

Journal of Organometallic Chemistry, 401 (1991) 49–64
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21116

nido- und *closo*-Cluster als Halbsandwich- und Tripeldeckerkomplexe: ein einfaches MO-Modell zur Deutung des Redoxverhaltens von Clustern

B. Eber, D. Buchholz, G. Huttner *, Th. Fässler, W. Imhof, M. Fritz
Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 6900 Heidelberg (Deutschland)

J.C. Jochims

Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, 7750 Konstanz (Deutschland)

J.C. Daran und Y. Jeannin

Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition, U.R.A. 419, Université Pierre et Marie Curie, 75230 Paris Cedex 05 (France)

(Eingegangen den 23 Mai 1990)

Abstract

The halvesandwich-type compounds $\eta^4\text{-}[\overline{\text{RP}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-X}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3}]\text{Fe}(\text{CO})_3$, (X = Se, Te) **1a**, **1b** (type A), may be stacked to the tripeldecker-type compounds $\mu_2\text{-}\eta^4\text{-}[\overline{\text{RP}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-X}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3}]\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, **2a** (X = Se), **2b** (X = Te) (X-ray analysis) (type B). The relation between the compounds **1** and **2** is the same as the one between the *nido* pentagonal pyramidal clusters $\eta^5\text{-}[\overline{\text{RP}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-R}'\text{C}\equiv\text{R}''\text{C}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3}]\text{Fe}(\text{CO})_3$, **3** (type C) and their *closo* derivatives $\mu_2\text{-}\eta^5\text{-}[\overline{\text{RP}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-R}'\text{C}\equiv\text{R}''\text{C}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3}]\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, **4** (type D). The analysis of a specific dynamic behaviour of compounds **3** is reported. In addition a model is proposed, which explains the observed pairwise relation in the redox potentials of structurally related *nido* and *closo* compounds in a simple manner.

Zusammenfassung

Die Halbsandwich-Typ-Verbindungen $\eta^4\text{-}[\overline{\text{RP}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-X}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3}]\text{Fe}(\text{CO})_3$, **1a**, **1b** (X = Se, Te) (Typ A) können zu Tripeldeckerverbindungen $\mu_2\text{-}\eta^4\text{-}[\overline{\text{RP}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-X}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3}]\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, **2a** (X = Se), **2b** (X = Te) (Röntgenstrukturanalyse) (Typ B) aufgestockt werden. Die Beziehung zwischen den Verbindungsarten **1** und **2** ist dieselbe wie die zwischen den *nido* pentagonal pyramidalen Clustern $\eta^5\text{-}[\overline{\text{RP}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-R}'\text{C}\equiv\text{R}''\text{C}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3}]\text{Fe}(\text{CO})_3$, **3** (Typ C) und deren *closo*-Derivaten $\mu_2\text{-}\eta^5\text{-}[\overline{\text{RP}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3\text{-R}'\text{C}\equiv\text{R}''\text{C}\equiv\text{Fe}(\text{CO})_3}]\text{Fe}_2(\text{CO})_5$, **4** (Typ D). Es wird über die Analyse eines spezifischen dynamischen Verhaltens der Verbindungen **3** berichtet. Zusätzlich wird ein Modell vorgeschlagen, das die beobachtete paarweise Beziehung zwischen den Redoxpotentialen strukturell verwandter *nido*- und *closo*-Verbindungen auf einfache Weise erklärt.

Einleitung

Die strukturchemischen Eigenschaften von RP-verbrückten Carbonyleisenclustern lassen sich in einem Modell konsistent deuten, in dem planare RP-verbrückte Einheiten als π -Ligand-Fragmente angesehen werden, welche durch faciale Koordination von Carbonylisenengruppen zu Halbsandwich- oder Tripeldeckerkomplexen aufgestockt werden.

Die Verbindungen **A** (Schema 1) erscheinen so als Halbsandwichkomplexe viergliedriger metallorganischer Heterocyclen, von denen sich die Komplexe **B** als Tripeldeckerkomplexe ableiten. Die Cluster **C** sind entsprechend als Halbsandwichkomplexe metallorganischer Fünfring- 4π -Liganden zu begreifen; ihre Tripeldeckerderivate sind die Verbindungen **D** [1,2].

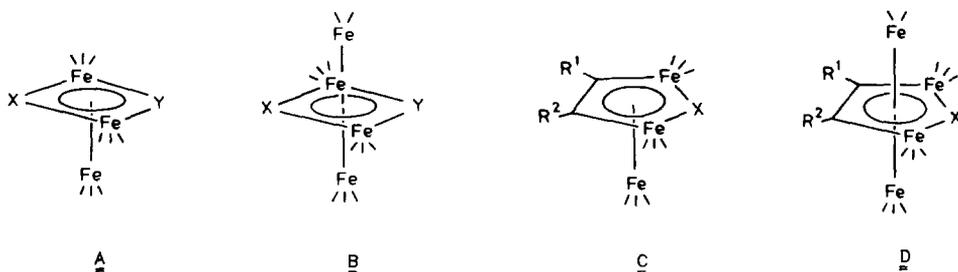
Eine solche Beschreibungsweise erscheint zunächst deswegen zweckmäßig, weil sie die Strukturcharakteristika der Komplexe **A–D** rational deuten läßt [1–3]. Insbesondere macht sie den stets nahezu ebenen Bau der cyclischen 4π -Fragmente ebenso einsichtig, wie die ausgeglichenen Bindungslängen in den metallorganischen heterocyclischen Clusterbausteinen [3]. Wir berichten hier von Untersuchungen, welche belegen, daß in dem skizzierten Modell auch die Redox Eigenschaften der Verbindungen **A–D** semiquantitativ verständlich werden.

Wir berichten zunächst über die gezielte Synthese einiger neuer Komplexe vom Typ **A** und ihrer Tripeldeckerderivate **B**. Für die Verbindungspaare **C**, **D** kann auf publizierte Resultate zurückgegriffen werden, sodaß nur ein spezieller Aspekt der Dynamik von **C** kurz diskutiert werden wird.

Wir zeigen dann, daß ein einfaches MO-Modell die Vorhersage zuläßt, daß die Tripeldeckerverbindungen **B** bzw. **D** jeweils leichter zu reduzieren sein sollten als die Halbsandwichkomplexe **A** bzw. **C**. Die aus dem MO-Modell abgeleitete Vorhersage wird durch cyclovoltammetrische Messungen an einer Reihe von Verbindungspaaren **A**, **B** bzw. **C**, **D** bestätigt.

Synthese der Verbindungen 2a, 2b

Verbindungen vom Typ $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$ (**A**) sind für $\text{X} = \text{Y} = \text{S}$, Se , Te schon aus den Arbeiten von Hieber et al. literaturbekannt [4]. Auch kennt man viele Komplexe vom Typ **A**, in denen die μ_3 -Brückenbausteine Elemente aus der fünften Hauptgruppe enthalten ($\text{X} = \text{Y} = \text{RN}$, RP , RAs) [2]. Wir hatten vor kurzem über



Schema 1. Übersicht über die Verbindungen vom Typ **A–D**.

eine Methode berichtet, welche den Aufbau von Clustern **A** mit zwei verschiedenen Brückenelementen ($X = \text{RP}$; $Y = \text{S, Se, Te}$) zuläßt [5] und fanden jetzt, daß die Verbindungen **1a** und **1b** sich zu den Tripeldeckerkomplexen **2a** und **2b** ganz ähnlich aufstocken lassen (Fig. 1) wie Vahrenkamp und Mitarbeiter dies erstmals für die Umwandlung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PPh})_2$ (**1c**) in $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PPh})_2$ (**2c**) berichtet hatten [6].

