

*Journal of Organometallic Chemistry*, 428 (1992) 379–400  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22613

## Darstellung $\mu_3$ -Chalkogenverbrückter dreikerniger Carbonyleisencluster durch die Reaktionsfolge $\text{XCN}^-$ , $\text{Et}_3\text{O}^+$ . Aufbau und Dynamik von $(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_7\text{L}_2$ (X = S, Se, Te; L = CO, EtNC, P(OMe)<sub>3</sub>) \*

W. Imhof, G. Huttner, B. Eber und D. Günauer

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

(Eingegangen den 13. Dezember 1991)

### Abstract

The clusters  $(\mu_3\text{-PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$  produce adducts with chalcogenocyanates  $\text{XCN}^-$  (X = S, Se, Te) which, when alkylated with  $\text{Et}_3\text{O}^+$ , lead to the carbonyl clusters  $(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  (**1**) or their isonitrile substitution products  $(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{CNEt})$  (**2**), respectively. One or two CO groups of the clusters **1** can be substituted by trimethylphosphite (TMP) by means of thermal activation. In the case of the monosubstituted products  $(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{TMP})$  (**3**), the isomer which crystallizes is that in which one of the CO-groups at the apical iron of the square-pyramidal cluster **1** is substituted. In solution a slow isomerisation (on the NMR timescale) occurs to give substitution products in which the TMP ligand is bound to an equatorial iron. Only two of the three geometrically different ligand positions at the equatorial iron centre are markedly populated. The rapid exchange of the TMP ligand between these two positions is frozen out at 210 K. Activation barriers of about 50 kJ mol<sup>-1</sup> for this isomerisation process can be calculated from the coalescence temperature of the <sup>31</sup>P NMR resonances.

For the disubstituted products **4** a solid state structure is observed in which one TMP ligand is bound to the apical iron, and the second occupies an axial position at an equatorial iron. The <sup>31</sup>P NMR spectra of solutions of **4** demonstrate a dynamic equilibrium between all substitution patterns, in which both TMP ligands are bound separately to an iron centre of the cluster. Exchange between the positions at the apical iron and those at the equatorial iron centres appears to be slow on the NMR timescale. The exchange process between positions at the equatorial iron centres takes place rapidly and is frozen out at 200 K. Activation barriers of about 60 kJ mol<sup>-1</sup> for the corresponding exchange phenomena can be deduced from the coalescence temperatures.

The compounds **1** and all their substitution derivatives **2–4** show two reversible reductions in the cyclovoltammogram. The observed sequence of the reduction potentials corresponds to the nature of the substituents. The compounds **4** which are most difficult to reduce also show a reversible oxidation peak.

The results reported herein are documented by the conventional spectroscopic and analytical data as well as by seven X-ray diffraction studies.

Correspondence to: Professor Dr. G. Huttner, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, W-6900 Heidelberg, Deutschland.

\* Herrn Professor W. Beck zum 60. Geburtstag gewidmet.

## Zusammenfassung

Die Cluster  $(\mu_3\text{-PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$  bilden mit Chalkogenocyanaten  $\text{XCN}^-$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) Addukte, die durch Alkylierung mit  $\text{Et}_3\text{O}^+$  zu den Carbonylclustern  $(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  (**1**) bzw. deren Ethylisonitrilsubstitutionsprodukten  $(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{CNEt})$  (**2**) abreagieren. Eine oder zwei CO-Gruppen der Cluster **1** lassen sich bei thermischer Aktivierung durch Trimethylphosphit (TMP) austauschen. Die Monosubstitutionsprodukte  $(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{TMP})$  (**3**) kristallisieren jeweils in Form des Isomeren, bei dem eine der CO-Gruppen am apikalen Eisen der quadratisch-pyramidalen Cluster **1** substituiert ist. In Lösung findet eine auf der NMR-Zeitskala langsame Isomerisierung zu Substitutionsprodukten statt, in denen der TMP-Ligand an einem äquatorialen Eisen gebunden ist. Von den drei geometrisch verschiedenen Ligandpositionen an den äquatorialen Eisenzentren sind nur zwei nennenswert populiert. Der rasche Austausch des TMP-Liganden zwischen diesen zwei Positionen läßt sich bei 210 K einfrieren. Aus den Koaleszenztemperaturen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanzen lassen sich Aktivierungsbarrieren von *ca.* 50 kJ mol $^{-1}$  für den Isomerisierungsprozeß ableiten.

Für die Disubstitutionsprodukte **4** findet man im Festkörper eine Struktur, bei der ein TMP-Ligand am apikalen Eisen gebunden ist; der zweite TMP-Ligand besetzt eine axiale Position am äquatorialständigen Eisen. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Lösungen von **4** belegen ein dynamisches Gleichgewicht zwischen allen Substitutionsformen, bei denen die beiden TMP-Liganden jeweils einzeln an ein Eisenzentrum des Clusters gebunden sind. Der Austausch zwischen den Positionen am apikalen Eisen und denen an den äquatorialen Eisenzentren erfolgt auf der NMR-Zeitskala langsam. Der Austausch zwischen den Positionen an den äquatorialen Eisenzentren erfolgt rasch und läßt sich bei 200 K einfrieren. Aus den Koaleszenztemperaturen lassen sich Aktivierungsbarrieren um 60 kJ mol $^{-1}$  für die entsprechenden Austauschphänomene ableiten.

