	252.9(3)
Fe(1)–S	227.9(1)	229.1(1)	228.9(3)
Fe(1)–C(1)	195.0(4)	193.5(4)	194.2(9)
Fe(2)–S	224.6(1)	225.3(1)	225.8(3)
Fe(2)–C(1)	205.8(4)	208.4(4)	208.7(9)
Fe(2)–C(2)	209.8(4)	209.0(3)	211.9(7)
S–C(2)	176.7(4)	177.0(4)	175.5(7)
C(1)–C(2)	138.0(5)	139.2(5)	140(1)
C(2)–C(3)	149.2(5)	148.0(5)	149(1)
C(1)–H(1) ^b	98	84	80
Fe(2)–P(2)	213.6(1) ^c	213.8(1)	224.7(3)
Fe(1)–P(1)	–	214.7(1)	221.4(3)
Fe–C _{CO}	176.2–181.0	175.1–177.7	173.3–178.3
S–Fe(1)–C(1)	71.1(1)	71.2(1)	70.9(3)
C(2)–S–Fe(1)	80.8(1)	80.8(1)	81.1(3)
S–C(2)–C(1)	102.9(3)	102.4(3)	102.7(6)
C(2)–C(1)–Fe(1)	104.3(3)	105.1(3)	104.6(5)
C(3)–C(2)–C(1)	133.5(3)	133.4(4)	132.6(7)
C(2)–C(1)–H(1) ^b	121	120	117
S–C(2)–C(3)	123.1(3)	123.6(3)	124.1(6)
C(1)–Fe(1)–P(1)	– ^d	99.1(1)	98.9(3)
S–Fe(1)–P(1)	– ^e	92.8(0)	98.9(1)

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.^b Das Wasserstoffatom wurde mit Fourier-Methoden lokalisiert, seine Parameter wurden nicht verfeinert.^c Fe(2)–P. ^d C(1)–Fe(1)–C(11) 94.0(2)°. ^e S–Fe(1)–C(11) 99.0(1)°.

Das Mengenverhältnis **6**/**7** lässt sich durch die Stöchiometrie beeinflussen (vgl. Exp. Teil), die Produkte **6** und **7** können chromatographisch getrennt werden. Die Festkörperstruktur von **6a** (Fig. 3, Tab. 3 [6*]) entspricht im Wesentlichen der, die für das PPh₃-Derivat der an C(1) (Fig. 3) phenylsubstituierten Verbindung bekannt ist [14].

Der TMP-Ligand von **6a** ist an das axiale Eisen gebunden. Für die Substitutionsderivative **7a** und **7b** (Fig. 3, Tab. 3 [6*]) wird jeweils Einfachsubstitution an jedem der beiden Eisenzentren beobachtet. Die facial gebundenen LFe(CO)₂-Gruppen nehmen in den Verbindungen **7a**, **7b** verschiedene Rotationsstellungen ein. Da die Rotation facial koordinierter Fe(CO)₃-Gruppen vom Typ von **1** sehr leicht erfolgt [14,16], ist die unterschiedliche Rotationsstellung der LFe(CO)₂-Einheiten in **7a** und **7b** (Fe(2), Fig. 3) auf die unterschiedlichen sterischen Anforderungen der Liganden L zurückzuführen. Am ringständigen Eisen (Fe(1), Fig. 3) befindet sich der Substituent L jeweils in axialer Stellung; die beiden an dieses Eisen gebundenen Carbonylgruppen nehmen, bezogen auf die Ringebene, äquatoriale Stellung ein.

Dynamik von **6a** und **7a**

Die für **6a** gefundene Festkörperstruktur beschreibt nur eines der in Lösung bei tiefer Temperatur vorhandenen Isomeren: Fig. 4 zeigt die Temperaturabhängigkeit des ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrums von **6a**. Bei tiefer Temperatur beobachtet man im

