

Journal of Organometallic Chemistry, 428 (1992) 353–362
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22321

Cluster mit Fe_6Cd - und Fe_6Hg -Baueinheiten *

Werner Deck, Anne K. Powell und Heinrich Vahrenkamp

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg, Albertstr. 21, W-7800 Freiburg (Deutschland)

(Eingegangen den 23. August 1991)

Abstract

Various cadmium- and mercury-containing reagents were reacted with the anionic iron clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}^{2-}$ (1) and $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^{2-}$ (2) as their PPN salts. 1 and CdI_2 yield the cluster $(\text{PPN})_2[\text{Fe}_6\text{Cd}(\text{CO})_{22}]$ (3), which is also obtained from 2 and CdI_2 or 1 and $\text{ClCd}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$. The mercury-containing cluster $(\text{PPN})_2[\text{Fe}_6\text{Hg}(\text{CO})_{22}]$ (5), which is analogous to 3 is obtained from 1 or 2 with HgBr_2 . Upon varying the conditions $\text{PPN}[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{HgBr}]$ (4) can be obtained from these reactions as well. The structure determination of 3 reveals the coordination of two Fe_3 units to a central cadmium atom, which is surrounded by four iron atoms in a rather unsymmetrical coordination.

Zusammenfassung

Verschiedene cadmium- und quecksilberhaltige Reagenzien wurden mit den anionischen Eisenclustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}^{2-}$ (1) und $\text{Fe}_4(\text{CO})_{13}^{2-}$ (2) in Form ihrer PPN-Salze umgesetzt. 1 und CdI_2 ergeben den Cluster $(\text{PPN})_2[\text{Fe}_6\text{Cd}(\text{CO})_{22}]$ (3), der auch aus 2 und CdI_2 sowie aus 1 und $\text{ClCd}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ entsteht. Der zu 3 analoge quecksilberhaltige Cluster $(\text{PPN})_2[\text{Fe}_6\text{Hg}(\text{CO})_{22}]$ (5) entsteht aus 1 oder 2 mit HgBr_2 . Bei veränderten Bedingungen resultiert dabei der Komplex $\text{PPN}[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}\text{HgBr}]$ (4). Die Strukturanalyse von 3 ergab die Koordination von zwei Fe_3 -Einheiten an ein zentrales Cadmiumatom, das von vier Eisenatomen in recht unsymmetrischer Koordination umgeben ist.

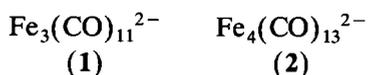
Von den verschiedenen Verfahren zur Gewinnung höherkerniger Cluster verdient dasjenige der Cluster-Expansion die größte Beachtung, weil es systematisches Vorgehen gestattet [1]. Viele neue Cluster wurden auf diese Weise gewonnen [2], und besonders die Erweiterung von Clustergerüsten mit goldhaltigen Bausteinen erwies sich als sehr fruchtbar [3]. Aber auch das Quecksilber als das Nachbar-element des Goldes zeigt hohe Neigung zur Anknüpfung an ein Clustergerüst. Spektakuläre Beispiele aus der jüngeren Zeit belegen seine Fähigkeit zum Aufbau und zur Verknüpfung vielkerniger Gebilde [4–8]. Wesentlich weniger

Correspondence to: Professor Dr. H. Vahrenkamp, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg, Albertstr. 21, W-7800, Deutschland.

* Professor Dr. W. Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

ausgeprägt ist die Neigung von Zink und Cadmium, Bestandteile von Clustern zu sein. Zwar gibt es zink- und cadmiumhaltige mehrkernige Metallcarbonyle, aber die Anbindung der beiden Metalle an Übergangsmetallcluster ist uns nicht geläufig [9*–12].

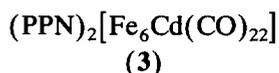
Unser Interesse an solchen Heterometall-Verknüpfungen resultiert aus unseren Studien zur Synthese und Stereochemie gemischtmetallischer Cluster [13]. In diesem Zusammenhang führten wir eine systematische Untersuchung der Nutzbarkeit der anionischen Carbonylmetallcluster des Eisens durch. Hieraus haben wir bisher über die Verknüpfung der Eisencluster mit phosphor-, arsen-, antimon- und bismuthaltigen Baueinheiten, mit Reagenzien der Edelmetalle Kupfer, Silber und Gold sowie mit Übergangsmetallcarbonyl-Baugruppen berichtet [14–16]. Hier beschreiben wir nun die Versuche zur Verknüpfung mit den Metallen der zweiten Nebengruppe. Zum Einsatz kamen jeweils die beiden anionischen Eisencarbonyle **1** und **2** in Form ihrer PPN-Salze.