Die Verbindungen **1** und alle ihre Substitutionsderivate **2–4** zeigen im Cyclovoltammogramm zwei reversible Reduktionen. Für die Reduktionspotentiale wird der für die Art der Substituenten erwartete Gang beobachtet. Die am schwersten zu reduzierenden Verbindungen **4** zeigen zusätzlich einen reversiblen Oxidationspeak.

Die beschriebenen Resultate werden außer durch die üblichen spektroskopischen und analytischen Daten zusätzlich durch sieben Einkristallstrukturanalysen belegt.

## Einleitung

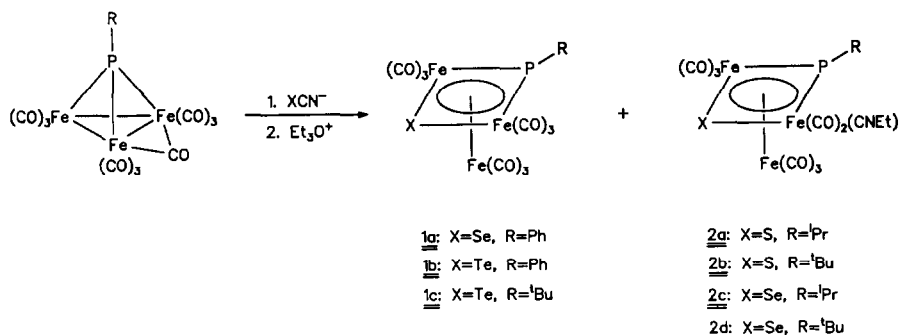
Der Aufbau von Clustern mit  $\mu_3$ -Chalkogenliganden gelingt auf einfache Weise durch Cyanidabstraktion aus clusterständigen Chalkogenocyanatliganden [1]. Durch diese Methodik waren ausgehend von  $(\mu_3\text{-PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$  die Cluster  $(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-X})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  mit  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$  in guten Ausbeuten erhalten worden [1]. Bei der Ausarbeitung dieser Reaktion haben wir nun beobachtet, daß neben den Verbindungen **1**, von denen wir die neuen Vertreter **1a–c** charakterisieren konnten, als isonitrilsubstituierte Derivate von **1** die Verbindungen **2a–d** entstehen (Schema 1). Die Ausbeute an **1c** liegt dabei über 70%; die Verbindungen **1a, b** mit phosphorständigem Phenylrest können nur in Ausbeuten um 40% erhalten werden.

## Ergebnisse

### Struktur und Spektroskopie von **1**

Der röntgenstrukturanalytisch ermittelte Bau von **1b** (Fig. 1, Tab. 1) entspricht in den vergleichbaren Details sehr gut dem, der für  $(\mu_3\text{-P}^i\text{Pr})(\mu_3\text{-Te})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$  ermittelt wurde [1]. Ebenso entsprechen die  $\nu$ -CO-IR- und die NMR-Daten (Tab. 3) denen, die für andere Verbindungen vom Typ **1** bekannt sind [1].

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



Schema 1. Darstellung der Verbindungen 1 und 2.

### Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen 2

Bei sorgfältiger chromatographischer Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhält man neben den Clustern 1 deren Ethylisonitrilsubstitutionsprodukte 2 in jeweils deutlich niedrigeren Ausbeuten. Die Isonitrilliganden in 2 lassen sich bereits an den charakteristischen  $\nu\text{-NC-IR}$ -Banden um  $2170\text{ cm}^{-1}$  erkennen (Tab. 3) [2].

Durch Röntgenstrukturanalyse von 2a,b und d wurde nachgewiesen, daß der EtNC-Substituent jeweils an ein äquatorial-ständiges Eisen gebunden ist und übereinstimmend an diesem Eisen eine äquatoriale Lage, in *trans*-Stellung zum ringständigen Phosphor einnimmt. Stellvertretend für die drei strukturanalytisch

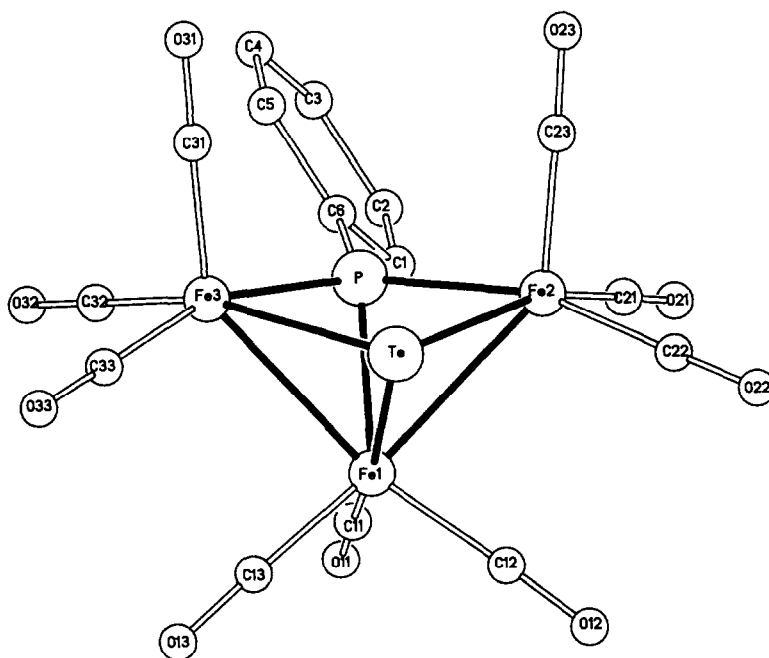


Fig. 1. Struktur von 1b [3\*].