Da die Temperaturen, unter denen **1a**, **1b** mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu **2a**, **2b** reagieren, oberhalb 90°C liegen und die Aufstockungsreaktionen sehr langsam verlaufen, muß während der Reaktion wiederholt frisches $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zugegeben werden, um die gleichzeitig erfolgende Zersetzung des Edukts zu kompensieren. Die Ausbeuten an **2a**, **2b** sind auch dann noch mäßig (ca. 10%), jedoch lassen sich die Verbindungen chromatographisch leicht rein erhalten.

Spektroskopie der Verbindungen **2a**, **2b**

Die Verbindungen **2a**, **2b** sind kristalline, grünlich braune Festkörper, die sich mit oliv-brauner Farbe mäßig gut in n-Pentan und sehr gut in Toluol und Dichlormethan lösen. Die $\nu(\text{CO})$ -IR-Spektren (Tab. 1) von **2a**, **2b** entsprechen im Erscheinungsbild denen der Komplexe $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-RP})_2$ (**2c**) [7]. Charakteristisch ist die langwellige Absorption der Brückencarbonylgruppe (Tab. 1).

Auf der NMR-Zeitskala tauschen die CO-Gruppen von **2a**, **2b** rasch aus, sodaß nur ein ^{13}C -NMR-Signal für sie beobachtet wird (Tab. 1). Im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet man neben einem Singulett im erwarteten Resonanzbereich jeweils die entsprechenden ^{77}Se - (**2a**) bzw. ^{125}Te -Satelliten (**2b**) (Tab. 1). Die ^{125}Te -Resonanz von **2b** wird mit der entsprechenden Phosphorkopplung bei -295.9 ppm gefunden. Übereinstimmend sind sowohl die ^{31}P -Resonanzen als auch die ^{125}Te -Resonanzen in der *closo*-Verbindung **2b** relativ zu deren Lage im *nido*-Cluster **1c** (^{31}P : $\delta = 452.5$ ppm; ^{125}Te : $\delta = 263.0$ ppm) [5] nach hohem Feld verschoben. In den ^1H -NMR-Spektren von **2a**, **2b** (Tab. 1) findet man die für die phosphorständigen Isopropylreste erwarteten Signale.

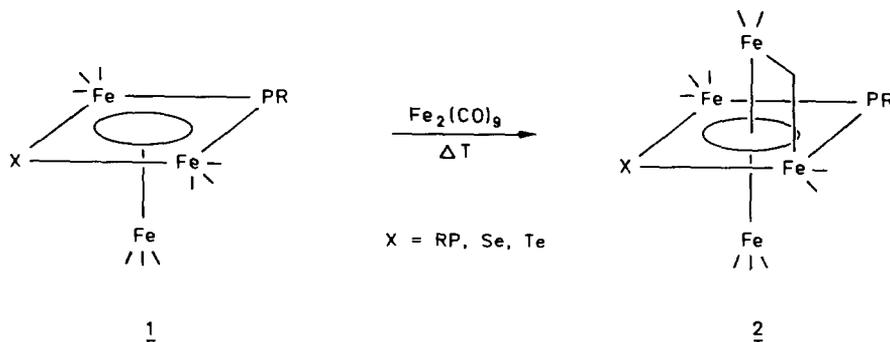


Fig. 1. Bildung von **2a**, **2b** aus **1a**, **1b**.

Tabelle 1

Spektroskopische Daten der Verbindungen **2a**, **2b**

Verb.	IR ^a	¹ H-NMR ^b	³¹ P{ ¹ H}-NMR ^b	¹²⁵ Te{ ¹ H}-NMR ^b	¹³ C{ ¹ H}-NMR ^b
2a	2075vw, 2032vs,	0.54(DD, 6H) 1.73 (DH ^c , 1H)	³ J(PH) = 22.0 Hz ² J(HH) = 7.0 Hz ² J(PH) = 3.5 Hz ³ J(HH) = 7.0 Hz ² J(PH) = 21.9 Hz ³ J(HH) = 7.0 Hz ² J(PH) = 3.5 Hz ³ J(HH) = 7.0 Hz	338.3(S) 338.3(D) ² J(PSe) = 69 Hz	22.0(S) 36.3(S) 214.0(S)
	2005m, 1988m,				
	1838vw				
2b	2071vw, 2027vs,	0.61(DD, 6H) 1.85(DH ^c , 1H)	³ J(PH) = 22.0 Hz ² J(HH) = 7.0 Hz ² J(PH) = 3.5 Hz ³ J(HH) = 7.0 Hz	-295.9(D) ² J(PTe) = 165 Hz	22.2(S) 40.4(S) 214.5(S)
	2002m, 1985m				
	1832w				

^a In n-Pentan. ^b In CDCl₃, T = 296 K. ^c Beobachtet werden jeweils nur fünf der sieben Linien.

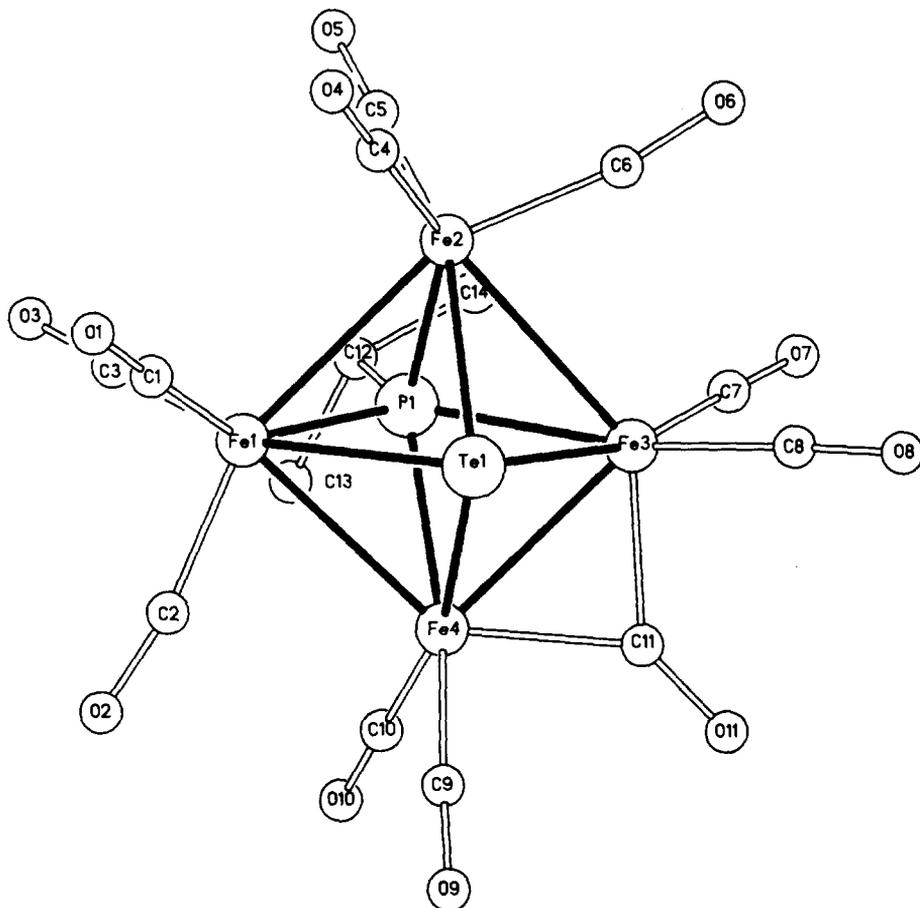


Fig. 2. Struktur von **2b** im Festkörper [8*].