Umsetzungen

Ohne Erfolg blieben die Reaktionen von **1** und **2** mit zinkhaltigen Reagenzien. Zwar wurden in Gegenwart von ZnBr_2 oder ZnI_2 die anionischen Eisencluster verbraucht, aber die entstehenden anionischen Produkte zersetzten sich bei der Aufarbeitung, und als isolierbare Spezies verblieben im wesentlichen $\text{PPN}[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

1 und **2** wurden dann mit einigen cadmiumhaltigen Reagenzien umgesetzt. Bei all diesen Reaktionen fiel als isolierbares Produkt nur die Verbindung **3** an. Sie entstand aus **1** mit CdI_2 in mäßiger Ausbeute, und in vergleichbaren Mengen auch aus **1** und $\text{ClCd}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ unter Verlust der Molybdäneinheit. Auch die Umsetzung von **2** mit CdI_2 ergab **3** in sehr geringer Menge. Dies bestätigt unsere Erfahrung aus den zuvor beschriebenen Umsetzungen, wo ebenfalls oft der Fe_4 -Cluster zu Derivaten des Fe_3 -Clusters abgebaut wurde [14–16]. Die Konstitution von **3** konnte nur über eine Strukturanalyse festgestellt werden.

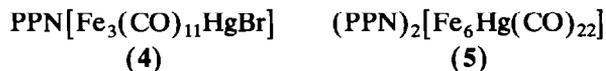


3 ist das erste echte Clusterderivat des Cadmiums. Um eine Verbindung dieses Typs auch als Neutralkomplex in die Hand zu bekommen, wurde versucht, **3** mit elektropositiven Reaktionspartnern zu derivatisieren. Doch weder CH_3I noch Ph_3PAuCl reagierten mit **3**, und nach Verschärfung der Reaktionsbedingungen mit halogenabspaltenden Reagenzien trat nur Zersetzung ein.

Mehr Verbindungen und bessere Ausbeuten wurden bei den Umsetzungen von **1** und **2** mit Quecksilberverbindungen erzielt. Bei heterogener Reaktionsführung (Aufschlammung der Reaktanden in THF) entstand aus **1** und HgBr_2 das einfach kantenverbrückte Fe_3 -Derivat **4**. Für **4**, das isolobal zu $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}^-$ ist, gibt es einige Analoga, vornehmlich aus der Rutheniumchemie [6,17]. Wurde die gleiche

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

Reaktion in homogener Phase (CH_2Cl_2) durchgeführt, so wurde statt **4** der Fe_6Hg -Cluster **5** isoliert, der anhand seiner IR-Daten als ein Homologes von **3** identifiziert wurde. Auch für **4** gibt es schon Analoga, z.B. die Neutralkomplexe $\text{Hg}[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NO})_2]_2$ [18] und $\text{Hg}[\text{HOs}_3(\text{CO})_9\text{S}]_2$ [6]. Wie schon im Falle von **3**, so lieferte auch hier die Umsetzung von **2** mit HgBr_2 ebenfalls den Cluster **5**.



Wenngleich die Quecksilberverbindungen **4** und **5** stabiler sind als der Cadmiumkomplex **3**, so ließen auch sie keine Derivatchemie zu. So gelang es nicht, **5** mit Ph_3PAuCl in einen Fe_6HgAu_2 -Neutralkomplex zu überführen. Auch die Umsetzungen von **1** oder **2** mit PhHgCl oder $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$, die in anderem Zusammenhang zum Clusteraufbau geeignet waren [6], ergaben keine isolierbaren Produkte. Der Versuch, aus **1** und Hg_2Cl_2 zu einem Clustergerüst mit Hg_2 -Einheiten zu kommen, führte hauptsächlich zur Abscheidung von elementarem Quecksilber und in geringer Ausbeute zur Bildung von **5**. Zusammenfassend läßt sich also feststellen, daß die beiden homologen Komplexe **3** und **5** die bevorzugten Inseln der Stabilität in dem hier beschriebenen Reaktionssystem sind.

Spektren und Struktur

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der neuen Komplexe ergeben keine Strukturinformation, da sie nur die Phenyl-Multiplikts der PPN-Kationen zeigen. Die IR-Spektren (Tab. 1) zeigen durch ihre geringe Bandenzahl das Vorliegen einfacher Komplexe an. Sie weisen die Strukturverwandtschaft von **3** und **5** durch ihre große Ähnlichkeit aus, und sie deuten auch für **4** an, daß darin ähnliche Metallcarbonyleinheiten wie in **3** und **5**, eben die $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ -Einheiten, vorkommen.

Aufschluß über die Konstitution der erhaltenen Komplexe gab die Kristallstrukturanalyse von **3**. Deren Details sind im experimentellen Teil wiedergegeben, Tab. 2 gibt Abstände und Winkel, und Fig. 1 zeigt die Atomanordnung. Prinzipiell läßt sich die Struktur von **3**, und damit auch die von **4** und **5**, auf diejenige des $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$ -Anions [15,19] zurückführen, wobei an der Stelle des H-Atoms das Cd-Atom angeordnet ist. Die zweimalige Anbindung der Fe_3 -Gerüste an den " μ_2 -Liganden" Cadmium erzeugt den erhaltenen Doppelcluster, der von vergleichbarem Typ wie die bekanntesten $(\text{M}_3)_2\text{Hg}$ -Komplexe [6,18] ist.

