

*Journal of Organometallic Chemistry*, 414 (1991) 361–371  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21858

## Carbenliganden als Hilfsgruppen für den Aufbau von *closo*-Clustern; Überprüfung eines Modells zur Deutung der Redoxaktivität von *nido*- und *closo*-Verbindungen

B. Eber, G. Huttner <sup>\*</sup>, D. Günauer, W. Imhof und L. Zsolnai

*Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg (Deutschland)*

(Eingegangen den 4. März 1991)

### Abstract

While attempts to stack the *nido* clusters  $(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-S})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ , **2**, in a direct way to the *closo* compounds  $(\mu_4\text{-RP})(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}$ , **4**, have been unsuccessful so far, the carbene substituted derivatives of **2**  $(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-S})\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{CRR}')$ , **1**, react with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  to give the *closo* clusters **4** and their carbene derivatives  $(\mu_4\text{-RP})(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_4(\text{CO})_{10}(\text{CRR}')$ , **3**, in fair yields. The carbene ligand of **1** obviously makes it considerably easier to introduce an  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  capping group.

Cyclovoltammetric analysis of the *nido/closo* pairs of compounds **1/3** and **2/4** respectively demonstrates that one electron reduction of the *nido* complexes requests a potential which is about 0.5 V more negative than the potential necessary for the corresponding reduction of the respective *closo* compounds. The observed sequence of reduction potentials corresponds to the predictions which may be derived from a model in which *nido* and *closo* compounds are considered as derivatives of organometallic  $\pi$ -systems.

All results are documented by the conventional analytical and spectroscopic techniques and in addition by two X-ray structure analyses.

### Zusammenfassung

Während Versuche, die *nido*-Cluster  $(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-S})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ , **2**, direkt zu den *closo*-Verbindungen  $(\mu_4\text{-RP})(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}$ , **4**, aufzustocken bisher erfolglos blieben, reagieren die carbensubstituierten Derivate von **2**,  $(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-S})\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{CRR}')$ , **1**, mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in guten Ausbeuten zu den *closo*-Clustern **4** und deren Carbenderivaten  $(\mu_4\text{-RP})(\mu_4\text{-S})\text{Fe}_4(\text{CO})_{10}(\text{CRR}')$ , **3**. Der Carbenligand in **1** erleichtert offenbar die Einführung einer  $\text{Fe}(\text{CO})_2$  Kappengruppen erheblich.

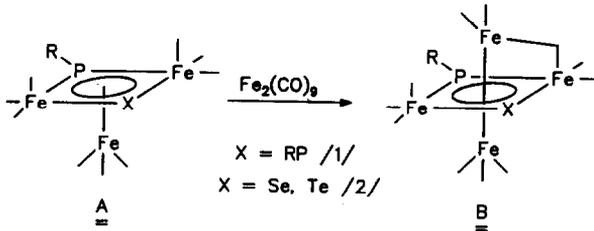
Cyclovoltammetrische Untersuchung der *nido/closo* Verbindungspaare **1/3** bzw. **2/4** zeigt, daß für die Einelektronenreduktion der *nido*-Komplexe ein um ca. 0.5 V negativeres Potential erforderlich ist als für die entsprechende Reduktion der jeweiligen *closo*-Verbindungen. Die beobachtete Abfolge der Reduktionspotentiale entspricht den Vorhersagen, die sich aus einem Modell ableiten lassen, in welchem *nido*- und *closo*-Verbindungen als Derivate metallorganischer  $\pi$ -Systeme aufgefaßt werden.

Die Ergebnisse werden außer durch die üblichen analytischen und spektroskopischen Techniken durch zwei Röntgenstrukturanalysen belegt.

## Einleitung

Die *nido*-oktaedrischen Verbindungen **A** konnten erstmals von H. Vahrenkamp et. al. [1] durch Umsetzung mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in die korrespondierenden *closo*-Cluster **B** überführt werden.

Wir konnten unlängst zeigen, daß diese in Schema 1 skizzierte Reaktion, bei der die freie Vierecksfläche von **A** formal mit einem  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Fragment überdacht wird, auch mit Verbindungen des Typs **A**, bei denen  $\text{X} = \text{Se}$  oder  $\text{Te}$  ist, gelingt [2].

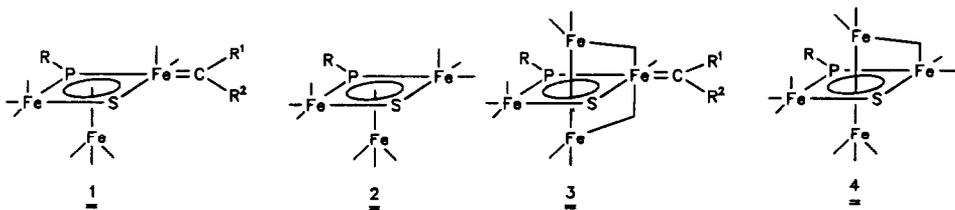


Schema 1. Aufstockung von *nido*-Clustern.