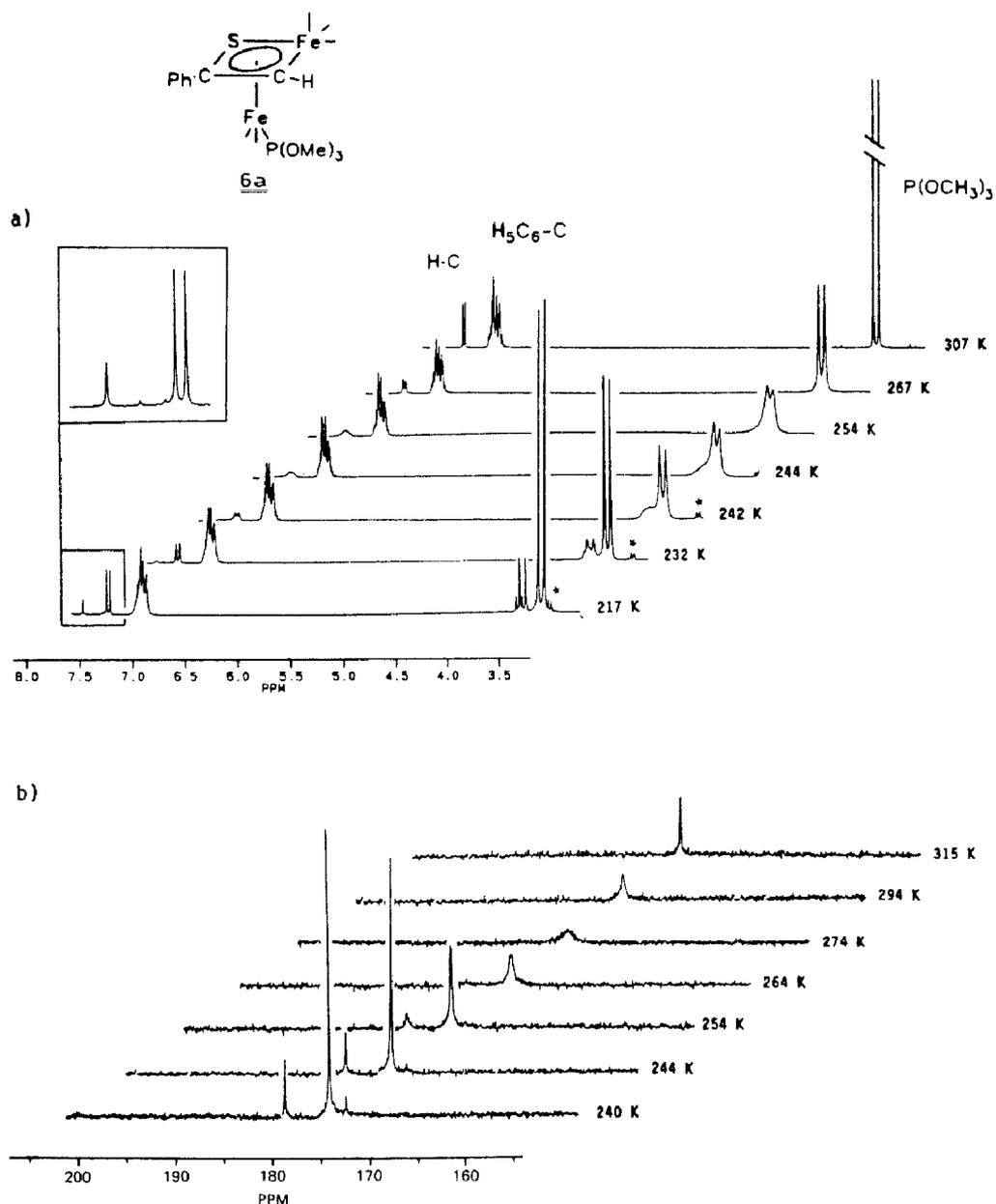


Fig. 4. Temperaturabhängige (a) $^1\text{H-NMR}$. (b) $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{CHCPhS})$ (**6a**) in Aceton- d_6 (★ Verunreinigung).