Struktur der Verbindung **2**

Für **2b** belegt die Röntgenstrukturanalyse [8] (Fig. 2, Tab. 2) den erwarteten, annähernd quadratisch bipyramidalen Bau, der für Verbindungen vom Typ $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-RP})_2$ (**B**) charakteristisch ist [7].

Von der Struktur von **1b** [5] leitet sich der Bau von **2b** dadurch ab, daß die in **1b** noch freie Seite des 4π -Metallaheterocyclus $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{P}(\text{}^i\text{Pr})\text{Te}$ mit einer $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Kappe ($\text{Fe}(4)$) besetzt ist. Zwischen $\text{Fe}(3)$ in der Basis des viergliedrigen Rings und dem Kappenatom $\text{Fe}(4)$ wird eine symmetrische Carbonylgruppe ausgebildet. Der durch die CO-Gruppe überbrückte Eisen-Eisen-Kontakt ist wie in $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-RP})_2$ der kürzeste Eisen-Eisen-Abstand. Schwache unsymmetrische Carbonylbrücken werden zwischen $\text{Fe}(1)$ und $\text{Fe}(4)$ sowie zwischen $\text{Fe}(2)$ und $\text{Fe}(3)$ durch die der Ebene $\text{Fe}(1)\text{-Fe}(3)\text{-Fe}(4)$ nächst benachbarten Carbonylgruppen $\text{C}(2)\text{O}(2)$ an $\text{Fe}(1)$

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

Tabelle 2

Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) von **2b**^a

Fe(1)–Fe(2)	270.6(1)	P(1)–Fe(4)	231.4(1)	Fe(4)–C(11)	193.9(4)
Fe(1)–Fe(4)	272.2(1)	Te(1)–Fe(1)	258.4(1)	Fe–C _{CO} ^b	178.3
Fe(3)–Fe(2)	274.3(1)	Te(1)–Fe(2)	257.9(1)	P(1)⋯Te(1)	307.6
Fe(3)–Fe(4)	250.0(1)	Te(1)–Fe(3)	264.7(1)	Fe(1)⋯Fe(3)	376.7
P(1)–Fe(1)	224.8(1)	Te(1)–Fe(4)	264.6(1)	Fe(2)⋯Fe(4)	377.7
P(1)–Fe(2)	224.7(1)	P(1)–C(12)	186.2(4)	Fe(3)⋯C(6)	277.9
P(1)–Fe(3)	229.8(1)	Fe(3)–C(11)	193.1(4)	Fe(4)⋯C(2)	271.1
Fe(1)–Fe(2)–Fe(3)	87.5(1)	P(1)–Fe(2)–Te(1)	78.9(1)	Fe(3)–C(11)–Fe(4)	80.5(2)
Fe(2)–Fe(3)–Fe(4)	92.1(1)	P(1)–Fe(3)–Te(1)	76.6(1)	Fe(2)–C(6)–O(6)	170.9(4)
Fe(3)–Fe(4)–Fe(1)	92.2(1)	P(1)–Fe(4)–Te(1)	76.3(1)	Fe(1)–C(2)–O(2)	169.3(5)
Fe(4)–Fe(1)–Fe(2)	88.2(1)	Fe(3)–C(11)–O(11)	139.9(1)		
P(1)–Fe(1)–Te(1)	78.8(1)	Fe(4)–C(11)–O(11)	139.5(1)		

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.^b Gemittelte Bindungsabstände: Eisen–terminales CO.

bzw. C(6)O(6) an Fe(2)) gebildet. Die übrigen Abstände und Winkel entsprechen den Erwartungen.

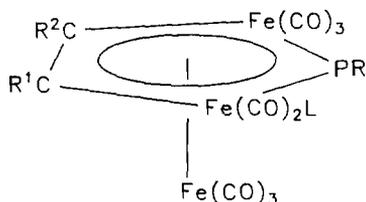
Verbindungen vom Typ C, D

Carbonylmetallcluster, die sich von 4π -Fünfringheterocyclen ableiten lassen, sind für Eisen, Ruthenium und Osmium bekannt [10]. Die eigenen präparativen Untersuchungen zu Carbonyleisenkomplexen des Typs C und D sind publiziert [3]. Insbesondere wurde das Auftreten von drei isomeren Formen der Verbindungen C und deren Umwandlung ineinander analysiert [11]. Als Reaktionsweg, der die beobachteten Isomerisierungen erklären kann, wurde ein "Tandem"-Mechanismus vorgeschlagen [12]. Neben diesem langsam verlaufenden Isomerisierungsprozess zeigen die Cluster C einen raschen Isomerisierungsprozess, der sich auf der NMR-Zeitskala als dynamisches Phänomen beobachten läßt. Dieses Phänomen wurde an den Verbindungen **3a–3d** (Typ C) untersucht.

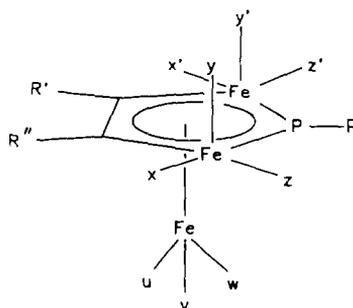
Die Verbindung **3a** zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 298 K nur ein CO-Signal bei 213.8 ppm. Erst beim Erwärmen der Probe erkennt man, daß ein weiteres ^{13}C -Signal vorhanden ist, welches bei 298 K zufällig koalesziert.