Die Verbindungen  $(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-S})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ , **2**, (Schema 2) lassen sich nicht mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in die korrespondierenden *closo*-Cluster überführen.

Durch Umsetzung von  $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$  [3] mit Thiocarbonylverbindungen hatten wir die carbensubstituierten Halbsandwichkomplexe **1** erhalten [4]. Während die vollständig CO-substituierten Verbindungen **2** (Schema 2) im Sinne von Schema 1 nicht reagieren, lassen sich die Carben-funktionalisierten Halbsandwichkomplexe **1** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in guten Ausbeuten zu den Tripeldeckerkomplexen **3** und **4** (Typ **B**) aufstocken.

Sowohl **A** als auch **B** (Schema 1) besitzen als *nido*- bzw. *closo*-Cluster im vollständig delokalisierten Modell nach Wade [5] die richtige Elektronenzahl. Ihre Struktur, ihre Reaktivität und insbesondere ihr elektrochemisches Verhalten wird jedoch am besten in einem partiell lokalisierten Modell deutlich, bei dem der Cyclus  $\overline{\text{Fe}(\text{CO})_3 \text{---} \text{PR} \text{---} \text{Fe}(\text{CO})_3 \text{---} \text{X}}$  als Metallaheterocyclobutadien gesehen wird [2,6].



- |  |  |
|--|--|
| 1a: $\text{R}=\text{Ph}$ ; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{NH}_2$ ; | 1b: $\text{R}=\text{Pr}$ ; $\text{R}^1=\text{Me}$ ; $\text{R}^2=\text{NH}_2$ |
| 2a: $\text{R}=\text{Ph}$ ;                                       | 2b: $\text{R}=\text{Pr}$   |
| 3a: $\text{R}=\text{Ph}$ ; $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{NH}_2$ ; | 3b: $\text{R}=\text{Pr}$ ; $\text{R}^1=\text{Me}$ ; $\text{R}^2=\text{NH}_2$ |
| 4a: $\text{R}=\text{Ph}$ ;                                       | 4b: $\text{R}=\text{Pr}$   |

Schema 2. Übersicht über die Verbindungen 1-4.