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum drei verschiedene Dubletts für die CH_3 -Gruppen des $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Liganden, entsprechend beobachtet man drei Signalgruppen für den ringständigen Wasserstoff (Fig. 4, Tab. 2), von denen zwei durch Phosphorkopplung als Dublett auftreten, während das dritte keine Phosphorkopplung zeigt. Auch im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum findet man bei tiefer Temperatur drei Signale, die aufgrund der Intensitätsverteilung den im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachteten Signalen der verschiedenen Isomeren zugeordnet werden können. Bei Temperaturerhöhung findet man jeweils Koaleszenz der den einzelnen Isomeren zugeordneten Signalgruppen

(Fig. 4); bei etwa 310 K sind die Austauschprozesse rasch genug um zu jeweils scharfen, statistisch gemittelten Signalen zu führen (Fig. 4). Die Spektren belegen den Austausch von $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ über drei Positionen. Da der rasche Austausch zwischen dem facial koordinierten Eisen und dem ringständig koordinierten Eisen für Verbindungen des Typs **1** belegt ist [14,17], lassen sich diese Positionen wie folgt interpretieren: Position 1: facial koordiniertes $\text{LFe}(\text{CO})_2$; Position 2: axiale Substitution am ringständigen $\text{LFe}(\text{CO})_2$; Position 3: äquatoriale Substitution am ringständigen $\text{LFe}(\text{CO})_2$. Die Zuordnung dieser Isomeren zu den spektroskopischen Daten ist nicht mit Sicherheit möglich. Der Vergleich mit dem Derivat $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(^i\text{BuP}(\text{OCH}_3)_2)(\text{CHCPhS})$ [15], für das wegen der Sperrigkeit des