Dieses Signal tritt reversibel mit dem Erhöhen der Temperatur als breite Resonanz zunehmend deutlicher in Erscheinung. Die Meßmöglichkeiten im Bereich hoher Temperaturen sind dadurch beschränkt, daß **3a** sich bei Temperaturen oberhalb von 300 K merklich zu zersetzen beginnt. Beim Abkühlen der Probe entwickeln sich aus dem bei hoher Temperatur als breite Resonanz zu beobachtenden ^{13}C -Signal drei Dubletts (siehe Tab. 3), welche ab 273 K als scharfe Signale zu beobachten sind. Das Signal bei 213.8 ppm bleibt im ganzen Temperaturbereich (tiefste Meßtemperatur: 183 K) unverändert scharf. Diese Beobachtungen lassen sich wie folgt interpretieren: Das Signal bei 213.8 ppm ist den Carbonylgruppen am apicalen Eisen zuzuordnen; diese facial koordinierte $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe kann sich auch bei -90°C noch frei drehen, so daß alle drei Carbonylgruppen im Zeitmittel magnetisch äquivalent sind. Der dem Konzept des Tandemmechanismus [11,12]

Verb.	R	R ¹	R ²	L
<u>3a</u> :	An	Ph	Ph	CO
<u>3b</u> :	An	ⁿ Bu	H	CO
<u>3c</u> :	An	Ph	H	CO
<u>3d</u> :	An	Ph	Ph	TMP



Schema 2. Übersicht über die Verbindungen 3a–3d.



zugrundeliegende Austausch zwischen apicalen und äquatorialen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen ist auf der NMR-Zeitskala langsam.

Die Carbonylliganden an den ringständigen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten tauschen miteinander bereits bei 298 K so rasch aus, daß die ihnen zugehörigen Signale bei dieser Temperatur koaleszieren. Bei 363 K ist dieser Austausch so rasch, daß für alle diese sechs Carbonylliganden ein gemittelttes Signal beobachtet wird. Bei tiefer Temperatur findet man dagegen für jedes der drei geometrierverschiedenen Paare symmetrisch äquivalenter Carbonylgruppen ein Signal, das durch $^2J(\text{PC})$ -Kopplung jeweils zum Dublett aufgespalten ist. Die beobachteten Kopplungskonstanten liegen für zwei dieser Signale um 16 Hz, die dritte hat einen Wert um 35 Hz (Tab. 3). Unter der Annahme, daß die $^2J(\text{PC})$ -Kopplung über das Eisen hinweg vom Winkel

Tabelle 3

Spektroskopische Daten der ^{13}C -Resonanzen der Verbindungen 3a–3c (siehe Schema 2)

	u, v, w	x, x'	$^2J(\text{PC})[\text{Hz}]$	y, y', z, z'	$^2J(\text{PC})[\text{Hz}]$
	$\delta[\text{ppm}]$	$\delta[\text{ppm}]$		$\delta[\text{ppm}]$	
3a	213.8	202.4	35.4	205.1	15.6
				209.7	16.2
3b	212.3	208.1	33.1	208.7	17.4
				203.3	15.8
				206.2	16.6
				205.5	17.5
3c	209.4	204.4	37.2	206.3	14.9
				205.5	15.9
		202.8	38	204.3	17.7
				202	12

abhängt [13*], den P–Fe- und Fe–C-Bindungen miteinander bilden (P–Fe–C(CO)-Winkel von **3a** in Grad: 91.1, 94.5, 167.0 [3]), liegt die Interpretation nahe, daß das Signal mit der starken Kopplung der Carbonylgruppe zuzuschreiben ist, die mit einem Winkel P–Fe–C von 167.0° am ehesten als zum Phosphor transständig bezeichnet werden kann (*x*, *x'* in Schema 2).

Um zu analysieren, wie der Austausch zwischen den Carbonylgruppen der äquatorialen Fe(CO)₃-Gruppen zustande kommt, wurden die Verbindungen **3b** und **3c** ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht.

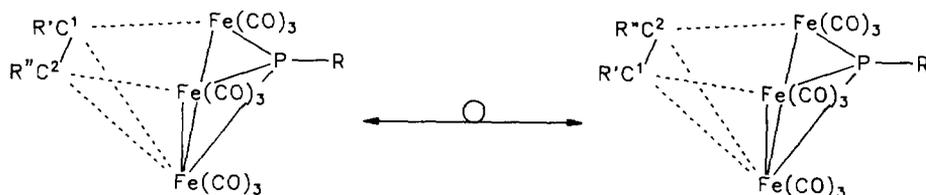
Die Verbindungen zeigen ein zu **3a** analoges dynamisches Verhalten. Die facial koordinierte Fe(CO)₃-Gruppe führt zu einem Signal, das im untersuchten Temperaturbereich (183–363 K) scharf bleibt. Die Carbonylgruppen an den äquatorialen Fe(CO)₃-Gruppen ergeben bei 363 K ein scharfes Signal; unterhalb 250 K beobachtet man die zugehörigen sechs Dubletts. Beim Erhöhen der Temperatur beobachtet man die paarweise Koaleszenz von jeweils zwei Dubletts, die bei 300 K zu einem eben noch über der Grundlinie angedeuteten sehr breiten Signalmuster führt, aus dem zunehmend bei weiterer Erhöhung der Temperatur ein scharfes Signal bei 207.2 ppm wächst. Analoges Verhalten zeigt **3c**. Das Spektrum ist im Tieftemperaturlimit (183 K) nicht so gut aufgelöst wie das von **3b**. Die beobachtete komplexe Struktur kann jedoch eindeutig auch hier in sechs Dubletts aufgelöst werden (Tab. 3). Bei 295 K ist das den sechs Carbonylgruppen zugehörige Resonanzmuster nahezu vollständig verschwunden; bei 363 K beobachtet man auch hier für die Carbonylgruppen ein scharfes Signal.

Die bisher beschriebenen Experimente zeigen, daß die an den äquatorialen Fe(CO)₃-Gruppen gebundenen Carbonylgruppen paarweise austauschen.

Als Mechanismus dieses Austausches läßt sich durch die temperaturabhängige ¹³C-NMR-Spektroskopie von **3d** die Rotation des Alkinbausteins gegenüber dem Clusterfragment RPF₃ wahrscheinlich machen. In dieser an einem äquatorialen Eisen einfach TMP-substituierten Verbindung [11] (Schema 2) ist die Symmetrie des RPF₃-Fragments so gestört, daß die beiden Alkinkohlenstoffzentren magnetisch nicht äquivalent werden. Dennoch beobachtet man bei 303 K für die Alkinkohlenstoffzentren ein Signal bei 154.4 ppm. Beim Abkühlen der Probe spaltet dieses Signal unterhalb 293 K in zwei gleich intensive Signale auf (154.9 und 153.8 ppm). Beide Signale zeigen Dublettstruktur mit einer Kopplungskonstante ²J(PC) von 6.0 Hz. Die beobachtete Dublettaufspaltung kann als ²J(PC)-Kopplung mit dem ringständigen Phosphor interpretiert werden. An der Verbindung **3a** wurde für diese Kopplung ein Wert von 7.0 Hz ermittelt.

Das Tieftemperaturspektrum von **3d** ist mit einer statischen Struktur von **3d** unter der Annahme zu vereinbaren, daß die Kopplung zwischen dem Phosphor des Phosphitsubstituenten und den ringständigen Alkinkohlenstoffatomen verschwindet. Wenn auch die Festkörperstruktur von **3d** nicht bekannt ist, so erscheint es aus sterischen Gründen wahrscheinlich, daß der Phosphitsubstituent axialständig am Ring (Position *y*, *y'* in Schema 2) ist. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß in den Fe(CO)₃-Derivaten metallorganischer Cyclobutadiene η⁴-[S≡CR≡CR'≡Fe(CO)₂L] die Phosphordonatoren immer axialständig sind [14].