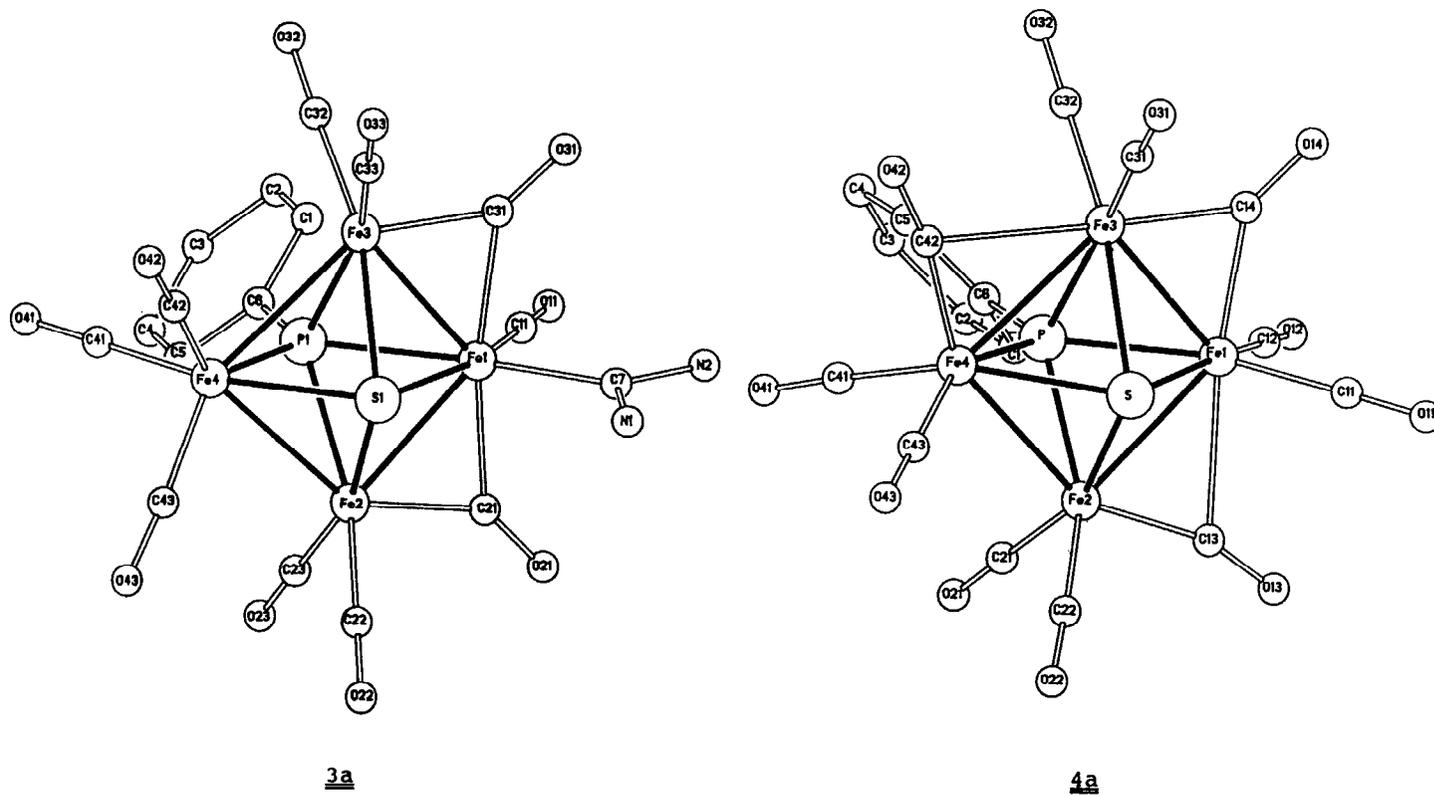


Fig. 1. Strukturen von 3a und 4a im Festkörper [7].

Tabelle 1

Abstände (pm) und Winkel (Grad) der Verbindungen 3a und 4a [7] <sup>a</sup>

	3a	4a
Fe(1)–Fe(2)	250.3(1)	257.7(4)
Fe(1)–Fe(3)	250.4(1)	248.3(4)
Fe(2)–Fe(4)	267.9(1)	267.1(4)
Fe(3)–Fe(4)	269.2(1)	262.0(6)
Fe(1)–S	247.8(1)	233.7(5)
Fe(2)–S	230.2(1)	231.3(5)
Fe(3)–S	229.9(1)	233.6(5)
Fe(4)–S	229.1(1)	230.2(5)
Fe(1)–P	233.5(1)	230.6(5)
Fe(2)–P	227.2(1)	224.9(5)
Fe(3)–P	225.2(1)	227.8(5)
Fe(4)–P	222.7(1)	224.0(5)
Fe(1)–C(21)	198.8(3)	
Fe(2)–C(21)	190.6(4)	
Fe(1)–C(31)	201.7(3)	
Fe(3)–C(31)	188.5(4)	
Fe(1)–C(13)		240.2(13)
Fe(2)–C(13)		183.5(13)
Fe(1)–C(14)		196.6(14)
Fe(3)–C(14)		193.9(14)
Fe(3)–C(42)		256.4(14)
Fe(4)–C(42)		180.7(13)
Fe–C <sub>co</sub>	173.9–179.0	177.58–181.4
Fe(1)–C(7)	195.2(4)	
C(7)–N(1)	134.3(4)	
C(7)–N(2)	133.0(5)	
Fe(1)–Fe(2)–Fe(4)	92.4(0)	88.5(0.1)
Fe(1)–Fe(3)–Fe(4)	92.1(0)	91.7(0.1)
Fe(2)–Fe(4)–Fe(3)	83.9(0)	87.3(0.3)
Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	91.6(0)	92.4(0.1)
Fe(1)–P–Fe(4)	110.2(0)	107.4(0.2)
Fe(2)–P–Fe(3)	105.0(0)	107.6(0.2)
Fe(1)–S–Fe(4)	103.3(0)	104.3(0.1)
Fe(2)–S–Fe(3)	102.6(0)	103.6(0.2)
P–Fe(1)–S	70.5(0)	73.1(0.1)
P–Fe(2)–S	74.9(0)	74.6(0.1)
P–Fe(3)–S	75.4(0)	73.6(0.2)
P–Fe(4)–S	76.0(0)	75.0(0.2)
Fe(1)–C(14)–Fe(3)		79.0(0.5)
Fe(1)–C(13)–Fe(2)		
Fe(3)–C(42)–Fe(4)		
Fe(2)–C(13)–O(13)		161.8(1.2)
Fe(4)–C(42)–O(42)		168.1(1.3)
Fe(1)–C(21)–Fe(2)	80.0(0.1)	
Fe(1)–C(31)–Fe(3)	79.8(0.1)	
S–Fe(1)–C(7)	99.2(0.1)	
P–Fe(1)–C(7)	169.7(0.1)	
Fe(1)–C(7)–N(1)	119.2(0.3)	
Fe(1)–C(7)–N(2)	125.3(0.2)	
N(1)–C(7)–N(2)	115.5(0.3)	

<sup>a</sup> Abweichung der letzten jeweils angegebenen Dezimalen in Klammern.