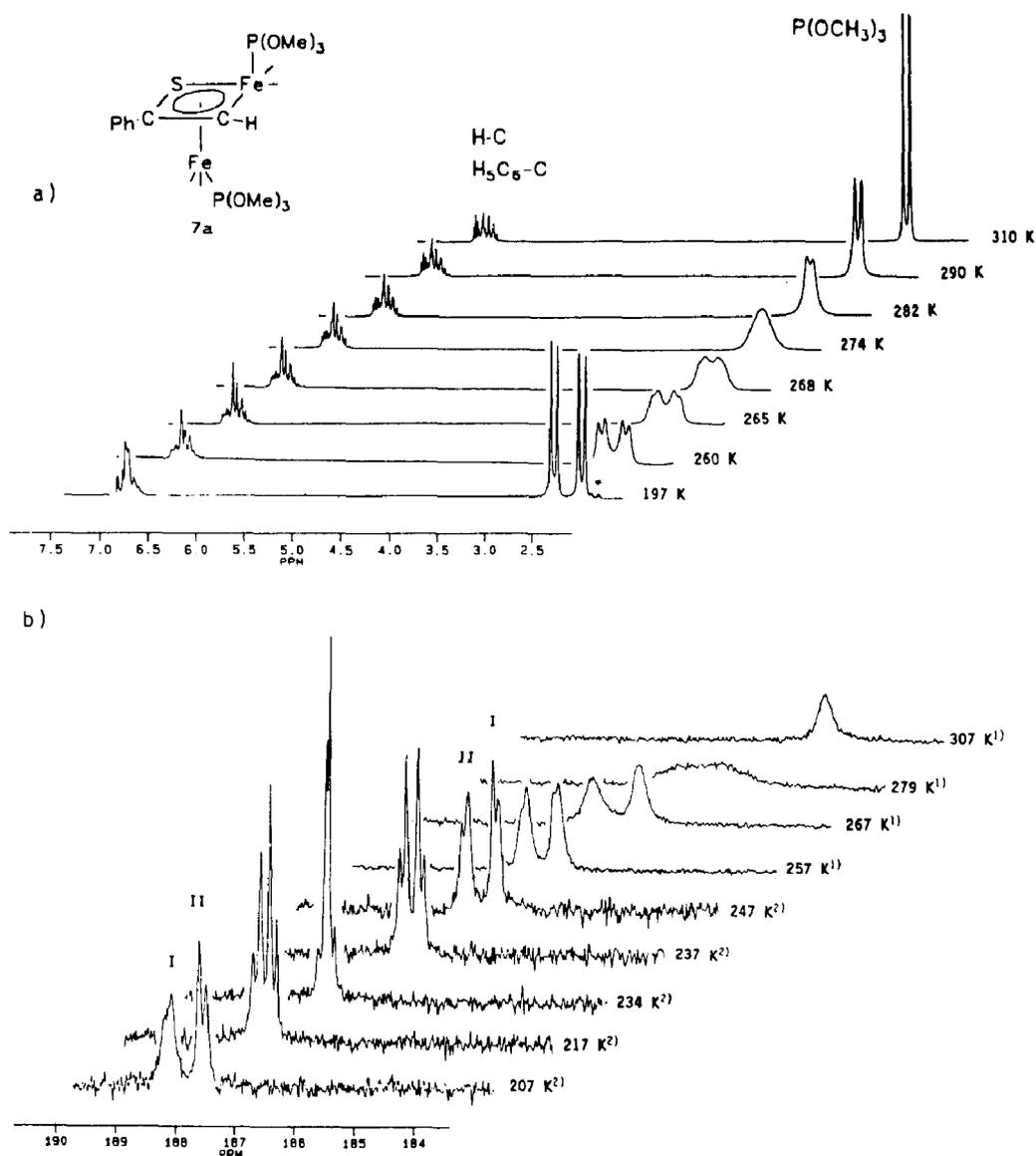


Fig. 5. Temperaturabhängige (a) $^1\text{H-NMR}$. (b) $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren der Verbindung $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_2(\text{CHCPhS})$ (**7a**) in $\text{Aceton-}d_6$, ¹⁾ 1000 scans, ²⁾ 300 scans.

$^1\text{BuP}(\text{OCH}_3)_2$ -Liganden nur ein Isomeres ($^1\text{BuP}(\text{OCH}_3)_2$ axial am ringständigen Eisen gebunden) beobachtet wird, macht es jedoch wahrscheinlich, dass dasjenige Isomer, für das keine Phosphorkopplung zum ringständigen Wasserstoff beobachtet wird, den $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ -Liganden in axialer Stellung trägt.

Für das zweifach phosphorsubstituierte **7a** beobachtet man NMR-spektroskopisch ein ganz ähnliches dynamisches Verhalten (Fig. 5, Tab. 2). In ^1H -NMR-Spektrum lässt sich bei **7a** das Signal für den ringständigen Wasserstoff nicht beobachten, da es unter den Signalen der Phenylgruppe verdeckt liegt. Für die OCH_3 -Gruppen der beiden Phosphitliganden beobachtet man bei Raumtemperatur nur ein scharfes Dublett; nach Verbreiterung und Koaleszenz (Fig. 5, Tab. 2) findet man bei 197 K zwei Dubletts gleicher Intensität. Damit ist nachgewiesen, dass **7a** bei tiefer Temperatur nur in einer isomeren Form – vermutlich der, die dem Ergebnis der Strukturanalyse entspricht (Fig. 3) – vorliegt und dass **7a** mit $\Delta G^\ddagger = 56$ kJ/mol [18*] tautomerisiert. Zur gleichen Aussage führt die Analyse der Temperaturabhängigkeit der ^{31}P -NMR-Spektrums von **7a** (Fig. 5). Zusätzlich zur Koaleszenz bei ca. 280 K und deren Einfrieren bei ca. 240 K beobachtet man eine unterschiedlich starke Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der beiden Phosphorsignale, die dazu führt, dass sich bei weiterem Abkühlen die Signale kreuzen (Fig. 5). Bei 207 K (Fig. 5) beobachtet man schliesslich für das Tieffeldsignal eine erneute Linienverbreiterung; es liegt nahe diese Verbreiterung als Anzeichen für die beginnende Behinderung einer "freien" Rotation der facial koordinierten $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)_3$ -Gruppe zu deuten.

Experimenteller Teil

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. Die zur Synthese verwendeten Reagenzien sind im Handel erhältlich, Verbindung **1** wurde nach Lit. Zit. [3a,9] dargestellt. Die photochemischen Reaktionen wurden in einer wassergekühlten Duran-50-Glasapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150 der Fa. Hanau) bei 12°C bzw. in einer Quarzglasapparatur mit einer Quecksilberhochdrucklampe Typ DEMA HPK 125 bei -25°C durchgeführt. IR-Spektren: Perkin Elmer 983 G; CaF_2 -Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 312, SS 20 Datensystem, Direkteinlasssystem Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C . NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ^1H : TMS intern; ^{31}P : $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\delta = 139$ ppm; ^{13}C : CDCl_3 , $\delta = 77$ ppm). Zur Temperierung wurde für das Gerät Bruker AC 200 eine Temperatureinheit des Typs B-VT 1000 verwendet. CHN-Analysen: Analysator CHN-O-Rapid der Firma Heraeus.