Das Tieftemperaturspektrum von **3d** läßt unter diesen Annahmen den Schluß zu, daß die Kopplung zwischen dem Phosphit–Phosphor und dem Alkinkohlenstoffatom über die zueinander senkrecht stehenden Bindungen P_{P(OMe)₃}–Fe und Fe–C verschwindet [13*].



Schema 3. Rotation des Alkinbausteins relativ zum RPF_3 -Gerüst.

Für die Deutung des Koaleszenzphänomens ist die Beobachtung wichtig, daß die Signalmuster im ^{13}CO -Bereich zwischen 273 und 303 K ihre Struktur beibehalten. Die Carbonylgruppen der facial koordinierten $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit führen wie bei **3a–3c** zu einem lagekonstanten Singulett bei 215.4 ppm. Zu höherem Feld hin wird zwischen 214 und 202 ppm das komplexe Signalmuster der an den ringständigen Eisenatomen gebundenen Carbonylgruppen beobachtet. Die Zuordnung dieser Signale im Einzelnen gelang nicht. Die Tatsache jedoch, daß diese Signale in ihrer Struktur bei 303 K erhalten bleiben, zeigt, daß auch bei dieser Temperatur noch kein Austausch von Liganden zwischen den verschiedenen Positionen an den ringständigen Eisenzentren auftritt.

Die Temperaturabhängigkeit des für die Alkinkohlenstoffatome im Ring beobachteten Signalmusters kann daher nichts mit einer Umordnung der Liganden an den ringständigen Eisenatomen zu tun haben. Die Beobachtungen sind insgesamt jedoch mit einem dynamischen Prozeß in Einklang, bei dem die Alkinkohlenstoffatome ihren Platz im Clustergerüst austauschen. Ein solcher Prozeß entspricht im Effekt der Rotation des Alkins [23] relativ zum RPF_3 -Gerüst des Cluster (Schema 3).

Die für **3b** und **3c** beobachtete paarweise Koaleszenz (s.o.) der ^{13}CO -Signale für die ringständigen $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen wird durch diese Alkinrotation zwanglos gedeutet. Die Tatsache, daß bei **3a–3d** für die facial koordinierte $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe ein über den gesamten Temperaturbereich lagekonstantes Signal beobachtet wird, beweist, daß im Zuge des dynamischen Prozesses die ringständigen Eisenzentren nicht mit den apicalen austauschen. Dies bedeutet, daß im Zuge der Umlagerung die einseitig kantengeöffnete Struktur des RPF_3 -Fragments erhalten bleibt.

Ein MO-Modell für die Deutung der Redoxeigenschaften von A, B und C, D

In der Terminologie des Konzepts der Isolobalie [15] sind die ebenen metallacyclischen Ringsysteme, aus denen **A** und **B** als Halbsandwich- bzw. Tripeldeckerkomplexe abgeleitet werden können (s.o.), cyclische Vierzentren- 4π -Systeme. Analog sind die fünfgliedrigen Ringe, aus denen man sich **C** und **D** aufgebaut denken kann (s.o.), Fünfzentren- 4π -Systeme. In der Chemie von Hauptgruppenliganden ist Cyclobutadien ein Analogon für die Ligandensysteme in **A** und **B**; Thiadiborolenliganden etwa [16] sind hauptgruppenchemische Analoga zu den metallorganischen Liganden in **C** und **D**. Auf diese Analogie wurde wiederholt hingewiesen [2,3]. In einem sehr vereinfachten Modell können die Bindungsverhältnisse in **A** und **B** bzw. **C** und **D** dadurch analysiert werden, daß man untersucht, wie die π -Orbitale dieser cyclischen π -Liganden mit den Orbitalen der kappenbildenden Gruppen in Wechselwirkung treten. Das hierfür relevante Symmetrieverhalten der Orbitallappen an den metallorganischen Kappen ($\text{Fe}(\text{CO})_3$, $\text{Fe}(\text{CO})_2$) kann ohne Einschränkung

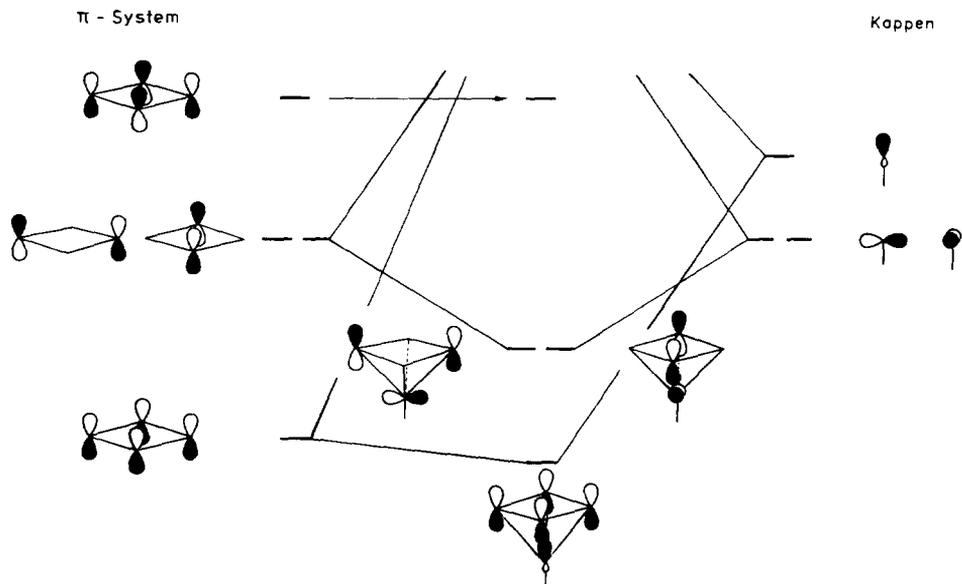


Fig. 3. Vereinfachtes MO-Modell für Verbindungen vom Typ A.

durch das Symmetrieverhalten der Valenzorbitale von Hauptgruppenbausteinen modelliert werden, d.h. ohne daß die aus der Symmetrie abgeleiteten Folgerungen beeinträchtigt werden [15]. Das Bild, das sich aus dieser so noch weiter vereinfachten Analyse für Halbsandwichkomplexe vom Typ A ergibt, zeigt Fig. 3.

Von den 4 π -Orbitalen finden nur die unteren drei in den Kappenorbitalen ihre Entsprechung: Durch Wechselwirkung dieser drei π -Orbitale mit den Orbitalen der Kappe entstehen drei bindende (Fig. 3) und drei antibindende Molekülorbitale im quadratisch pyramidalen Cluster. Das antibindende π -Orbital des Liganden bleibt im Rahmen dieses Modells unverändert liegen.

Figur 4 zeigt, welche Auswirkung das Aufsetzen einer weiteren Kappe auf den quadratisch pyramidalen Cluster innerhalb des diskutierten Bildes hat.