Röntgenstrukturanalysen von zweifach  $\mu_4$ -RP-verbrückten *closo*-oktaedrischen Übergangsmetallcarbonylclustern [9].

So findet man bei **3a** für die CO-verbrückten Bindungen Fe(1)–Fe(2) bzw. Fe(1)–Fe(3) Eisen–Eisen-Abstände von 250.3 bzw. 250.4 pm. Deutlich größere Bindungslängen werden für die nicht verbrückten Fe–Fe-Bindungen von **3a** gefunden (Fe(2)–Fe(4): 267.9 pm; Fe(3)–Fe(4): 269.2 pm). Ein interessanter Aspekt dabei ist die Tatsache, daß die beiden verbrückten, kürzeren Eisen–Eisen-Bindungen von dem Eisenatom ausgehen, das den Carbenliganden trägt (Fe(1)).

Die Lage des Carbenliganden in **3a** relativ zum Clustergerüst leitet sich von derjenigen in **1a** ab: Wie in **1a** [4] liegt das Carbenkohlenstoffatom in der Ebene des  $4\pi$ -Metallheterocyclus *cis*-ständig zum Schwefelatom. Das Carbenkohlenstoffatom C(7) ist erwartungsgemäß streng planar koordiniert (mittlere Abweichung von der besten Ebene: 0.1 pm). Die  $C_{\text{Carben}}\text{--N}$ -Bindungslängen in **3a** stimmen mit 134.3 und 133.0 pm sehr gut mit denjenigen in **1a** überein (**1a**: 134.2 und 134.2 pm). Die Rotationsstellung des Carbenliganden relativ zum Clustergerüst ist, wie der Torsionswinkel  $S\text{--}Fe(1)\text{--}C(7)\text{--}N(1)$  von  $5.3^\circ$  zeigt, nahezu coplanar zu der Ebene des viergliedrigen Rings  $Fe(1)\text{--}S\text{--}Fe(4)\text{--}P$ .

Die Struktur von **4a** leitet sich von derjenigen von **3a** dadurch ab, daß der Carbenligand in **3a** durch eine CO-Gruppe ersetzt ist. Wie in anderen Verbindungen vom Typ  $Fe_4(CO)_{11}(\mu_4\text{-RP})(\mu_4\text{-X})$  (X = RP [1], Te [2]) (Typ B in Schema 1) wird zwischen Fe(1) in der Basis der viergliedrigen  $\pi$ -Systems  $(CO)_3Fe\text{--}RP\text{--}Fe(CO)_3\text{--}X$  (**4a**: X = S) und dem Kappenatom Fe(3) eine symmetrische  $\mu_2$ -CO-Brücke ausgebildet. Der Abstand Fe(1)–Fe(3) ist mit 248.3 pm der kürzeste Eisen–Eisen Abstand im Molekül. Schwach unsymmetrische Carbonylbrücken werden zwischen Fe(2) und Fe(1) sowie zwischen Fe(4) und Fe(3) durch die CO-Gruppen C(13)O(13) und C(42)O(42) gebildet. Die übrigen Abstände und Winkel in **4a** entsprechen den Erwartungen [1,2,9].

#### Spektren von **3** und **4**

Die Verbindungen **3** und **4** sind kristalline tiefgrüne Festkörper, die sich mit oliv-grüner Farbe in Pentan nur mäßig, in Dichlormethan sehr gut lösen. Einen Überblick über die spektroskopischen Eigenschaften von **3** und **4** bietet Tabelle 2. Die IR-Spektren von **3** und **4** im  $\nu(\text{CO})$ -Stretschwingungsbereich entsprechen in ihrem Erscheinungsbild denjenigen der bereits bekannten Verbindungen  $Fe_4(CO)_{11}(\mu_4\text{-RP})(\mu_4\text{-X})$  (X = RP, Se, Te) [1,2]. Die IR-Spektren von **3** und **4** weisen sehr ähnliche Absorptionsmuster auf. Die Brückencarbonylgruppen geben Anlaß zu charakteristischen langwelligen Absorptionen. Die im Vergleich zu den Verbindungen **4** bei den Verbindungen **3** gefundene Verschiebung aller  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden zu tieferen Wellenzahlen läßt sich, ähnlich wie bei Verbindungspaar **1,2** [4], durch das zu CO unterschiedliche Verhältnis der  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Carbenliganden verstehen: Die im Vergleich zu CO größere  $\sigma$ -Donor- und kleinere  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit der Carbenliganden führt zu einer größeren den Clustergerüsten verbleibenden Ladungsdichte. Hieraus resultiert bei **3a,b** eine stärkere Rückbindung auf die zehn CO-Gruppen der Cluster.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **3** und **4** entsprechen den Erwartungen. Die stickstoffständigen Protonen der Carbenliganden von **3a,b** geben Anlaß zu jeweils zwei breiten Resonanzen bei 5.4 und 5.8 ppm (**3a**), bzw. bei 6.9 und 7.8 ppm (**3b**). Die Tatsache, daß sowohl die einfach als auch die zweifach aminosubstituierten