Die Betrachtung der Atomabstände (Tab. 2) und der gesamten Struktur des Doppelcluster-Anions (Fig. 1) vermittelt zunächst den Eindruck einer recht symmetrischen Molekülstruktur. Die Fe-Fe-Abstände sind alle sehr ähnlich (265–268 pm). Auch die Fe-Cd-Abstände schwanken nur sehr wenig um den Mittelwert von 274.3 pm, der allerdings deutlich größer ist als der Fe-Cd-Abstand von ca. 256 pm im Achtring-Komplex $[(\text{CO})_4\text{Fe-Cd}]_4$ [10]. Insgesamt ergibt sich dadurch für das

Tabelle 1

IR-Daten der neuen Komplexe (in THF, $\nu(\text{CO})$ in cm^{-1})

3	2047m 1981sst 1968Sch 1964Sch 1936s 1919s 1737s,br
4	2042s 1984sst 1951st 1891m 1778s,br
5	2056Sch 2040m 1986sst 1968Sch 1944m 1911m 1776ss 1735s,br

Tabelle 2

Wichtige Bindungsabstände (pm) und Winkel (°) im Komplex 3

Fe1-Fe2	265.4(3)	Fe1-Fe2-Fe3	60.5(1)
Fe1-Fe3	268.6(3)	Fe2-Fe3-Fe1	59.3(1)
Fe2-Fe3	265.4(3)	Fe3-Fe1-Fe2	60.3(1)
Fe4-Fe5	265.4(3)	Fe4-Fe5-Fe6	60.1(1)
Fe4-Fe6	267.9(3)	Fe5-Fe6-Fe4	59.5(1)
Fe5-Fe6	267.2(3)	Fe6-Fe4-Fe5	60.4(1)
Fe1-Cd	274.8(2)	Fe1-Cd-Fe2	57.9(1)
Fe2-Cd	273.3(2)	Fe4-Cd-Fe5	57.8(1)
Fe4-Cd	274.9(2)	Cd-Fe1-Fe2	60.8(1)
Fe5-Cd	274.3(2)	Cd-Fe2-Fe1	61.3(1)
		Cd-Fe4-Fe5	61.0(1)
		Cd-Fe5-Fe4	61.2(1)
<i>Ebenenwinkel</i>			
Fe1-Fe2-Fe3/Fe1-Fe2-Cd			125.3
Fe4-Fe5-Fe6/Fe4-Fe5-Cd			128.3
Fe1-Fe2-Cd/Fe4-Fe5-Cd			42.5
Fe1-Fe2-Fe3/Fe4-Fe5-Fe6			101.4

Schweratomgerüst von 3 eine Aneinanderreihung von vier nahezu gleichseitigen und gleichgroßen Dreiecken.

Bei genauerer Betrachtung der CdFe_6 -Atomanordnung, wie dies Fig. 2 zeigt, wird allerdings deren geringe Symmetrie deutlich. Die Koordination des zentralen Cadmiumatoms ist weit von der zu erwartenden Tetraedersymmetrie entfernt. Dies nicht nur wegen der kleinen Fe-Cd-Fe-Winkel, sondern auch dadurch, daß die beiden CdFe_2 -Ebenen nicht senkrecht aufeinander stehen, sondern miteinander nur einen Winkel von 42.5° bilden. Eine mögliche Ursache dafür ist die Tatsache, daß die beiden Eisen-Dreiecke bezüglich der CdFe_2 -Ebenen zur gleichen Seite geneigt sind. Dadurch entsteht sterische Spannung infolge Abstoßung zwischen Carbonylgruppen, die sich evtl. in der beobachteten Molekülform äußert.

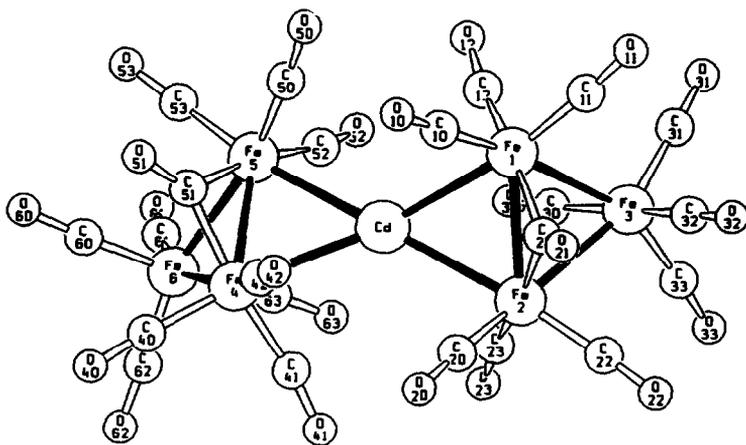


Fig. 1. Molekülstruktur des Anions von 3.