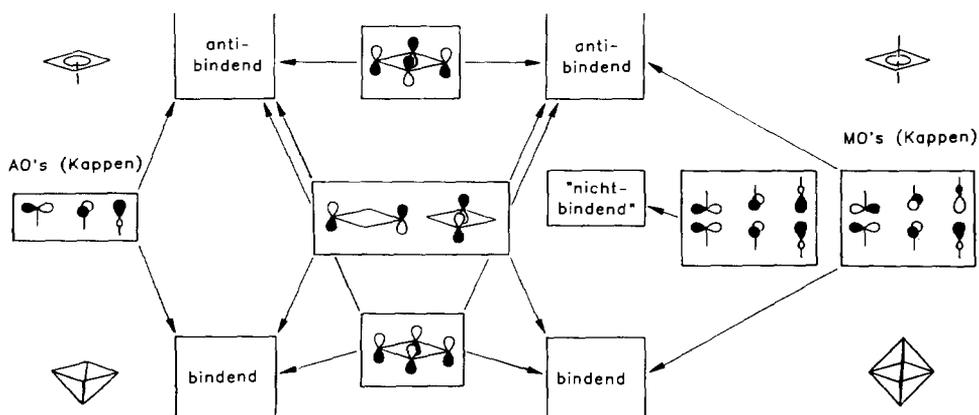


Fig. 4. Stark vereinfachtes MO-Modell für Verbindungen vom Typ A und B.

In ihrem linken Teil gibt Fig. 4 in zusammengefaßter Form noch einmal die Aussagen von Fig. 3 wieder: Durch Wechselwirkung des π -Systems mit den Orbitalen der Kappe entsteht ein Satz bindender und ein Satz antibindender Gerüstorbitale.

Im rechten Teil von Fig. 4 wird der Fall analysiert, in dem einem viergliedrigen π -System bifacial zwei Kappen aufgesetzt werden. Die Analyse wird dadurch sehr einfach, daß die Kappenorbitale zunächst zu symmetrischen (links) und antisymmetrischen (rechts) Fragmentorbitalen zusammengesetzt werden. Wegen der großen Entfernung der Kappen voneinander ist die Energie dieser Linearkombination kaum von der der konstituierenden Kappenorbitale verschieden. Von den beiden Sätzen von Linearkombinationen kann nur der antisymmetrische mit den π -Orbitalen des Rings in Wechselwirkung treten. Wieder finden nur die drei untersten π -Orbitale des Rings ihre Symmetrieentsprechung, das antibindende π -Orbital des cyclischen π -Systems bleibt, wie bei der vorherigen Analyse (Fig. 3), unverändert liegen. Bis dahin entspricht das Ergebnis dieser Analyse vollständig dem, das bei der Analyse der Bindungsverhältnisse von quadratisch pyramidalen Clustern (Fig. 3 und 4, links) erhalten wurde. Den wesentlichen Unterschied zwischen dem System, bei dem dem viergliedrigen Ring eine Kappe aufgesetzt ist (Fig. 4, links) und dem, bei dem der viergliedrige Ring zwei Kappen trägt (Fig. 4, rechts), machen daher die symmetrischen Linearkombinationen der Orbitale der Kappen aus. Dieser Satz symmetrischer Linearkombinationen findet keine Symmetrieentsprechung in den π -Orbitalen des Rings. In dem hier verwendeten stark vereinfachten Bild, in dem nur die Wechselwirkung des Ring- π -Systems mit den Orbitalen der Kappen analysiert wird, würde dieser Satz kappenzentrierter Orbitale energetisch unverändert liegenbleiben. Läßt man, etwas weniger vereinfachend, Wechselwirkung mit dem σ -System des Rings zu, so ist es gerade die symmetrische Linearkombination der Kappenorbitale, welche diese Wechselwirkung aufbauen kann. Die symmetrischen Linearkombination der Kappenorbitale gehen dann eine bindende und eine antibindende Wechselwirkung mit den σ -Orbitalen des Rings ein. Innerhalb dieses erweiterten Bildes kann man also erwarten, daß der Satz von Kappenorbitalen, der, wenn man nur die Wechselwirkung mit dem π -System analysiert, energetisch unverändert bliebe, beim Einschalten der Wechselwirkung mit dem σ -System energetisch angehoben wird. Im Grenzfall des idealen Oktaeders mit sechs gleichen Clusterbausteinen werden die in Fig. 4 als nichtbindend bezeichneten Orbitale soweit energetisch angehoben, daß sie eindeutig antibindend sind. Das Auftreten eines "nichtbindenden" Orbitalsatzes bei in Fig. 4 implizit angenommener tetragonaler Verzerrung des Oktaeders kann daher als Folge der Aufhebung von Entartung auch von diesem Ausgangspunkt aus verstanden werden.

Wesentliches Resultat der Analyse ist die aus der Modellbetrachtung abgeleitete Aussage, daß bei durch Aufsetzen von zwei Kappen auf einen viergliedrigen Ring abgeleiteten Clustern energetisch niedrig liegende unbesetzte Gerüstorbitale aus Symmetriegründen existieren, die in dem Körper fehlen, der aus dem gleichen Ring durch Aufsetzen von nur einer Kappe erhalten wird. Da die grundlegende Symmetrie der π -Orbitale eines cyclisch konjugierten Systems unabhängig von der Ringgröße für alle Ringe die gleiche ist, kann die Argumentation ohne weiteres auf Cluster übertragen werden, die sich z.B. von fünfgliedrigen Ringen ableiten lassen. Die hier durchgeführte Analyse entspricht der von Hoffmann et al. ausgearbeiteten Analyse [17] für Halbsandwich- und Tripeldeckerkomplexe; der qualitative Un-

terschied ist der, daß hier ebene cyclische Clusterfragmente als metallorganische π -Systeme gesehen werden, welche den Aufbau von Halbsandwich- (*nido*-Clustern) und Tripeldeckerkomplexen (*closo*-Clustern) zulassen. Auch dieser Ansatz wurde bereits von Hoffmann et al. erfolgreich verwendet [18]; gegenüber der von Hoffmann et al. bevorzugten Fragmentierung in rein metallorganische Bausteine und Kappen mit Hauptgruppenzentren hat die hier eingesetzte alternative Fragmentierung, bei der solche π -Systeme als Fragmente gesehen werden, welche aus Hauptgruppenbausteinen und metallorganischen Bausteinen zusammengesetzt sind, vielleicht den Vorzug, daß sich die π -Systeme in einzelnen Fällen auch frei erhalten und untersuchen lassen [19].

Cyclovoltammetrische Untersuchungen an Verbindungen vom Typ A, B, C und D

Die aus der obenstehenden Analyse abgeleitete Aussage, daß *closo*-Verbindungen energetisch niedrig liegende unbesetzte Orbitale aufweisen, welche in *nido*-Verbindungen fehlen, läßt sich experimentell verifizieren.

Cyclovoltammogramme von Halbsandwich- (*nido*-Clustern) und Tripeldeckerkomplexen (*closo*-Clustern), die aus metallorganischen vier- oder fünfgliedrigen cyclischen π -Systemen abgeleitet sind, zeigen übereinstimmend, daß in einem Paar einander entsprechender *nido*- und *closo*-Verbindungen die *closo*-Verbindungen sich jeweils deutlich leichter reduzieren lassen (Unterschied in den Reduktionspotentialen > 0.5 V) als die *nido*-Komplexe.