Tabelle 2

## Spektroskopische Daten der Verbindungen 3 und 4

Verb.	IR <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>	<sup>31</sup> P-NMR <sup>b</sup>	<sup>13</sup> C-NMR <sup>b</sup>
<b>3a</b>	2062m, 2016vs, 1995sh, 1975s, 1820br	5.4 (br, 2H); 5.8 (br, 2H); 6.4–7.3 (M, 5H)	273.8 (S)	128.1 (D, <i>J</i> (PC) = 12 Hz); 130.4 (S); 130.8 (D, <i>J</i> (PC) = 11 Hz); 218.1 (D, <sup>2</sup> <i>J</i> (PC) = 18 Hz); 220.2 (S)
<b>3b</b>	2061m, 2016vs, 1992s, 1976m, 1805vw	0.50 (DD, 6H, <sup>3</sup> <i>J</i> (PH) = 21.3 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> (HH) = 7.0 Hz); 1.69 (M, 1H); 2.45 (S, 3H); 6.9 (br, 1H); 7.8 (br, 1H)	324.8 (S)	21.8 (S); 33.9 (S); 37.3 (S); 220.0 (S); 268.7 (D, <sup>2</sup> <i>J</i> (PC) = 17 Hz)
<b>4a</b>	2079vw, 2035vs, 2012m, 1991w, 1835vw	6.4–7.5 (M, 5H)	255.9 (S)	127.4 (D, <i>J</i> (PC) = 10 Hz); 129.8 (S); 131.0 (D, <i>J</i> (PC) = 11 Hz); 145 (S); 215.3 (S)
<b>4b</b>	2078vw, 2034vs, 2006s, 1988w, 1838vw	0.47 (DD, 6H, <sup>3</sup> <i>J</i> (PH) = 22.1 Hz, <sup>3</sup> <i>J</i> (HH) = 7.0 Hz); 1.6 (M, 1H)	298.7 (S)	21.8 (S); 37.5 (D, <sup>1</sup> <i>J</i> (PC) = 13 Hz); 214.2 (S)

<sup>a</sup> In Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5:1. <sup>b</sup> In CDCl<sub>3</sub>, 296 K.

Carbenliganden zu jeweils zwei NH-Resonanzen in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren führen, läßt sich wie folgt deuten: Die Carbenliganden von **3a,b** sind um die Fe–C<sub>Carben</sub>-Bindungsachse frei drehbar; die Rotation der NH<sub>2</sub>-Gruppen um die C<sub>Carben</sub>–N-Bindungsachse ist aufgrund starker Doppelbindungsanteile der C–N-Bindung bereits bei Raumtemperatur behindert. Ein solches Verhalten wurde bei den aminocarben-substituierten Verbindungen **1** beobachtet und mittels dynamischer <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie eingehend untersucht [4].

Die <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen von **3** und **4** liegen in dem für  $\mu_4$ -RP-verbrückte Eisencarbonylcluster typischen Bereich [1,2,9].

Die für Carbenkomplexe belegte starke Abschirmung der Carbenkohlenstoffatome [10] wird auch bei den Verbindungen **3a,b** gefunden. Die Lage der Resonanzen stimmt mit 218.1 ppm (**3a**), bzw. 268.7 ppm (**3b**) sehr gut mit derjenigen der Carbenkohlenstoffatome von **1a** (220.7 ppm) und **1b** (275.4 ppm) [4] überein.