Tabelle 1

Abstände (pm) und Winkel (°) von **1b**<sup>a</sup>

Fe1–Fe2	271.5(2)	Fe1–Fe3	271.2(2)
Fe1–Te	254.6(2)	Fe1–P	223.8(2)
Fe2–Te	256.4(2)	Fe3–Te	255.4(2)
Fe2–P	218.6(2)	Fe3–P	218.0(2)
Fe–C <sub>CO</sub>	179.6(6)		
Fe2–Te–Fe3	91.1(1)	Te–Fe3–P	77.3(1)
Fe3–P–Fe2	113.7(1)	P–Fe2–Te	77.0(1)
Te–Fe1–P	76.5(1)	Fe2–Fe1–Fe3	84.7(1)
Fe2–Fe1–Te	58.2(1)	Te–Fe1–Fe3	58.0(1)
Fe3–Fe1–P	51.2(1)	P–Fe1–Fe2	51.3(1)

Abweichungen von der Ebene durch Fe2–Te–Fe3–P (pm): Fe2 6.9, Te –5.5, Fe3 6.9, P –8.3

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

charakterisierten Verbindungen **2** gibt Fig. 2 den Bau von **2d** wieder. Die wichtigsten Abstände und Winkel von **2a,b** und **d** enthält Tab. 2. Die Gerüststrukturen von **2** entsprechen sehr gut dem Bau der Stammverbindungen **1** [1].

Bei den  $\mu_3$ -S-verbrückten Verbindungen **2a,b** findet man in den NMR-Spektren jeweils die Signalgruppen, die der statischen, strukturanalytisch bestimmten Anordnung dieser Komplexe entsprechen (Tab. 3). Bei den Komplexen **2c,d** deuten die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren das Vorliegen von zwei Isomeren in Lösung an: Für **2c** findet man bei 25°C zwei <sup>31</sup>P-NMR-Signale (420.3 und 429.8 ppm) im Intensitätsverhältnis von ungefähr 4/1. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Verbindung

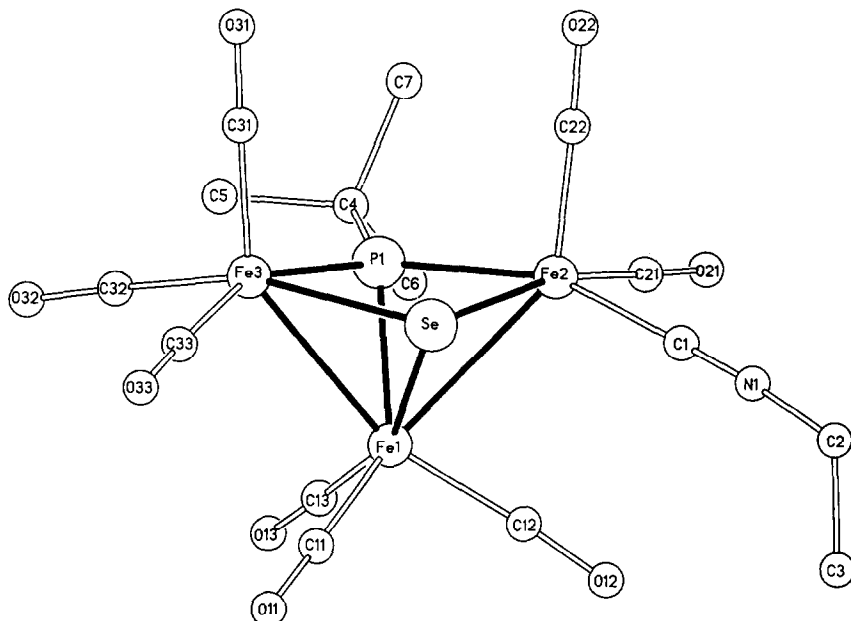
Fig. 2. Struktur von **2d** [3\*].

Tabelle 2

Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von **2a**, **2b** und **2d**<sup>a</sup>

	<b>2a</b> (X = S; R = <sup>i</sup> Pr)	<b>2b</b> (X = S; R = <sup>t</sup> Bu)	<b>2d</b> (X = Se; R = <sup>t</sup> Bu)
Fe1-Fe2	266.3(2)	267.8(1)	270.2(3)
Fe1-Fe3	264.1(2)	263.5(1)	265.9(3)
Fe1-P1	224.7(2)	225.2(2)	225.0(3)
Fe2-P1	217.2(2)	218.4(1)	219.5(3)
Fe3-P1	218.9(3)	221.0(1)	221.9(3)
Fe1-X	225.2(2)	225.5(1)	237.6(2)
Fe2-X	224.9(3)	224.5(2)	236.4(2)
Fe3-X	225.4(2)	225.5(1)	237.6(2)
Fe2-C1	189.8(7)	190.4(5)	190.7(8)
C1-N1	113.7(9)	114.4(6)	116.3(9)
N1-C2	143(1)	144.1(7)	142(1)
Fe-C <sub>CO</sub>	177.8(9)	178.1(6)	179.1(9)
Fe2-P1-Fe3	106.5(1)	105.5(1)	108.2(1)
Fe2-X-Fe3	101.8(1)	102.0(1)	98.0(1)
X-Fe1-P1	75.2(1)	75.6(1)	76.6(1)
X-Fe3-P1	74.7(1)	74.9(1)	75.9(1)
P1-Fe2-C1	157.8(2)	158.8(2)	157.6(3)
X-Fe2-C1	87.5(3)	88.3(2)	87.0(3)
Fe2-C1-N1	177.9(8)	177.7(4)	175.8(8)
C1-N1-C2	177.8(8)	178.9(5)	176.2(9)