Figur 5 zeigt die Cyclovoltammogramme und deren Deutung für ein Verbindungspaar, das von dem metallorganischen π -System $\text{PhP} \equiv \text{Fe}(\text{CO})_3 \equiv \text{PhP} \equiv \text{Fe}(\text{CO})_3$ durch Aufsetzen einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Kappe, bzw. durch Aufsetzen einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - und

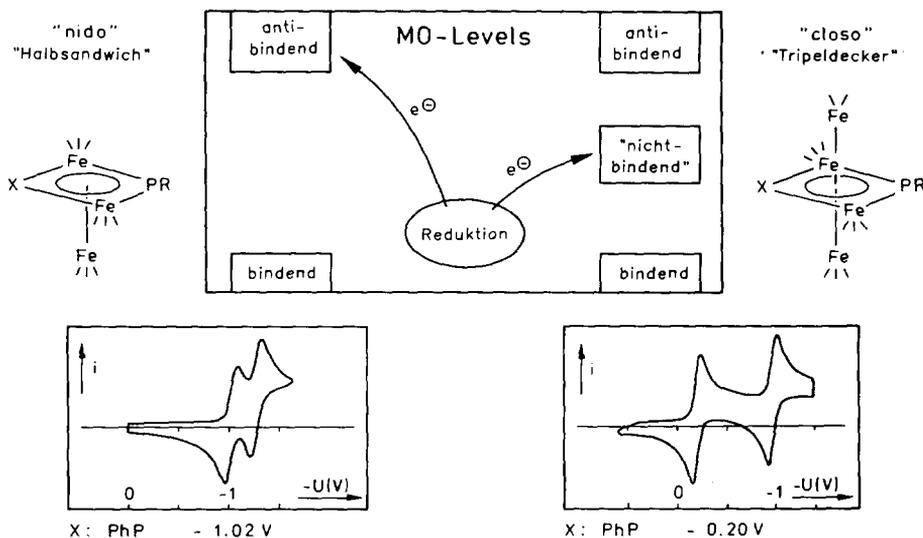


Fig. 5. Schematische Darstellung der Reduktion von Verbindungen des Typs A und B. Die Cyclovoltammogramme der Einzelverbindungen 1c [20] und 2c [21] sind bekannt. Sie wurden zur internen Standardisierung hier nochmals gemessen. (Die Lage der durch einen Strich angedeuteten CO-Gruppen ist hier idealisiert wiedergegeben. Die Carbonylgruppen treten teilweise auch verbrückend auf.)

Tabelle 4

Redoxpotentiale ^a im Reduktionsbereich von Verbindungen vom Typ A–D (siehe Schema 1)

Typ A			Typ B			Typ C				Typ D			
Verb.	X	Y	Verb.	X	Y	Verb.	X	R ¹	R ²	Verb.	X	R ¹	R ²
1a:	ⁱ PrP	Se	2a:	ⁱ PrP	Se	3a:	AnP	Ph	Ph	4b:	AnP	H	^t Bu
1b:	ⁱ PrP	Te	2b:	ⁱ PrP	Te	3b:	AnP	H	ⁿ Bu	4c:	AnP	H	Ph
1c:	PhP	PhP	2c:	PhP	PhP	3c:	AnP	H	Ph	4d:	S	H	Ph
1d:	^t BuP												
1e:	S	S											

Verbindung	$E_{1/2}(i)$ ^b	ΔE (mV)	$E_{1/2}(ii)$ ^b	ΔE (mV)
1a	-0.73	87	-1.17	160
1b	-0.70	77	-1.07	112
1c	-1.02	157	-1.29	130
1d	-0.76	82	-1.23	155
1e	-0.72	120		
2a	-0.23	77	-1.05	80
2b	-0.23	123	-1.03	125
2c	-0.20	111	-1.20	110
3a ^c	-1.01	100		
3b ^c	-1.08	280		
3c ^c	-1.04	170		
4b	-0.55	150	-0.70	160
4c	-0.53	90	-0.65	90
4d	-0.48	160	-0.65	100

^a Cyclovoltammogramme: Substanz $1 \cdot 10^{-3}$ molar in 0.1 molarer $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung, Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV s^{-1} , Potentiale in Volt gegen ges. Kalomelektrode an Glassy Carbon Elektrode, 25°C . ^b (i): erste Reduktion; (ii): zweite Reduktion. ^c Im Gegensatz zur vollständigen Reversibilität der Reduktion von 1, 2 und 4 zeigen die Peakstromverhältnisse bei 3 ein nur angenähert reversibles Verhalten an.

einer $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Kappe abgeleitet werden kann. Tabelle 4 stellt die Reduktionspotentiale der von viergliedrigen metallorganischen π -Systemen abgeleiteten Komplexe zusammen.

Sie zeigt zugleich, daß auch für Komplexpaare, die sich von fünfgliedrigen metallorganischen π -Systemen ableiten lassen, die Vorhersage aus dem Modell experimentell bestätigt ist. Auch für solche Fälle, in denen bisher nur ein Partner eines Paares (*closo* oder *nido*) isoliert werden konnte, sind die cyclovoltametrischen Daten angegeben; die hier beobachteten Potentiallagen entsprechen den aus dem Modell abgeleiteten Erwartungen.

Insgesamt belegen die Ergebnisse, daß eine Betrachtungsweise, bei der Cluster als Derivate metallorganischer π -System gesehen werden [2,3,22], nicht nur für das Verständnis der beobachteten Strukturen oder als allgemeines heuristisches Konzept nützlich ist, sondern zugleich feinere Details der Reaktivität von Clustern verständlich macht.

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.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G; CaF₂-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200 °C. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ¹H: TMS intern; ³¹P: P(OMe)₃, $\delta = 139$ ppm; ¹³C: CDCl₃, $\delta = 77$ ppm; ¹²⁵Te; Me₂Te, $\delta = 0$ ppm). 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, DD = Dublett von Dublett, DH = Dublett von Heptett.

Cyclovoltammogramme. Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einem zuvor ausgeheiztem 'Universal Meß- und Tritiergefäß' mit Thermostatmantel (Vol. 5–90 ml) der Fa. Metrohm unter nachgereinigter Argonatmosphäre (Reinigung wie Stickstoff) durchgeführt. CH₂Cl₂ (Fa. Merck, Reinheitsgrad Uvasol) wurde mit Argon gesättigt und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt. Das verwendete Leitsalz n-Bu₄NPF₆ wurde aus Essigester/Pentan (5 : 1) umkristallisiert, mit Pentan gewaschen, am Hochvakuum (ca. 10^{-2} mbar) bei 60 °C getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Gegenelektrode: Pt-Draht (\varnothing : 0.8 mm); Die Arbeitselektroden – Scheibenelektrode (\varnothing : 3 mm, Platin bzw. Glassy Carbon), Typ RDE 628 der Fa. Metrohm – wurden vor jeder Messung frisch poliert. $E_{1/2}$ und E_p gemessen gegen gesättigte Kalomelektrode (Radiometer K401) mit Elektrolytschlüssel. Das Standardredoxpaar Cp₂Fe/Cp₂Fe⁺ besitzt unter den Meßbedingungen an der Platinelektrode gegen die ges. Kalomelektrode mit Elektrolytschlüssel das Potential $E_{1/2} = 0.39$ V bei einem mittleren ΔE von 120 mV. Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG&G Princeton Applied Research. X-Y-Schreiber: BBC Goerz, Servagor (XT 733).