#### Cyclovoltammetrische Untersuchungen an 1–4

Die Cluster vom Typ **A** und **B** (Schema 1) lassen sich formal zerlegen in ein cyclisches metallorganisches  $\pi$ -System, das facial (Typ **A**) oder bifacial (Typ **B**) an metallorganische Kappenfragmente koordiniert ist. Auf diese Betrachtungsweise wurde wiederholt hingewiesen [6]. In einem einfachen MO-Modell können die Bindungsverhältnisse in **A** und **B** dadurch analysiert werden, daß man untersucht, wie die  $\pi$ -Orbitale der cyclischen  $\pi$ -Liganden mit den Orbitalen der überdachenden Kappenfragmente (Fe(CO)<sub>3</sub>, Fe(CO)<sub>2</sub>) in Wechselwirkung treten [2]. Ein wesentliches Resultat dieser Untersuchung ist die Aussage, daß bei Clustern des Typs **B**, die sich von einem viergliedrigen Ring durch Aufsetzen von zwei Kappen ableiten,

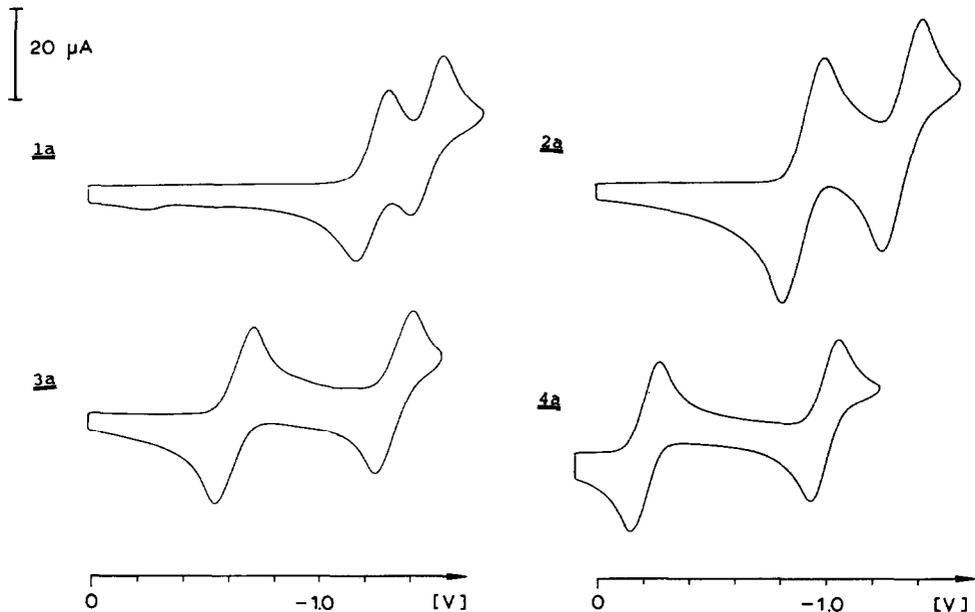


Fig. 2. Cyclische Voltammogramme der *nido/closo* Verbindungspaare 1a/3a bzw. 2a/4a. (Cyclovoltammogramme: Substanz  $10^{-3}$  molar in 0.1 molarer  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung; Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV/sec; Potentiale in Volt gegen ges. Kalomelektrode an Glassy Carbon Elektrode;  $25^\circ\text{C}$ .)

energetisch tief liegende, unbesetzte Orbitale aus Symmetriegründen vorhanden sein müssen, die bei Verbindungen des Typs A, die sich durch das Aufsetzen von nur einer Kappe von einem viergliedrigen  $\pi$ -System ableiten, nicht vorhanden sind [2].

Diese Aussage läßt sich experimentell verifizieren: Die cyclischen Voltammogramme zeigen übereinstimmend, daß sich Verbindungen des Typs B wesentlich leichter reduzieren lassen, als die korrespondierenden Verbindungen A [2]. Das

Tabelle 3

Redoxpotentiale <sup>a</sup> im Reduktionsbereich von 1–4

Verbindung	$E_{1/2}(1)$ (V)	$\Delta E$ (mV)	$E_{1/2}(2)$ (V)	$\Delta E$ (mV)	$\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$	
					$E_{1/2}^b$ (V)	$\Delta E^b$ (mV)
1a	-1.27	125	-1.50	130	0.45	140
3a	-0.64	120	-1.35	125	0.45	155
1b	-1.19	irr.	-1.64	irr.	0.44	70
3b	-0.63	110	-1.34	110	0.44	135
2a	-0.92	170	-1.35	170	0.45	150
4a	-0.21	120	-1.01	120	0.45	130
2b	-0.91	180	-1.34	175	0.43	130
4b	-0.24	140	-1.05	135	0.45	130

<sup>a</sup> 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/sec, Potentiale in Volt gegen ges. Kalomelektrode an Glassy Carbon Elektrode,  $25^\circ\text{C}$ . <sup>b</sup> Zur internen Standardisierung wurde jeweils das Potential des Redoxpaares  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$  gemessen.

durch cyclovoltammetrische Untersuchungen an den Verbindungen 1–4 (Fig. 2) gewonnene Datenmaterial (Tabelle 3) kann als weitere Stütze des in Lit. 2 entwickelten Modells angeführt werden.