Abweichungen von der Ebene Fe2-X-Fe3-P (pm):

**2a:** Fe2 9.7, S -9.3, Fe3 9.7, P1 -10.2**2b:** Fe2 -10.1, S 9.7, Fe3 -10.0, P1 10.4**2d:** Fe2 -8.4, Se 7.6, Fe3 -8.3, P1 9.2<sup>a</sup> Abweichungen der letzten jeweils angegebenen Dezimalen in Klammern.

findet man entsprechend Signalgruppen für die Methylenprotonen des Isonitril-liganden ebenfalls im Verhältnis 4/1 (Tab. 3). Die Methyl-Resonanzen von **2c** liegen in einem so engen Bereich, daß eine Zuordnung zu den beiden Isomeren im Einzelnen nicht möglich ist; ebensowenig läßt sich die für die Isopropyl-CH-Gruppe beobachtete Multipletstruktur auf die Komponenten der einzelnen Isomeren hin auflösen. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **2c** konnten unter den angewendeten Aufnahmebedingungen sowie wegen der begrenzten Löslichkeit von **2c** nur die Signale der Hauptkomponente des Isomerengemisches beobachtet werden. Das durch den Quadrupoleffekt des Stickstoffatoms zusätzlich verbreiterte <sup>13</sup>C-Signal des koordinierten Isonitril-Kohlenstoff-Zentrums konnte für keine der Verbindungen **2** beobachtet werden. Für **2d** erhält man im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum neben dem Hauptsignal bei 449.1 ppm (Tab. 3) ein weiteres Signal bei 458.2 ppm. Die relative Intensität der beiden Signale liegt bei weniger als 10/1; weder im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2d** (Überlagerung und kleine Intensität) noch in dessen <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum lassen sich Signalgruppen finden, die der Unterschlußkomponente des Isomerengemisches **2d** zuzuordnen wären. Die Spektren entsprechen dem, was man für den strukturanalytisch belegten Bau von **2d** erwarten würde.

Die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **2c** und **d** belegen, daß diese Verbindungen in zwei isomeren Formen auftreten. Die an den Verbindungen vom Typ **3** (s.u.)