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

Analytischen Daten zu **3**, **5**, **6a**, **6b**, **7a** und **7b** siehe Tab. 5.

*Bestrahlung von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CH}\equiv\text{CPh}\equiv\text{S}}]$ (**1**) und $\text{Fe}(\text{CO})_5$*

700 mg (1.7 mmol) **1** werden in 400 ml CH_2Cl_2 gelöst und in eine UV-Bestrahlungsapparatur (Quarzglas, Quecksilberhochdrucklampe Type DEMA HPK 125)

überführt und auf -25°C gekühlt (Kühlmittel Isopropanol). Nach der Zugabe von 3 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wird insgesamt 8 h bestrahlt. Die kalte Reaktionslösung wird ohne zu heizen vom Lösungsmittel befreit, der verbleibende Rückstand in der minimalen Menge n-Pentan aufgenommen, auf eine Kieselgelsäule (50×1.5 cm, -30°C) gegeben und chromatographiert. Mit n-Pentan eluiert man eine orangefarbene Zone, welche 460 mg unumgesetztes **1** enthält; nach einer weiteren bisher nicht identifizierten roten Zone, eluiert man schliesslich mit n-Pentan/Toluol (5/1) das gewünschte Produkt **2**. Ausbeute 150 mg (40% bezogen auf umgesetztes **1**). Charakterisierung durch IR- und ^1H -NMR-Spektrenvergleich mit authentischem **2** [3a].

*Darstellung von $\text{Fe}(\text{CO})_3[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3\text{CPh}\text{---}\text{CH}\text{---}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{S}}]$ (**3**)*

250 mg (0.6 mmol) **1** und 600 mg (0.8 mmol) $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ [19] werden in 50 ml Toluol gelöst und auf 80°C erhitzt. Nach 16 h Rühren wird zur Vervollständigung der Reaktion nach Zugabe weiterer 300 mg $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ nochmals 8 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand in n-Pentan/Toluol (5/1) aufgenommen und auf eine Kieselgelsäule (30×1.5 cm, -30°C) gegeben. Nach wenig unumgesetztem **1** eluiert man mit n-Pentan/Toluol (5/1) eine rote Zone die 90 mg (23% bezogen auf **1**) $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{---}[\overline{\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)\text{---}\text{CH}\text{---}\text{CPh}\text{---}\text{S}}]$ (**6b**) enthält. Mit n-Pentan/Toluol (1/1) erhält man schliesslich die rote Produktzone. Umkristallisation aus n-Pentan/Toluol (1/1) liefert 230 mg (31% bezogen auf **1**) der Verbindung **3** als rote würfelförmige Kristalle, die noch ein Moläquivalent Toluol eingeschlossen haben.

Massenspektrum von **3** ($M_1^+ = \text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{PPh}_3)(\text{HCCPh})(\text{S})$): M_1^+ 648 (1); $M_1^+ - \text{CO}$ 620 (1); $M_1^+ - 2\text{CO}$ 592 (1); $M_1^+ - 3\text{CO}$ 564 (2); $M_1^+ - 5\text{CO}$ 508 (7); $\text{Fe}_2\text{SPPh}_3^+$ 406 (9); $M_1^+ - \text{PPh}_3\text{S}$ 386 (2); $M_1^+ - \text{CO} - \text{PPh}_3$ 358 (1); $M_1^+ - 3\text{CO} - \text{PPh}_3$ 302 (1); $\text{PPh}_3^+ + 262$ (100); $\text{PPh}_3^+ - \text{Ph} - 2\text{H}$ 183 (100); PPh^+ 108 (75).

*Darstellung von $\text{Co}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{HCCPh})(\text{S})$ (**5**)*

840 mg (2.0 mmol) **1** werden in 60 ml n-Pentan gelöst und auf -30°C gekühlt. Die Lösung wird zu 380 mg $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ [10] gegeben, die in einem Schlenkgefäss mit Kühlmantel, 0°C , vorgelegt sind. Bei 0°C wird zunächst 6 h gerührt, anschliessend das Lösungsmittel abgezogen und in 5 Portionen à 50 ml n-Pentan/ CH_2Cl_2 (10/1) aufgenommen und bei -30°C über Kieselgel chromatographiert (Säule: 50×3 cm). Nach mehreren kleinen roten Zonen eluiert man mit reinem CH_2Cl_2 eine olivgrüne Zone, die 150 mg (12% bezogen auf **1**) **5** enthält. **5** wird als schwarzes Pulver erhalten.