In allen Fällen liegen die ersten Reduktionspotentiale der Verbindungspaare 1,3 bzw. 2,4 bei den Tripeldeckerkomplexen 3,4 um mehr als 0.5 V niedriger als bei den korrespondierenden Halbsandwichkomplexen 1,2.

Insgesamt reihen sich die elektrochemischen Daten der Verbindungen 1–4 sehr gut ein in die Ergebnisse von cyclovoltammetrischen Untersuchungen an Halbsandwich- und Tripeldeckerkomplexen, die sich von vier- und fünfgliedrigen cyclischen metallorganischen  $\pi$ -Systemen ableiten [2]; die Ergebnisse belegen die Nützlichkeit eines Konzepts, das Cluster als Derivate metallorganischer  $\pi$ -Systeme behandelt [6].

## 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: Bruker IFS 66;  $\text{CaF}_2$ -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;  $^{31}\text{P}$ :  $\text{P}(\text{OMe})_3$ ,  $\delta = 139$  ppm;  $^{13}\text{C}$ :  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta = 77$  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, sh = Schulter; NMR: S = Singulett, DD = Dublett von Dublett, M = Multiplett, br = breit.

### 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.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fa. Merck, Reinheitsgrad Uvasol) wurden mit Argon gesättigt und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb (3 Å) aufbewahrt. Das verwendete Leitsalz  $^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  wurde aus Essigester/Pentan (5 : 1) umkristallisiert, mit Pentan gewaschen, am Hochvakuum (ca  $10^{-2}$  mbar) bei  $60^\circ\text{C}$  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. Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG&G Princeton Applied Research. X–Y-Schreiber: BBC Goerz, Servagor (XT 733).

### Darstellung der Verbindungen 3 und 4

Je 1.0 mmol 1 (**1a**: 576 mg; **1b**: 541 mg) werden mit 5.0 mmol  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in 100 ml Toluol bei Raumtemperatur vier Stunden gerührt. Während dieser Reaktionsdauer tritt ein Farbwechsel von dunkelrot nach grün-braun ein. Nach Beendigung der Reaktion werden 2 g silanisierter Kieselgel zugegeben; anschließend wird das Lösungsmittel am Hochvakuum abkondensiert. Das so beladene

Tabelle 4

Ausbeuten und Charakterisierung von 3 und 4

Verbindung	Ausbeute mg (%) [mmol]	Analyse (Gef. (ber.) (%))			Schmelzpunkt <sup>a</sup> (°C)
		C	H	N	
3a	280(41) [0.41]	29.47 (29.69)	1.60 (1.32)	4.14 (4.08)	175 <sup>b</sup>
3b	250(38) [0.38]	27.82 (27.60)	1.90 (1.85)	2.17 (2.14)	169 <sup>b</sup>
4a	90(13) [0.13]	29.87 (30.40)	1.01 (0.75)		191
4b	60(9) [0.09]	26.49 (26.37)	1.33 (1.11)		185

<sup>a</sup> Unkorrigierte Werte. <sup>b</sup> Zersetzung.

Trägermaterial wird auf eine Kieselsäule überführt (Säulendimension: 25 × 2 cm, n-Pentan, Chromatographie bei -20°C (Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5:1), ergibt eine grün-braune Zone, die die Verbindungen 4 enthält. Mit steigender Polarität des Lösungsmittelgemischs (Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:1) wird nicht umgesetztes Edukt 1 in einer roten Zone eluiert. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird schließlich eine grün-braune Zone eluiert, die 3 enthält. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -30°C erhält man die Verbindungen 3 und 4 in Form dunkelgrüner analysenreiner Kristalle (Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysendaten sind in Tabelle 4 zusammengestellt).

Massenspektren (*m/z* (rel. Int. in %)).

3a: Fe<sub>4</sub>C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>10</sub>N<sub>2</sub>PS; *M*<sup>+</sup>: 688 (1); *M*<sup>+</sup> - *n*CO (*n* = 1-10): 660 (5), 632 (2), 604 (3), 576 (5), 548 (30), 520 (30), 492 (22), 464 (15), 436 (12), 408 (42); Fe<sub>4</sub>(PhP)S<sup>+</sup>: 364 (32); Fe<sub>3</sub>(CO)(PhP)S<sup>+</sup>: 336 (25); Fe<sub>3</sub>(PhP)S<sup>+</sup>: 308 (100); Fe<sub>3</sub>PS<sup>+</sup>: 231 (18); Fe<sub>3</sub>P<sup>+</sup>: 199 (8).