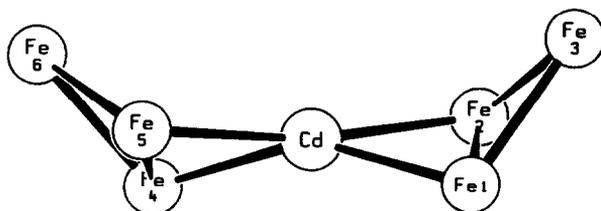


Fig. 2. Schweratomgerüst von 3.

Analogerweise stehen auch die beiden Fe_3 -Ebenen nicht senkrecht aufeinander, sondern bilden miteinander einen Winkel von 101° .

Die Anordnung der Fe_3 -Flügel zur idealisierten zentralen Molekülebene $\text{Fe1-Fe2-Cd-Fe4-Fe5}$ läßt eine isomere Anordnung zu, bei der die Fe_3 -Einheiten sich zu entgegengesetzten Seiten der zentralen Ebene neigen. Eine solche Anordnung wird für den quecksilberhaltigen Cluster $\text{Hg}[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_2^t\text{Bu})_2]$ [17] beobachtet. Analog zu 3 in seiner Schweratomanordnung ist dagegen der Cluster $\text{Hg}[\text{Fe}_2\text{CoCp}(\text{CO})_7(\mu_3\text{-COMe})_2]$ [20]. In beiden Analogverbindungen sind die zentralen Quecksilberatome ebenfalls in einer stark von der Tetraedersymmetrie abweichenden Anordnung von den Metallatomen koordiniert. Synthese und Strukturbestimmung von 3 liefern als wesentliche neue Information damit das erstmalige Anbinden des Cadmiums an Dreikerncluster und das Vorliegen einer reinen Metallcarbonylverbindung dabei.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken und die Synthese der Ausgangscluster 1 und 2 waren wie beschrieben [14,15].

Darstellung von 3

(a) *Aus 1 und CdI_2 .* Zu einer Lösung von 3.10 g (2.00 mmol) 1 in 40 ml CH_2Cl_2 wurden nacheinander 0.731 g (2.00 mmol) CdI_2 , 0.368 g (2.00 mmol) KPF_6 und 0.532 g (2.00 mmol) TINO_3 gegeben. Die sich von rotbraun nach schwarz verfärbende Lösung wurde 7 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit 40 ml Essigsäureethylester extrahiert und über eine G4-Fritte filtriert. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt, in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Methanol überschichtet. Innerhalb von 3 d kristallisierten 183 mg (8% bezogen auf 1) 3 aus. Die schwarzen Kristalle, die für die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, schmelzen bei 160°C (Zers.). Wurde bei gleichen Bedingungen aus CH_2Cl_2 /Ethanol kristallisiert, erhöhte sich die Ausbeute an 28 auf 16%. Dabei fielen schwarze, blättchenförmige Kristalle an, die für röntgenographische Untersuchungen ungeeignet waren.

(b) *Aus 1 und $\text{ClCd}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$.* Zu einer Lösung von 3.13 g ((2.02 mmol) 1 wurden 0.500 g (1.27 mmol) $\text{ClCd}[\text{MoCp}(\text{CO})_3]$ gegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei eine Farbänderung von rotbraun nach dunkelviolett eintrat. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Hexan gewaschen und nach Trocknen i. Vak. mit 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Nach Filtration und Einengen i. Vak. zur Trockne blieben 717 mg eines dunklen Öls

zurück. Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Methanol ergab 344 mg (16% bezogen auf **1**) **3** in Form feiner Kristallnadeln.

(c) Aus **2** und CdI_2 . Zu einer Lösung von 3.33 g (2.00 mmol) **2** in 40 ml CH_2Cl_2 wurden sukzessive 0.733 g (2.00 mmol) CdI_2 , 0.368 g (2.00 mmol) KPF_6 und 0.533 g (2.00 mmol) TlNO_3 gegeben. Nach 1 d Rühren bei Raumtemp. wurde das Solvens i. Vak. entfernt und mit 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Anschließend wurde von einem dunklen Niederschlag abfiltriert, der unumgesetztes **2** enthielt, und i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Zurück blieben 0.56 g eines dunklen Öls. Es wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Methanol überschichtet. Es trat teilweise Zersetzung ein. Nach erneuter Filtration wurde i. Vak. eingeeengt und auf -30°C abgekühlt. Es konnten 30 mg (1%) **3** als prismenförmige Kristalle erhalten werden.

Gef.: C, 52.63; H, 2.85; N, 1.33. $\text{C}_{94}\text{H}_{60}\text{CdFe}_6\text{N}_2\text{O}_{22}\text{P}_4$ (2410.9) ber.: C, 52.74; H, 2.82; N, 1.31%.