Tabelle 3

## Spektroskopische Daten der Verbindungen 1a–c, 2a–d, 3a und 3b

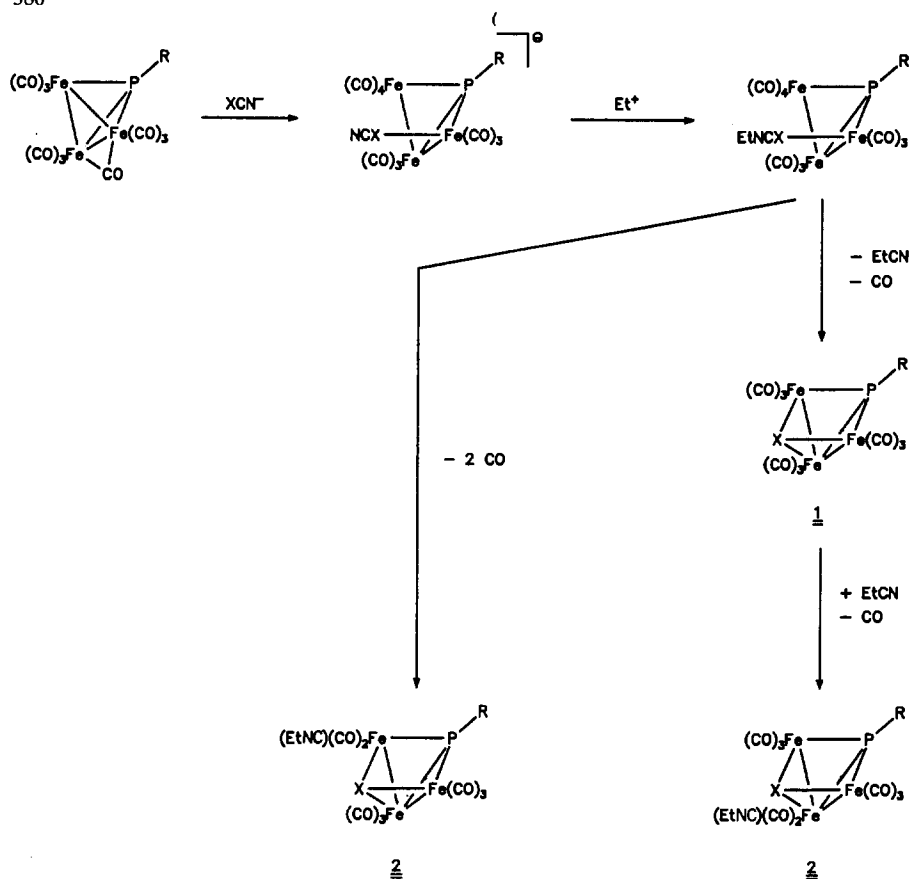
Verbindung	IR <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>	<sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H}-NMR <sup>b</sup>	<sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR <sup>b</sup>
<b>1a</b>	2083w, 2052vs, 2032vs, 2012s 1998m	7.53–7.64(M)	378.2(S)	128.9(D), <sup>3</sup> J(PC) = 10 131.4(D), <sup>2</sup> J(PC) = 8 131.9(S) 141.8(D), <sup>1</sup> J(PC) = 12 206.5(br) 212.0(S)
<b>1b</b>	2084vw, 2075vw, 2046vs, 2027vs 2007s, 1995m	7.55–7.71(M)	403.1(S)	128.8(D), <sup>3</sup> J(PC) = 10 131.1(D), <sup>2</sup> J(PC) = 8 131.6(S) 146.0(D), <sup>1</sup> J(PC) = 12 207.8(br) 213.0(S)
<b>1c</b>	2073vw, 2043vs, 2023vs, 2000s 1987m	1.58(D), <sup>3</sup> J(PH) = 15	482.6(S)	31.5(D), <sup>2</sup> J(PC) = 5 50.9(D), <sup>1</sup> J(PC) = 18 208.4(br) 213.4(S)
<b>2a</b>	2174w, 2062s, 2020vs, 2013s, 1994m, 1981m, 1976sh	1.3–1.5(M, 9H) 2.92(M, 1H) 3.63(Q, 2H), <sup>3</sup> J(HH) = 7	399.9(S)	15.0(S) 22.3(D), <sup>2</sup> J(PC) = 5 39.1(S) 39.6(D), <sup>1</sup> J(PC) = 14 207.8(br) 213.1(S)
<b>2b</b>	2173w, 2061s, 2019vs, 2011vs 1993m, 1982w, 1965sh	1.42(D, 9H), <sup>3</sup> J(PH) = 16 1.40(T, 3H), <sup>3</sup> J(HH) = 7 3.69(Q, 2H), <sup>3</sup> J(HH) = 7	427.0(S)	15.0(S) 30.8(S) 39.7(S) 45.2(S) 213.4(S)
<b>2c</b>	2170m, 2059vs, 2017vs, 2011vs, 1990s, 1977m	1.26–1.55(M, 12H) 2.84–3.05(M, 1H) 3.64(Q, 1.6H), <sup>3</sup> J(HH) = 7 3.82(Q, 0.4H), <sup>3</sup> J(HH) = 7	420.3(S) 429.8(S)	15.0(S) 22.5(D), <sup>2</sup> J(PC) = 18 39.8(S) 41.6(D), <sup>1</sup> J(PC) = 20 208.5(br) 213.9(S)
<b>2d</b>	2172m, 2061s, 2049vw, 2031s, 2018vs, 2011vs, 1993s, 1981m	1.45(D, 9H), <sup>3</sup> J(PH) = 16 1.56(T, 3H), <sup>3</sup> J(HH) = 12 3.62–3.69(M, 2H)	449.1(S) 458.2(S)	15.1(S) 32.3(D), <sup>2</sup> J(PC) = 23 39.8(S) 46.5(D), <sup>1</sup> J(PC) = 26 208.8(br) 215.5(S)
<b>3a</b>	2062w, 2035vs, 1997s, 1988s 1975w, 1931vw	1.51(D, 9H), <sup>3</sup> J(PH) = 17 3.79(D, 9H), <sup>3</sup> J(PH) = 12	175.6(D), <sup>2</sup> J(PP) = 45 452.4(D), <sup>2</sup> J(PP) = 45	31.2(S) 46.4(D), <sup>1</sup> J(PC) = 26 52.7(D), <sup>2</sup> J(PC) = 6 52.9(D), <sup>2</sup> J(PC) = 5 208.5(br) 214.1(S)

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Verbindung	IR <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR <sup>b</sup>	<sup>31</sup> P( <sup>1</sup> H)-NMR <sup>b</sup>	<sup>13</sup> C( <sup>1</sup> H)-NMR <sup>b</sup>
<b>3b</b>	2056m, 2029s,	1.51(D), <sup>3</sup> J(PH) = 15	179.0(br)	31.4(S)
	2023vs, 1995sh,	1.59(D), <sup>3</sup> J(PH) = 15	181.2(D),	49.3(D), <sup>1</sup> J(PC) = 26
	1986vs, 1974sh	3.72(D), <sup>3</sup> J(PH) = 12	<sup>2</sup> J(PP) = 35	52.8(D), <sup>2</sup> J(PC) = 5
	1957vw	3.79(D), <sup>3</sup> J(PH) = 12	467.5(br)	53.1(D), <sup>2</sup> J(PC) = 6
		477.2(D),	209.7(br)	
		<sup>2</sup> J(PP) = 35	214.8(S)	
<b>4a</b>	2044m, 2000vs,	1.39(D), <sup>3</sup> J(PH) = 16	168.7(br)	31.3(S)
	1981sh, 1974vs,	1.43(D), <sup>3</sup> J(PH) = 16	177.1(br)	45.3(D), <sup>1</sup> J(PC) = 26
	1954w, 1920vw	3.81–3.65(M)	179.5(D),	52.4(br)
			<sup>2</sup> J(PP) = 44	209.6(br)
		425.7(T),	215.7(S)	
		<sup>2</sup> J(PP) = 76		
		433.5(D),		
		<sup>2</sup> J(PP) = 44		
<b>4b</b>	2039m, 2030m,	1.48(D), <sup>3</sup> J(PH) = 16	174.8(D),	31.5(S)
	1991vs, 1980s	1.50(D), <sup>3</sup> J(PH) = 16	<sup>2</sup> J(PP) = 67	48.1(D), <sup>1</sup> J(PC) = 26
	1971s, 1958sh,	3.80–3.64(M)	182.0(br)	52.6(br)
	1935sh	3.80–3.64(M)	184.7(D),	210.8(br)
			<sup>2</sup> J(PP) = 38	215.6(S)
		455.2(T),		
		<sup>2</sup> J(PP) = 70		
		461.0(D),		
		<sup>2</sup> J(PP) = 38		