Massenspektrum von **5**: $M^+ - \text{CO}$ 606 (0.3); $M^+ - 3\text{CO}$ 550 (0.4); $M^+ - 4\text{CO}$ 522 (0.3); $M^+ - 5\text{CO}$ 494 (2); $M^+ - 4\text{CO} - \text{Fe}$ 466 (0.6); $M^+ - 3\text{CO} - \text{C}_5\text{H}_5 - \text{SH}$ 452 (1.8); $M^+ - 5\text{CO} - \text{Fe}$ 438 (2.6); $M^+ - 4\text{CO} - \text{Co} - \text{C}_5\text{H}_5$ 398 (2.0); $M^+ - 5\text{CO} - 2\text{Fe}$ 382 (1.6); $M^+ - 5\text{CO} - \text{Co} - \text{C}_5\text{H}_5$ 370 (2.8); $M^+ - \text{CO} - 2\text{Co} - 2\text{C}_5\text{H}_5$ 358 (1.6); $\text{FeCoS}(\text{CO})(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{HCCPh})^+$ 342 (4.8); $\text{FeCoSCp}(\text{HCCPh})^+$ 314 (18.0); $\text{Fe}_2\text{S}(\text{HCCPh})^+$ 246 (9.8); $\text{FeCoS}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ 212 (17.1); $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ 189 (14.7); $\text{FeCo}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ 180 (14.2); $\text{Co}(\text{CO})(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ 152 (21.3); Fe_2S^+ 144 (8.6); $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)^+$ 124 (100.0); HCCPh^+ 102 (14.5); $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{SH}^+$ 98 (64.0); $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{S}^+$ 97 (39); Co^+ 59 (40.8); Fe^+ 56 (19.4).

Tabelle 4

Reaktionsbedingungen

Ligand L	Molverhältnis I/L	Bedingungen	Ausbeute in %	
			6	7
P(OMe) ₃	1/5	100 °C/5 h	–	94
	1/0.75	100 °C/6 d	13	62
	1/1	hν/1 h	26	72
	1/5	hν/30 min	Zersetzung	
PPh ₃	1/3	100 °C/42 h	5	70
	1/1	hν/1.5 h	75	15

Darstellung der Substitutionsprodukte $Fe_2(CO)_5(PR_3)(HCCPh)(S)$ (**6**) und $Fe_2(CO)_4(PR_3)_2(HCCPh)(S)$ (**7**) (**6a**, **7a**: R = OMe; **6b**, **7b**: R = Ph)

(a) Thermisch induzierte Substitution

Bei einem typischen Ansatz wird eine Lösung von **1** (300 mg **1** in 20–40 ml Toluol) zusammen mit PR₃ in einem Schlenkgefäß gerührt (Reaktionsbedingungen siehe Tab. 4). Nach einer Farbänderung der ursprünglich orangefarbenen Lösung nach tiefrot (zusätzliche Kontrolle durch IR-Spektren) wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in n-Pentan/Toluol (2/1) aufgenommen und auf eine Kieselgelsäule (50 × 2 cm, –30 °C) gegeben. Mit n-Pentan/Toluol (1/1) eluiert man das Monosubstitutionsprodukt **6a**, R = OMe (bzw. n-Pentan/Toluol (5/2) **6b**, R = Ph) und mit Toluol/Et₂O (10/1) das Disubstitutionsprodukt **7a**, R = OMe (bzw. n-Pentan/Toluol (1/1) **7b**, R = Ph). Zur weiteren Reinigung wird aus n-Pentan/Toluol-Lösungen umkristallisiert.