3b: Fe<sub>4</sub>C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>NPS; *M*<sup>+</sup>: 653 (3); *M*<sup>+</sup> - *n*CO (*n* = 1-10): 625 (21), 597 (26), 569 (18), 541 (28), 513 (74), 485 (58), 457 (61), 429 (37), 401 (44), 373 (100); Fe<sub>4</sub>(<sup>1</sup>PrP)S<sup>+</sup>: 330 (38); Fe<sub>3</sub>(<sup>1</sup>PrP)S(C(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>))<sup>+</sup>: 317 (58); Fe<sub>4</sub>PSH<sup>+</sup>: 288 (60); Fe<sub>3</sub>(<sup>1</sup>PrP)S<sup>+</sup>: 274 (60); Fe<sub>3</sub>PS<sup>+</sup>: 231 (85); Fe<sub>3</sub>S<sup>+</sup>: 200 (8); Fe<sub>2</sub>PS<sup>+</sup>: 175 (15).

4a: Fe<sub>4</sub>C<sub>17</sub>H<sub>5</sub>O<sub>11</sub>PS; *M*<sup>+</sup>: 672 (2); *M*<sup>+</sup> - *n*CO (*n* = 1-11): 644 (30), 616 (23), 588 (11), 560 (24), 532 (58), 504 (56), 476 (42), 448 (34), 420 (42), 392 (66), 364 (100); Fe<sub>3</sub>(CO)(PhP)S<sup>+</sup>: 336 (33); Fe<sub>3</sub>(PhP)S<sup>+</sup>: 308 (97); Fe<sub>3</sub>PS<sup>+</sup>: 231 (26); Fe<sub>3</sub>P<sup>+</sup>: 199 (6).

4b: Fe<sub>4</sub>C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>11</sub>PS; *M*<sup>+</sup>: 638 (3); *M*<sup>+</sup> - *n*CO (*n* = 1-11): 610 (23), 582 (16), 554 (10), 526 (20), 498 (68), 470 (56), 442 (39), 414 (38), 386 (59), 358 (72), 330 (48); Fe<sub>4</sub>PSH<sup>+</sup>: 288 (80); Fe<sub>4</sub>P<sup>+</sup>: 255 (34); Fe<sub>3</sub>PSH<sup>+</sup>: 232 (100); Fe<sub>3</sub>PS<sup>+</sup>: 231 (86); Fe<sub>2</sub>PS<sup>+</sup>: 175 (29); Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>: 112 (4).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der Belegschaft des Mikrolabors danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen. Frau S. Fiedler danken wir für die Aufnahme der Massenspektren.

## Literatur

- 1 H. Vahrenkamp und D. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C17.
- 2 B. Eber, D. Buchholz, G. Huttner, Th. Fässler, W. Imhof, M. Fritz, J.C. Jochims, J.C. Daran und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 401 (1991) 49.
- 3 H. Lang, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 4 B. Eber, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) 221.
- 5 K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, 18 (1976) 1.
- 6 G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 765, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 734; K. Knoll, Th. Fässler und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 309; K. Knoll, G. Huttner, Th. Fässler und L. Zsolnai, *ibid.*, 327 (1987) 255.
- 7 **3a**:  $C_{17}H_9Fe_4N_2O_{10}P_1S_1$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $a = 871.6(4)$ ,  $b = 975.7(4)$ ,  $c = 1406.8(5)$  pm,  $\alpha = 91.29(3)$ ,  $\beta = 93.05(4)$ ,  $\gamma = 103.16(3)^\circ$ ,  $V = 1162(1) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T = 213$  K, 3320 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2 < 2\theta < 48^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{min}^{-1}$ )  $2.5 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 2.62\%$ ,  $R_2 = 2.75\%$ .  
**4a**:  $C_{17}H_9Fe_4O_{11}P_1S_1$ ; orthorhombisch, Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33),  $Z = 4$ ,  $a = 1309.0(6)$ ,  $b = 1886(1)$ ,  $c = 884.3(4)$  pm,  $V = 2184(2) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $T = 213$  K, 2552 unabhängige Reflexe ( $I > 2\sigma$ ),  $2\theta$ -Bereich  $2 < 2\theta < 54^\circ$ , scan-Geschwindigkeit ( $^\circ \text{min}^{-1}$ )  $3 < \dot{\omega} < 29.3$ ,  $R_1 = 6.04\%$ ,  $R_2 = 5.31\%$ .  
 Die Messungen erfolgten auf einem Siemens (Nicolet Syntex)  $R3m/V$ -Diffraktometer, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL PLUS [11]. Weitere Informationen zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technischen Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55214, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 8 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) 337.
- 9 Weitere Daten von Röntgenstrukturanalysen von Verbindungen des Typs  $M_4(CO)_n(\mu_4\text{-RP})_2$  siehe Literaturzitate in J.F. Halet, R. Hoffmann und J.Y. Saillard, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1695.
- 10 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 11 G.M. Sheldrick, SHELXTL PLUS, Göttingen, 1988.