<sup>a</sup> Gelöst in Pentan, außer **4a**, **4b**: gelöst in Pentan/Dichlormethan (10/1). <sup>b</sup> In CDCl<sub>3</sub>, 296 K, δ (ppm), J (Hz).

gewonnenen Daten lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß das jeweils in kleinerer Konzentration auftretende Isomer dasjenige ist, bei dem der Isonitrilligand am apikalen Eisen gebunden ist. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß die für die beiden Isomeren von **2c** charakteristischen <sup>31</sup>P-NMR-Signale auch beim Erwärmen bis auf 70°C weder eine Verbreiterung noch eine Veränderung ihrer relativen Intensität zeigen. Der Austausch von apikalen und äquatorialen Eisenzentren in quadratisch-pyramidalen Carbonyleisenclustern ist an anderen Verbindungen als möglicher Isomerisierungsweg belegt [4]. Für die Verbindungen **1** und ihre Substitutionsderivate findet dieser Austausch im experimentell zugänglichen Temperaturbereich nicht oder nur sehr langsam statt; der Austausch zwischen den verschiedenen Ligandpositionen an den äquatorialen Eisenzentren erfolgt dagegen leicht (s.u.). Auf diese Beobachtung gestützt ist die Annahme plausibel, daß das für **2c,d** jeweils beobachtete zweite Isomer den Isonitrilliganden am apikalen Eisen gebunden enthält. Diese Stellung des Substituenten entspricht der, die häufig für Monosubstitutionsprodukte quadratisch-pyramidaler Carbonyleisencluster gefunden wird [4]. Ausnahmen von dieser hier skizzierten Regelmäßigkeit findet man, wenn der Phosphanligand sehr sperrig ist, wie im <sup>t</sup>BuP(OMe)<sub>2</sub>-Substitutionsprodukt von (η<sup>2</sup>-μ<sub>3</sub>-HCCPhS)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> [5], sowie für die Monosubstitutionsprodukte von Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>-X)<sub>2</sub> (X = NPh, PPh) mit P(OMe)<sub>3</sub> [6]. In diesen Fällen wird der Substituent an einem ringständigen Eisen in einer, bezogen auf den Ring, axialen Stellung gefunden [5,6,9]. Die μ<sub>3</sub>-P-verbrückte Verbindung zeigt in Lösung eine



Schema 2. Hypothese zur Bildung der verschiedenen Isomeren von Verbindung 2.

langsame Isomerisierung zu der am apikalen Eisenatom substituierten Verbindung (s. **3a,3b**) [9a], während das NPh-überbrückte Derivat auch beim Erwärmen der Probe keine Tendenz zur Isomerisierung zeigt [9b]. Für die Substitution der Cluster  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})_2$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) mit  $\text{P}(\text{OR})_3$  wird NMR-spektroskopisch ein Gemisch zweier Monosubstitutionsprodukte gefunden, wobei die Hauptkomponente dem Isomer entspricht, das die  $\text{P}(\text{OR})_3$ -Gruppe an einem ringständigen Eisen in axialer Position trägt [6b,7]. Die strukturanalytisch für **2a,b,d** gefundene Stellung des Isonitrilliganden in, bezogen auf den Ring, äquatorialer Position an einem ringständigen Eisenzentrum der quadratisch-pyramidalen Cluster ist daher ungewöhnlich. Sie kann unter der Annahme erklärt werden, daß bei der Darstellung von **2** aus  $(\mu_3\text{-PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$ , welche die Spaltung der X-C-Einheit impliziert (s. Schema 2), jeweils das Isomer mit äquatorialständigem Isonitril unter kinetischer Kontrolle primär entsteht (Schema 2). Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß Thioketoverbindungen  $\text{R}_2\text{CS}$  an  $(\mu_3\text{-PR})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}$  so gespalten werden, daß Cluster vom Substitutionstyp **2** ( $\text{X} = \text{S}, \text{R}_2\text{C}$  anstelle von  $\text{RNC}$ ) gebildet werden [8]. Da die Verbindungen **2** nur als Nebenprodukte im Zuge der Darstellung von **1** erhalten werden, ist ersichtlich, daß die Isonitrilliganden von **2** durch  $\text{CO}$  verdrängt werden können. In den Reaktionslösungen befindet



sich daher freies Isonitril; sein Angriff auf **1** könnte zur Bildung der Isomeren von **2** mit Substitution am apikalen Eisen führen (Schema 2).