(b) Photochemisch induzierte Substitution

150 mg (0.4 mmol) **1** werden mit der entsprechenden Menge PR₃ (vgl. Tab. 4) in 200 ml THF gelöst und bei –20 °C in einer Duran-Glasapparatur bestrahlt

Tabelle 5

Charakterisierung der neu synthetisierten Verbindungen

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analyse gef. (ber.)		Smp. (°C) ^a
			C	H	
3 ·C ₇ H ₈ ^b	C ₅₇ H ₄₄ Fe ₂ O ₆ P ₂ PtS	1225.77	56.00 (55.85)	3.53 (3.62)	184
5	C ₂₃ H ₁₆ Co ₂ Fe ₂ O ₅ S	634.00	43.02 (43.57)	3.76 (2.54)	60–66
6a	C ₁₆ H ₁₅ Fe ₂ O ₈ PS	510.02	37.62 (37.68)	3.07 (2.97)	64
6b	C ₃₁ H ₂₁ Fe ₂ O ₅ PS	648.24	56.68 (57.44)	3.49 (3.27)	140
7a	C ₁₈ H ₂₄ Fe ₂ O ₁₀ P ₂ S	606.09	36.01 (35.67)	4.13 (3.99)	113
7b	C ₄₈ H ₃₆ Fe ₂ O ₄ P ₂ S	882.52	64.81 (65.33)	4.18 (4.11)	214

^a Unkorrigiert. ^b Enthält ein Mol Toluol.

(Kühlmittel Isopropanol). Während der Bestrahlungszeit wird ein leichter N_2 -Strom (ca. 30 Blasen/Min) durch die Lösung geleitet. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (a).

Massenspektrum von 6a: M^+ 510 (3); $M^+ - nCO$ ($n = 1-5$) 482 (10), 454 (36), 426 (39), 398 (9), 370 (100); $Fe_2(HCCPh)(TMP)^+$ 338 (17); $Fe_2S(TMP)^+$ 268 (56); $Fe_2S(HCCPh)^+$ 246 (29); Fe_2S^+ 144 (17); TMP^+ 124 (23); $PO(OMe)_2^+$ 109 (25); $HCCPh^+$ 102 (98); $P(OMe)_2^+$ 93 (69).

Massenspektrum von 6b: M^+ 648 (1); $M^+ - 1CO$ 620 (5); $M^+ - 3CO$ 564 (35); $M^+ - 5CO$ 508 (70); $Fe_2S(PPh_3)^+$ 406 (100); $M^+ - PPh_3$ 386 (21); $M^+ - PPh_3 - nCO$ ($n = 1-4$) 358 (22), 330 (3), 302 (11), 274 (27); PPh_3^+ 262 (76); $Fe_2(S)(PPh)^+$ 252 (79); $Fe_2S(HCCPh)^+$ 246 (82); $Fe_2(S)(PPh_3)^{2+}$ 203 (15); $(PPh_2 - 2H)^+$ 183 (55); Fe_2S^+ 144 (46); $HCCPh^+$ 102 (45); Fe^+ 56 (10).

Massenspektrum von 7a: M^+ 606 (7); $M^+ - CO$ 578 (3); $M^+ - 2CO$ 550 (50); $M^+ - 4CO$ 494 (100); $M^+ - 2CO - HCCPh$ 448 (12); $M^+ - 3CO - HCCPh$ 420 (9); $Fe_2(TMP)_2^+$ 392 (70); $Fe_2(S)(P)(TMP)^+$ 299 (26); $Fe_2S(TMP)^+$ 268 (38); $Fe_2(S)(P)^+$ 175 (15); Fe_2S^+ 144 (17).

Dank

Wir danken der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Für die Hilfe bei der Aufnahme der NMR-Spektren danken wir Herrn Dr. Braunwarth, Herrn Dr. Lang und Herrn Dr. Schilling. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Frau Neubauer. Für die Durchführung der Elementaranalysen sind wir Frau Weiss, Frau Rumpf, Frau Schuhmann und Herrn Müller zu Dank verpflichtet. Frau M. Scholz sind wir für die Hilfe beim Anfertigen der Zeichnungen dankbar.