Darstellung der Verbindungen 2

1 mmol **1** [5] (**1a**: 572.5 mg, **1b**: 621 mg) wird in 200 ml Toluol gelöst und mit 1 mmol Fe₂(CO)₉ (364 mg) versetzt. Man rührt bei 100 °C 12 Stunden, gibt erneut 1 mmol Fe₂(CO)₉ zu und wiederholt diesen Vorgang noch zweimal. Nach 48 Stunden wird wie folgt aufgearbeitet: Nach Zugabe von 5 g silanisierendem Kieselgel werden die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum abgezogen. Das auf diese Weise beladene Trägermaterial überführt man auf eine Kieselgelsäule (–25 °C, 40 cm Länge, 1.5 cm Durchmesser). Mit n-Pentan eluiert man nich umgesetztes **1** in Form einer roten Zone. Erhöht man die Polarität des Laufmittels auf n-Pentan/CH₂Cl₂ 4/1, läßt sich die Verbindung **2** als grün-braune Zone eluieren. Umkristallisation

Tabelle 5

Charakterisierung der Verbindungen 2

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analyse % ^c			Smp ^a
			C	H	P	
2a	C ₁₄ H ₇ Fe ₄ O ₁₁ PSe	684.52	24.72 (24.57)	1.12 (1.03)	4.41 (4.53)	166 ^b
2b	C ₁₄ H ₇ Fe ₄ O ₁₁ PTe	733.16	23.35 (22.94)	1.22 (0.96)	3.97 (4.23)	190 ^b

^a In °C; unkorrigierter Wert. ^b Zersetzung. ^c In Klammern berechneter Wert.

aus n-Pentan bei -30°C liefert analysenreine schwarze Kristalle (Ausbeute: 13% (2a) bzw. 16% (2b)) (Tab. 5).

Massenspektren, EI, [m/e (Intensität in %)]:

2a: M^+ : 686 (1); $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-11$): 658 (7), 630 (5), 602 (3), 574 (6), 546 (18), 518 (15), 490 (10), 462 (11), 434 (15), 406 (17), 378 (14); Fe_4SePH^+ : 326 (29); Fe_2SeP^+ : 279 (28).

2b: M^+ : 734 (2); $M^+ - n\text{CO}$ ($n = 1-11$): 706 (24), 678 (22), 650 (9), 622 (30), 594 (81), 566 (42), 538 (36), 510 (54), 482 (63), 454 (62), 426 (46); Fe_4TePH^+ : 384 (70), Fe_2TeP^+ : 328 (100), Fe_2TeP^+ : 271 (25).

Dank

Diese Arbeit wurde durch Mittel des PROCOPE Programms unterstützt. Für weitere Unterstützung danken wir der DFG, SFB 247, und dem Fonds der Chemischen Industrie. Frau M. Scholz und Frau Dr. P. Lau sind wir für die Hilfe bei der Anfertigung der Zeichnungen dankbar. Für die Aufnahme der Massenspektren danken wir Frau S. Fiedler und Herrn St. Pitter. Für die Durchführung der Elementaranalysen sind wir Frau Weiss, Frau Rumpf, Frau Schuhmann und Herrn Müller zu Dank verpflichtet.

Literatur

- 1 G. Huttner, G. Mohr, A. Frank, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 719; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 15 (1976) 682.
- 2 G. Huttner, K. Knoll, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 765; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 734.
- 3 K. Knoll, Th. Fässler, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 309; K. Knoll, G. Huttner, Th. Fässler, L. Zsolnai, *ibid.*, 327 (1987) 255; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, *ibid.*, 327 (1987) 379.
- 4 W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296 (1958) 91.
- 5 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai, W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 25.
- 6 H. Vahrenkamp, D. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C17.
- 7 H. Vahrenkamp, E.J. Wucherer, D. Wolters, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1219.
- 8 2b: $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Fe}_4\text{O}_{11}\text{PTe}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $a = 993.4(2)$, $b = 1538.1(1)$, $c = 1404.5(2)$ pm, $\beta = 91.44(1)^{\circ}$, $V = 2145(2) \cdot 10^6$ pm³, $T = 298$ K, 2775 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 2θ -Bereich $2.0^{\circ} < 2\theta < 48^{\circ}$, scan-Geschwindigkeit [$^{\circ}\text{min}^{-1}$] $2.1 < \dot{\omega} < 29.0$, $R_1 = 2.7\%$, $R_2 = 2.5\%$, Messung auf Nicolet (Syntex) P3-Diffraktometer, Mo-K_{α} -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL [9]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54575, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 9 SHELXTL: G. Sheldrick, SHELXTL, Revision 4, Göttingen, 1984.
- 10 J. Lunnies, S.A. McLaughlin, N.J. Taylor, A.J. Carty, *Organometallics*, 4 (1985) 2066; R.D. Adams, J.E. Babin, M. Tasi, T.A. Wolfe, *ibid.*, 6 (1987) 2228; R.D. Adams, S. Wang, *ibid.*, 5 (1986) 1272; R.D. Adams, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 924.
- 11 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C57; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1099; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1199; K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 175.
- 12 G. Huttner, K. Knoll, Th. Fässler, H. Berke, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 223.
- 13 Zur Winkelabhängigkeit von $^2J(\text{PC})$ in Komplexen siehe z.B. G.M. Bodner, M.P. May, L.E. McKinney, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 1951; P.S. Braterman, D.W. Milne, E.W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 10 (1973) 1027; O.A. Gansow, B.Y. Kimura, G.R. Dobson, R.A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 5922; M.F. Gums, E.G. Claeys, G.P. van der Kelen, *J. Mol. Struct.*, 53 (1979) 45.

- 14 Th. Fässler, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 391; Th. Fässler, G. Huttner, D. Günauer, S. Fiedler, B. Eber, *ibid.*, 381 (1990) 409.
- 15 R. Hoffmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 16 W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.*, 18 (1980) 301.
- 17 J.W. Lauher, M. Elia, R.H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3219.
- 18 J.F. Halet, R. Hoffmann, J.Y. Saillard, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1695.
- 19 R.A. Bartlett, H.V.R. Dias, K.M. Flynn, M.M. Olstead, P.P. Power, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 5699.
- 20 H.H. Ohst, J.H. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2897.
- 21 J.T. Jaeger, J.S. Field, D. Collison, G.P. Speck, B.M. Peake, J. Hähle, H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 7 (1988) 1753.
- 22 G. Huttner, H. Lang in: H.W. Roesky (Ed.), *Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam 1989.
- 23 A.D. Clauss, J.R. Shapley, C.N. Wilker, R. Hoffmann, *Organometallics*, 3 (1984) 619; A.J. Deeming, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) 123; E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2858.