### Substitutionsreaktion von **1** mit $P(OMe)_3$

Thermisch induzierte Substitutionsreaktionen an symmetrisch verbrückten Clustern  $Fe_3(CO)_9(\mu_3-X)_2$ , die ansonsten mit **1** isostrukturell sind, wurden insbesondere unter Verwendung von  $P(OMe)_3$  und  $P(OPh)_3$  für eine große Anzahl von Kappenfragmenten untersucht ( $X = NR, PR, S, Se, Te$ ) [6,7]. Die meisten dieser Substrate reagieren sehr langsam und unselektiv zu Gemischen von ein-, zwei- und dreifach substituierten Clustern. Eine Möglichkeit selektiv die verschiedenen Substitutionsgrade zu synthetisieren bietet die elektrochemische Aktivierung der voll CO-substituierten Stammverbindungen in Gegenwart eines Überschusses  $P(OMe)_3$  [9]. Das Substitutionsverhalten der unsymmetrisch verbrückten Verbindungen  $Fe_3(CO)_9(\mu_3-PR)(\mu_3-X)$  (**1**) wurde mit  $P(OMe)_3$  (TMP) als Ligand genauer untersucht. Die Verbindungen **1c** und **d** [1] reagieren mit TMP erst bei 50°C und in Gegenwart eines zehnfach molaren Überschusses dieses Liganden mit präparativ akzeptabler Geschwindigkeit. Nach kurzen Reaktionszeiten entstehen vorwiegend die Monosubstitutionsprodukte **3**; längere Reaktionszeiten (3–4 h) führen zu einer Erhöhung des Anteils an den Disubstitutionsprodukten **4**. Auch nach dieser Zeit haben die Edukte **1** noch nicht vollständig abreagiert. Eine weitere Verlängerung der Reaktionsdauer verbietet sich wegen zunehmender Zersetzung; charakterisierbares Zersetzungsprodukt ist dabei  $(\mu_3-PR)_2Fe_3(CO)_9$  [10].

### Struktur von **3**

Die Struktur der Monosubstitutionsprodukte **3a, b** (Fig. 3, 4, Tab. 4) entspricht der Erwartung: Jeweils ist eine Carbonylgruppe am apikalen Eisen des Clustergerüsts durch den TMP-Liganden ersetzt. Die Gerüststrukturen von **3a** und **3b** entsprechen einander in den vergleichbaren Details. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich lediglich in der Rotationsstellung des apikalen  $Fe(CO)_2(TMP)$ -Bausteins relativ zum viergliedrigen Ring (Fig. 3, 4, Tab. 4).

### Spektroskopie von **3**

Frisch hergestellte Lösungen von **3a** enthalten zunächst ausschließlich ein Isomer, dem die für den Festkörper gefundene Struktur zuzuordnen ist. Die  $^1H$ - und  $^{31}P$ -NMR-Daten dieses Isomeren sind in Tabelle 3 aufgeführt. Während der Zeit, die für die Aufnahme eines  $^{13}C$ -NMR-Spektrums von **3a** benötigt wird (8 h), entstehen unter den Meßbedingungen (ca. 30°C) weitere Isomere von **3a**, wobei aus dem  $^{13}C$ -NMR-Spektrum auf das Vorliegen von wenigstens zwei Isomeren aus dem Auftreten von zwei Signalgruppen für zwei chemisch verschiedene *t*-Butylgruppen geschlossen werden kann. Das  $^{31}P$ -NMR-Spektrum zeigt nunmehr jeweils ein neues Signal für den TMP-Phosphor (172.7 ppm, br) und den  $\mu_3$ -Phosphor (439.1 ppm, br). Im  $^1H$ -NMR-Spektrum solcher Lösungen beobachtet man neben den in Tabelle 3 angegebenen Signalen jeweils ein neues Signal für die *t*-Butylprotonen (1.44 ppm, D,  $^3J(PH)$  16 Hz) und die Protonen des TMP-Liganden (3.74 ppm, D,  $^3J(PH)$  12 Hz). Die relative Intensität der neuen Signale ist ungefähr doppelt so hoch wie die der Signale des Ausgangsisomeren. Die Dynamik des diesem Phänomen zugrunde liegenden Isomerisierungsprozesses wurde durch die Aufnahme des  $^{31}P$ -NMR-Spektrums von **3a** bei verschiedenen Temperaturen im

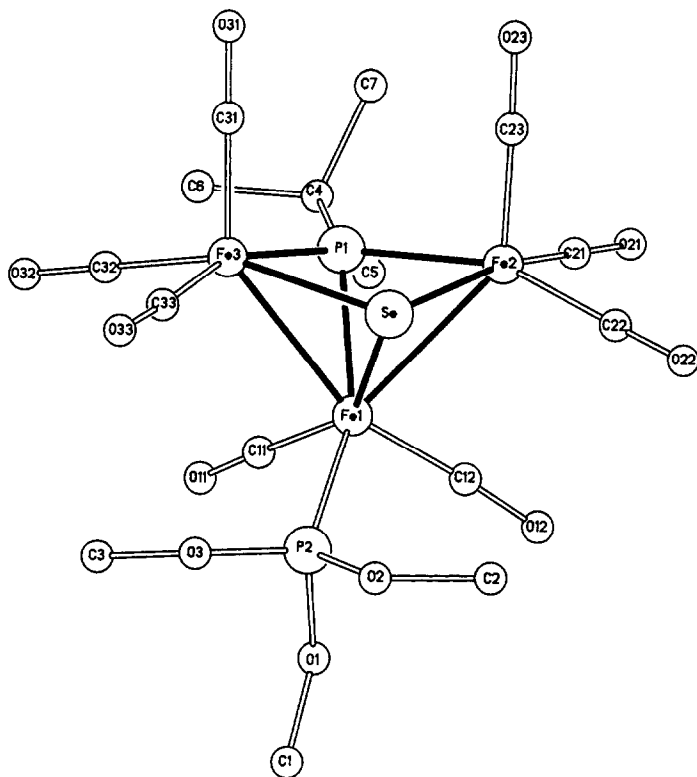


Fig. 3. Struktur von **3a** [3\*].