Darstellung von **4**

Zu einer Suspension von 1.59 g (1.02 mmol) **1** in 20 ml THF wurde innerhalb von 30 min eine Aufschlämmung von 0.180 g (0.500 mmol) HgBr_2 , 0.266 g (1.00 mmol) TlNO_3 und 0.184 g (1.00 mmol) KPF_6 zugetropft. Die zunächst klare THF-Phase färbte sich schwarz. Nach 1 h wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt und mit 10 ml Essigsäureethylester extrahiert. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei ein schwarzes Öl zurückblieb (Rohausbeute 0.93 g). Es wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Methanol überschichtet. Bei Raumtemp. schied sich ein schwarzes Öl ab, das verworfen wurde. Aus der Mutterlauge konnten bei -30°C 131 mg (10%) **4** als schwarze Kristalle erhalten werden, die bei 139°C (Zers.) schmelzen.

Gef.: C, 45.87; H, 2.35; N, 1.02. $\text{C}_{47}\text{H}_{30}\text{BrFe}_3\text{HgNO}_{11}\text{P}_2$ (1214.8) ber.: C, 46.47; H, 2.49; N, 1.15%.

Darstellung von **5**

(a) Aus **1** und HgBr_2 . 3.17 g (2.04 mmol) **1** in 40 ml CH_2Cl_2 wurden mit 0.735 g (2.04 mmol) HgBr_2 versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 50 ml Hexan gewaschen. Der schwerlösliche Rückstand wurde mit 50 ml Essigsäureethylester extrahiert, wobei ein schwarzes Öl zurück blieb. Der Extrakt wurde filtriert und i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Es wurde in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Methanol überschichtet. Bei Raumtemp. und nach Abkühlen der Mutterlauge auf 4°C wurden 841 mg (37% bezogen auf Fe) **5** als schwarze Kristalle erhalten, die bei 160°C schmelzen.

Gef.: C, 50.10; H, 2.66; N, 1.30. $\text{C}_{94}\text{H}_{60}\text{Fe}_6\text{HgN}_2\text{O}_{22}\text{P}_4$ (2229.1) ber.: C, 50.65; H, 2.71; N, 1.26%.

(b) Aus **2** und HgBr_2 . 1.72 g (1.05 mmol) **2** wurden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und nacheinander mit 0.186 g (0.516 mmol) HgBr_2 , 0.137 g (0.515 mmol) TlNO_3 und 0.05 g (0.51 mmol) KPF_6 versetzt. Es wurde 45 min bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und mit 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Mittels einer G4-Fritte wurde von einem sehr feinen, grauen Niederschlag abfiltriert und i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde zweimal mit je 50 ml n-Pentan im Ultraschallbad gewaschen, in CH_2Cl_2 aufgenommen und mit Methanol überschichtet. Es fielen 371 mg (31%) **5** als Pulver an.