Literatur

- (a) G.N. Schrauzer, H.N. Rabinowitz, J. Frank und I. Paul, *J. Am. Chem. Soc.*, 92 (1970) 212; (b) G.N. Schrauzer und H. Kisch, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 2501.
- G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 743.
- (a) K. Knoll, Th. Fässler und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 255; (b) K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1099; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1119; K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 175.
- H. Lang, L. Zsolnai und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 4426.
- (a) K. Knoll, O. Orama und G. Huttner, *Angew. Chem.*, 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 976; K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C57; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 379; (b) K. Knoll, G. Huttner, Th. Fässler und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 255.
- 3:** $C_{50}H_{36}Fe_2O_6P_2Pt \cdot$ Toluol, Molmasse 1133.64, triklin, Raumgruppe (Nr.) $P1$ (2), $a = 1097.1(2)$, $b = 1361.1(4)$, $c = 1912.6(4)$ pm, $\alpha = 89.51(2)$, $\beta = 78.26(2)$, $\gamma = 67.15(2)^\circ$, $V = 2567 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $T = 298$ K, θ -Bereich $3^\circ < 2\theta < 60^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.5 < \dot{\omega} < 29.3$, 11083 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$), $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 33.16 \text{ cm}^{-1}$, 590 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.035$. Das Toluol erscheint fehlgeordnet.
6a: $C_{16}H_{15}Fe_2O_8PS$, Molmasse 509.91, monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/a$ (14), $a = 1229.9(4)$, $b = 1127.9(4)$, $c = 1459.6(6)$ pm, $\gamma = 90.62(3)^\circ$, $V = 2025 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 298$ K, θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 55^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $3.0 < \dot{\omega} < 29.3$, 3134 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$), $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 16.47 \text{ cm}^{-1}$, 256 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.043$.
7a: $C_{18}H_{24}Fe_2O_{10}P_2S$, Molmasse 606.02, monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/c$ (14), $a = 687.1(3)$, $b = 2251(1)$, $c = 1628.9(7)$ pm, $\beta = 97.95(3)^\circ$, $V = 2496 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 298$ K, θ -Bereich

$3^\circ < 2\theta < 60^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.5 < \dot{\omega} < 29.3$, 3568 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$), $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 14.16 \text{ cm}^{-1}$, 301 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.043$.

7b: $\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$, Molmasse 882.53, monoklin, Raumgruppe (Nr.) $P2_1/c$ (14), $a = 1216(1)$, $b = 1994(2)$, $c = 1761(2) \text{ pm}$, $\beta = 103.78(7)^\circ$, $V = 4149 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 4$, $T = 298 \text{ K}$, θ -Bereich $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$, scan-Geschwindigkeit [$^\circ \text{ min}^{-1}$] $2.5 < \dot{\omega} < 29.3$, 2765 unabhängige Reflexe ($I \geq 2\sigma$), $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 19.60 \text{ cm}^{-1}$, 151 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.056$.

Die Messung erfolgte auf einem Nicolet (Syntex) P3-Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL Lit. Zit. [7]. Weitere Einzelheiten zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Physik Mathematik D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD..., der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 7 SHELXTL: G.M. Sheldrick, SHELXTL, Revision 5, Göttingen 1985.
- 8 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 9 Th. Fässler und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 376 (1989) 367.
- 10 K. Jonas und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 92 (1980) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 19 (1980) 520; K. Jonas, E. Deffense und D. Habermann, *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 1005.
- 11 Die Lage der ^1H -NMR-Signale von CH-Gruppen, die Bestandteil eines facial koordinierten p -Metallacyclus sind, variiert sehr stark; z.B. 4: 9.11 ppm (CDCl_3) [9], 1: 7.61 ppm (CDCl_3) [3a,9], 2: 5.05 ppm (CDCl_3) [3a]. Für weitere Beispiele siehe Lit. Zit. 12.
- 12 G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. IV, Pergamon Press, Oxford 1982.
- 13 K. Evertz, Dissertation Universität Konstanz 1987.
- 14 J. Hickey, J. Huffmann und L. Todd, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 77.
- 15 Th. Fässler, G. Huttner, D. Günauer, S. Fiedler und B. Eber, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 409; Th. Fässler, Dissertation Universität Heidelberg 1988.
- 16 L. Todd, J. Hickey, J.R. Wilkinson, J.C. Huffmann und K. Folting, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 167; S. Aime, L. Milone und E. Sappa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 838.
- 17 J. Knebel, C. Morley, G. Wilke, C. Krüger und J. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) C39.
- 18 Abgeschätzt nach $\Delta G^\ddagger = 19.13 T_c (9.97 + \log(T_c/d))$. Vgl.: H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1983.
- 19 G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. III, F. Enke Verlag 1978.