Tabelle 3

Atomparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren für 3

Atom	x	y	z	U
Cd	0.0070(1)	0.2268(1)	0.2461(0)	0.0475(6)
Fe1	0.1498(2)	0.2705(1)	0.1686(1)	0.051(1)
Fe2	-0.0427(2)	0.3409(1)	0.1697(1)	0.048(1)
Fe3	0.1495(2)	0.4561(1)	0.1631(1)	0.064(1)
Fe4	-0.1454(2)	0.1026(1)	0.2943(1)	0.051(1)
Fe5	0.0611(2)	0.1403(2)	0.3329(1)	0.059(1)
Fe6	-0.1132(2)	0.1541(2)	0.3911(1)	0.066(1)
C10	0.128(1)	0.148(1)	0.1636(6)	0.059(9)
O10	0.1151(9)	0.0687(8)	0.1568(4)	0.080(7)
C11	0.252(1)	0.288(1)	0.1226(6)	0.064(9)
O11	0.320(1)	0.2921(9)	0.0929(5)	0.101(9)
C12	0.243(1)	0.284(1)	0.2212(6)	0.068(4)
O12	0.317(1)	0.2876(8)	0.2509(5)	0.096(4)
C20	-0.160(1)	0.256(1)	0.1618(5)	0.053(9)
O20	-0.2377(9)	0.2008(8)	0.1532(4)	0.080(7)
C21	0.031(1)	0.2729(9)	0.1201(5)	0.052(4)
O21	0.0063(8)	0.2416(7)	0.0781(4)	0.068(3)
C22	-0.085(1)	0.413(1)	0.1217(6)	0.058(9)
O22	-0.119(1)	0.4538(7)	0.0895(4)	0.079(7)
C23	-0.089(1)	0.401(1)	0.2223(6)	0.071(4)
O23	-0.1303(9)	0.4439(8)	0.2523(4)	0.090(4)
C30	0.137(2)	0.439(1)	0.2273(8)	0.08(1)
O30	0.142(1)	0.4431(9)	0.2721(5)	0.101(9)
C31	0.293(1)	0.501(1)	0.1688(7)	0.08(1)
O31	0.385(1)	0.5338(9)	0.1761(6)	0.11(1)
C32	0.146(2)	0.446(1)	0.0961(8)	0.092(6)
O32	0.147(1)	0.4440(9)	0.0528(6)	0.117(4)
C33	0.090(2)	0.560(1)	0.1647(7)	0.090(5)
O33	0.050(1)	0.6287(9)	0.1684(5)	0.107(4)
C40	-0.255(1)	0.025(1)	0.3176(6)	0.07(1)
O40	-0.329(1)	-0.0251(9)	0.3309(5)	0.106(9)
C41	-0.229(1)	0.194(1)	0.2775(5)	0.053(8)
O41	-0.2939(9)	0.2417(8)	0.2663(4)	0.089(8)
C42	-0.151(1)	0.048(1)	0.2368(6)	0.069(4)
O42	-0.154(1)	0.0084(8)	0.1977(5)	0.095(4)
C50	0.163(1)	0.103(1)	0.2953(6)	0.070(4)
O50	0.232(1)	0.0756(8)	0.2722(4)	0.093(4)
C51	-0.035(1)	0.028(1)	0.3153(6)	0.07(1)
O51	-0.0248(9)	-0.0556(8)	0.3159(5)	0.100(9)
C52	0.128(2)	0.256(1)	0.3455(6)	0.09(1)
O52	0.183(1)	0.324(1)	0.3591(5)	0.13(1)
C53	0.113(1)	0.089(1)	0.3853(7)	0.084(5)
O53	0.147(1)	0.0492(9)	0.4199(5)	0.114(4)
C60	-0.116(2)	0.038(1)	0.4109(8)	0.10(1)
O60	-0.111(1)	-0.037(1)	0.4265(7)	0.14(1)
C61	-0.041(2)	0.204(1)	0.4447(6)	0.09(1)
O61	0.012(1)	0.239(1)	0.4788(5)	0.16(1)
C62	-0.250(2)	0.166(1)	0.4055(7)	0.101(6)
O62	-0.339(1)	0.177(1)	0.4193(6)	0.139(5)
C63	-0.094(1)	0.259(1)	0.3580(7)	0.088(5)
O63	-0.091(1)	0.3369(9)	0.3456(5)	0.099(4)
P1	0.6972(3)	0.7049(2)	0.1385(1)	0.0397(8)
P2	0.5672(3)	0.8397(2)	0.0849(1)	0.0384(8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U
N1	0.6001(8)	0.7608(7)	0.1199(4)	0.042(3)
C71	0.4333(8)	0.9800(7)	0.1000(3)	0.061(4)
C72	0.3980(8)	1.0527(7)	0.1277(3)	0.091(5)
C73	0.4434(8)	1.0748(7)	0.1757(3)	0.091(5)
C74	0.5241(8)	1.0240(7)	0.1961(3)	0.089(5)
C75	0.5595(8)	0.9513(7)	0.1685(3)	0.066(4)
C70	0.5141(8)	0.9292(7)	0.1204(3)	0.045(3)
C81	0.3824(8)	0.7166(6)	0.0587(3)	0.062(4)
C82	0.2914(8)	0.6804(6)	0.0278(3)	0.078(5)
C83	0.2757(8)	0.7188(6)	-0.0193(3)	0.080(5)
C84	0.3509(8)	0.7935(6)	-0.0355(3)	0.076(5)
C85	0.4419(8)	0.8297(6)	-0.0046(3)	0.061(4)
C80	0.4577(8)	0.7913(6)	0.0425(3)	0.043(3)
C91	0.7288(8)	0.9855(6)	0.0599(3)	0.059(4)
C92	0.8179(8)	1.0260(6)	0.0318(3)	0.076(5)
C93	0.8562(8)	0.9761(6)	-0.0079(3)	0.072(4)
C94	0.8054(8)	0.8857(6)	-0.0194(3)	0.070(4)
C95	0.7162(8)	0.8452(6)	0.0087(3)	0.053(4)
C90	0.6780(8)	0.8951(6)	0.0484(3)	0.042(3)
C101	0.8272(6)	0.7226(6)	0.2270(3)	0.059(4)
C102	0.8421(6)	0.7372(6)	0.2787(3)	0.074(5)
C103	0.7518(6)	0.7535(6)	0.3077(3)	0.083(5)
C104	0.6466(6)	0.7552(6)	0.2849(3)	0.082(5)
C105	0.6316(6)	0.7407(6)	0.2332(3)	0.060(4)
C100	0.7219(6)	0.7243(6)	0.2042(3)	0.037(3)
C111	0.8896(7)	0.8207(5)	0.1198(3)	0.046(3)
C112	0.9897(7)	0.8475(5)	0.0956(3)	0.055(4)
C113	1.0269(7)	0.7884(5)	0.0598(3)	0.062(4)
C114	0.9639(7)	0.7025(5)	0.0481(3)	0.065(4)
C115	0.8637(7)	0.6756(5)	0.0722(3)	0.048(3)
C110	0.8266(7)	0.7348(5)	0.1081(3)	0.035(3)
C121	0.6717(8)	0.5193(6)	0.1671(3)	0.060(4)
C122	0.6331(8)	0.4244(6)	0.1610(3)	0.076(5)
C123	0.5742(8)	0.3919(6)	0.1171(3)	0.086(5)
C124	0.5538(8)	0.4544(6)	0.0793(3)	0.087(5)
C125	0.5924(8)	0.5493(6)	0.0855(3)	0.068(4)
C120	0.6513(8)	0.5818(6)	0.1294(3)	0.045(3)
P3	0.4142(3)	0.6317(3)	0.4002(1)	0.0506(9)
P4	0.2723(3)	0.7586(2)	0.3505(1)	0.0472(9)
N2	0.3610(8)	0.6875(7)	0.3573(4)	0.050(3)
C131	0.297(1)	0.6308(7)	0.4881(5)	0.108(6)
C132	0.211(1)	0.5946(7)	0.5191(5)	0.128(8)
C133	0.146(1)	0.5099(7)	0.5065(5)	0.111(7)
C134	0.167(1)	0.4614(7)	0.4630(5)	0.16(1)
C135	0.253(1)	0.4976(7)	0.4320(5)	0.118(7)
C130	0.318(1)	0.5823(7)	0.4446(5)	0.057(4)
C141	0.5670(9)	0.7896(8)	0.4170(4)	0.062(4)
C142	0.6555(9)	0.8435(8)	0.4428(4)	0.085(5)
C143	0.7012(9)	0.8100(8)	0.4866(4)	0.114(7)
C144	0.6584(9)	0.7226(8)	0.5047(4)	0.20(1)
C145	0.5699(9)	0.6687(8)	0.4789(4)	0.18(1)
C140	0.5242(9)	0.7022(8)	0.4351(4)	0.071(4)
C151	0.454(1)	0.524(1)	0.3195(5)	0.106(6)
C152	0.512(1)	0.460(1)	0.2943(5)	0.139(8)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Atom	x	y	z	U
C153	0.594(1)	0.418(1)	0.3199(5)	0.19(1)
C154	0.618(1)	0.438(1)	0.3707(5)	0.28(2)
C155	0.560(1)	0.501(1)	0.3959(5)	0.24(1)
C150	0.478(1)	0.544(1)	0.3703(5)	0.086(5)
C161	0.3133(8)	0.8726(6)	0.4345(3)	0.064(4)
C162	0.3632(8)	0.9527(6)	0.4602(3)	0.084(5)
C163	0.4165(8)	1.0278(6)	0.4337(3)	0.079(5)
C164	0.4199(8)	1.0227(6)	0.3814(3)	0.079(5)
C165	0.3699(8)	0.9426(6)	0.3557(3)	0.072(4)
C160	0.3166(8)	0.8676(6)	0.3823(3)	0.056(4)
C171	0.3297(7)	0.7460(6)	0.2513(3)	0.063(4)
C172	0.3197(7)	0.7656(6)	0.2003(3)	0.075(5)
C173	0.2387(7)	0.8195(6)	0.1834(3)	0.071(4)
C174	0.1677(7)	0.8539(6)	0.2175(3)	0.073(5)
C175	0.1778(7)	0.8342(6)	0.2685(3)	0.062(4)
C170	0.2588(7)	0.7803(6)	0.2854(3)	0.047(3)
C181	0.0656(8)	0.7668(5)	0.3948(4)	0.060(4)
C182	-0.0432(8)	0.7288(5)	0.4059(4)	0.075(5)
C183	-0.0827(8)	0.6367(5)	0.3919(4)	0.083(5)
C184	-0.0133(8)	0.5827(5)	0.3668(4)	0.087(5)
C185	0.0955(8)	0.6207(5)	0.3557(4)	0.073(5)
C180	0.1350(8)	0.7127(5)	0.3697(4)	0.051(4)

(c) Aus 1 und Hg₂Cl₂.

Eine Lösung von 1.56 g (1.00 mmol) **1** in 40 ml CH₂Cl₂ wurde mit 0.239 g (0.506 mmol) Hg₂Cl₂ versetzt und für 7 h bei Raumtemp. gerührt. Am Boden des Reaktionsgefäßes schied sich elementares Quecksilber ab. Es wurde abdekantiert, i. Vak. zur Trockne eingengt und mit 30 ml Essigsäureethylester extrahiert. Nach Filtration blieb ein unlöslicher, schwarzer Stoff zurück. Der Extrakt wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit (Rohausbeute: 0.33 g). Es wurde in CH₂Cl₂ gelöst und mit Methanol überschichtet. Da keine Kristallbildung eintrat, wurde i. Vak. eingengt und auf 4°C abgekühlt. Es schieden sich 160 mg (14% bezogen auf Fe) **5** kristallin ab.

Strukturanalyse [21]*

Kristalle von **3** (0.20 × 0.16 × 0.43 mm) wurden aus CH₂Cl₂ durch Überschichten mit Methanol erhalten. Sie gehören der Raumgruppe *P*1 an: *a* 1205.4(5), *b* 1443.9(4), *c* 2662.3(7) pm, α 90.60(2), β 91.56(3), γ 97.54(3)°, *Z* = 2, *V* = 4.5916 nm³, *d*_{ber.} = 1.54, *d*_{gef.} = 1.55 g cm⁻³, μ = 12.1 cm⁻¹. Mit einem Nonius CAD4-Diffraktometer wurden mit Mo-K α -Strahlung 6280 unabhängige Reflexe mit *I* ≥ 3σ(*I*) für 2θ = 2–44° erhalten. Die Struktur wurde ohne Absorptionskorrektur mit direkten Methoden gelöst. Bei der Verfeinerung wurden die Schweratome und die Atome der CO-Liganden anisotrop, alle anderen Atome isotrop gerechnet. Die Phenylringe der PPN-Kationen wurden als starre Körper behandelt. H-Atome wurden nicht in die Berechnung mit einbezogen. Mit 381 Parametern konvergierte die Lösung bei einem *R*-Wert von 0.068 und Restelektronendichte-Maxima von +1.1 und -0.5 · 10⁻⁶ e/pm³. Zu den Berechnungen wurden die Programme von

Sheldrick [22], zur Abbildung das Programm von Keller [23] benutzt. Tabelle 3 gibt die Atomparameter wieder.

Auf eine Diskussion der molekularen Details der PPN-Kationen kann verzichtet werden, da sie den Erfahrungswerten entsprechen. Erwähnt seien die PNP-Winkel von 145.8(7) und 139.5(7)°.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Europäischen Gemeinschaft (Grant No. ST2J-0347-C) unterstützt. Wir danken Frau B. Faber für die Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

Literatur und Bemerkungen

- 1 H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 169.
- 2 Vgl. D.F. Shriver, H.D. Kaesz und R.D. Adams (Hrsg.), *The Chemistry of Metal Cluster Compounds*, VCH Verlag, Weinheim, 1990.
- 3 P. Braunstein und J. Rosé, *Gold Bull.*, 18 (1985) 1.
- 4 B.F.G. Johnson, W.L. Kwik, J. Lewis, P.R. Raithby und V.P. Saharan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991) 1037.
- 5 L.H. Gade, B.F.G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin und H.R. Powell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1990) 110.
- 6 E. Rosenberg, J. Wang und R.W. Gellert, *Organometallics*, 7 (1988) 1093; E. Rosenberg, K.I. Hardcastle, M.W. Day, R. Gobetto, S. Hajela und R. Muftikian, *Organometallics*, 10 (1991) 203.
- 7 R. Reina, O. Rossell und M. Seco, *J. Organomet. Chem.*, 398 (1990) 285.
- 8 T.J. Henly und J.R. Shapley, *Organometallics*, 8 (1989) 2729.
- 9 Die Verbindungen $[\text{MFe}(\text{CO})_4]_4$ [10] erhalten das Zink oder Cadmium als Bestandteil eines Metallazyklus. In den Verbindungen $\text{Zn}_4\text{Ni}_2\text{Cp}_6$ [11] und $\text{M}_2\text{Co}_4(\text{CO})_{15}$ [12] sind Zink bzw. Cadmium jeweils an eine zentrale Ni₂- bzw. Co₂-Einheit als μ_2 -Liganden gebunden.
- 10 R.D. Ernst, T.J. Marks und J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2090.
- 11 P.H.M. Budzelaar, J. Boersma und G.J.M. van der Kerk, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 329.
- 12 J.M. Burlitch, S.E. Hayes und J.T. Lemley, *Organometallics*, 4 (1985) 167.
- 13 H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 400 (1990) 107.
- 14 W. Deck, M. Schwarz und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 1515.
- 15 W. Deck, A.K. Powell und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 431.
- 16 W. Deck und H. Vahrenkamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 599/600 (1991) 85.
- 17 S. Ermer, K. King, K.I. Hardcastle, E. Rosenberg, A.M. Manotti-Lanfredi, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1339.
- 18 M.P. Gomez-Sal, B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und S.N.A.B. Syed-Mustaffa, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C21.
- 19 L.F. Dahl und J.F. Blount, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1373.
- 20 L. Farrugia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 147.
- 21 Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55567, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 22 G.M. Sheldrick, *SHELX86*, Universität Göttingen, 1986.
- 23 E. Keller, *SCHAKAL86*, Universität Freiburg, 1986.