Bereich von 210 bis 370 K untersucht (Fig. 5). Die Messung wurde an einer Lösung durchgeführt, in der sich die Isomeren von **3a** bei 25°C ins thermische Gleichgewicht gesetzt hatten. Bei 210 K beobachtet man Signale für drei Isomere, wobei die Signale der  $\mu_3$ -P<sup>t</sup>Bu-Gruppe und des TMP-Liganden einander jeweils anhand der Intensitäten und Kopplungskonstanten eindeutig zugeordnet werden können (Fig. 5, Tab. 5). Von diesen drei einander zugeordneten Signalpaaren bleibt ein Paar über den ganzen Temperaturbereich bestehen. Dieses Signalpaar entspricht den <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen des strukturanalytisch charakterisierten Isomeren von **3a** (Fig. 3, Tab. 3), in dem der TMP-Ligand am apikalen Eisen gebunden ist. Da bekannt ist, daß ein apikales Fe(CO)<sub>2</sub>L-Dreibein in Komplexen, die sich wie **3** von metallorganischen  $\pi$ -Systemen ableiten, nahezu frei rotieren kann [4a,11], müssen die zwei zusätzlichen Signalpaare im Tieftemperaturspektrum von **3a** Isomeren von **3a** zugeordnet werden, in denen der Phosphit-Ligand eine Position an einem ringständigen Eisenatom besetzt. Das weniger intensive dieser beiden Signalpaare sollte aufgrund seiner großen Kopplungskonstanten (<sup>2</sup>J(PP) 128 Hz) einem Isomer entsprechen, bei dem die  $\mu_3$ -PR-Einheit und der TMP-Ligand einander annähernd coaxial gegenüberstehen (Position b, Schema 4). Die andere Signalgruppe gehört vermutlich zu dem Isomeren, in dem die Position a (Schema 4) durch den TMP-Liganden besetzt ist. Diese Zuordnung wird dadurch plausibel, daß im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Clusters Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>(TMP)(PPh)<sub>2</sub> das Signal für die  $\mu_3$ -Phosphoratome des Isomers, das den TMP-Liganden an einem ringständigen

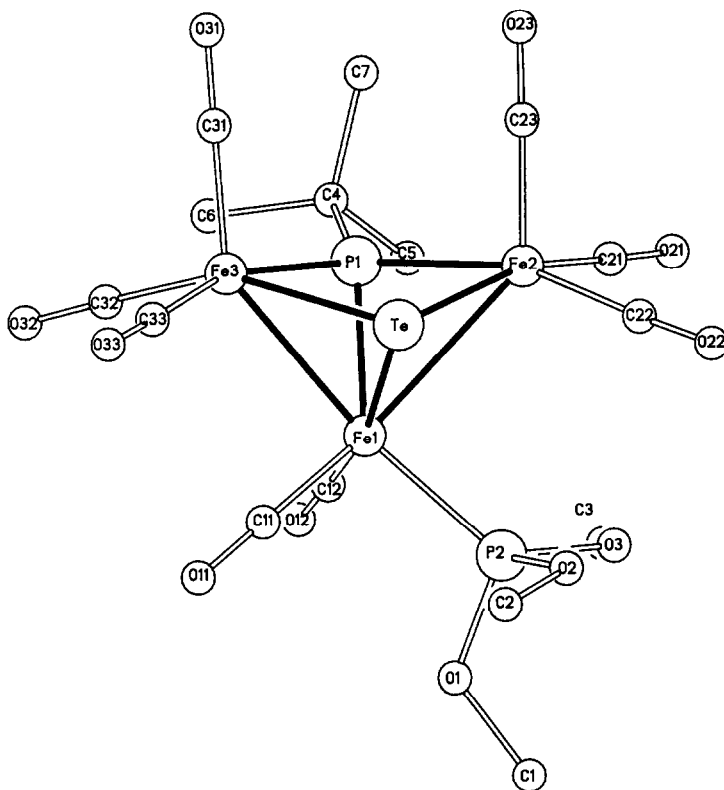


Fig. 4. Struktur von **3b** [3\*].

Eisenatom trägt, gegenüber dem Isomer, das am apikalen Eisen substituiert ist um etwa 18 ppm hochfeldverschoben gefunden wird (299 bzw. 317 ppm) [6a,7,9a]. Ein identisches Verhalten findet man auch für die isostrukturelle Triosmiumverbindung  $\text{Os}_3(\text{CO})_8(\text{TMP})(\text{PPh})_2$  [12]. Ein Isomer, in dem die Position c besetzt wäre, ist bisher weder an Grundgerüsten vom Typ 1 noch an strukturell und elektronisch verwandten Verbindungen gefunden worden [4–6,9]. Isomere, die einen Liganden in Position b tragen, sind bekannt (siehe **2a–d** sowie Lit. 8). Die Signale für die beiden Isomeren, denen als Substitutionsort ein ringständiges Eisen zugeordnet wird, koaleszieren jeweils miteinander (Koaleszenztemperatur  $\mu_3$ -PR-Signal: 240 K, TMP-Signal: 260 K; Fig. 5). Die aus den Koaleszenztemperaturen für die Signale der  $\mu_3$ -PR-Gruppe bzw. für den TMP-Liganden berechnete Aktivierungsbarriere für den Austauschprozess beträgt  $54 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  [13]. Bei 370 K beobachtet man für diese beiden Isomeren ein gemitteltetes jeweils scharfes Dublett (Fig. 5).

Für das Tellurhomologe von **3a**, den Cluster **3b** (Fig. 4), wird  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch ein Verhalten gefunden, das nahezu quantitativ dem entspricht, das für **3a** beschrieben wurde. Die in Tabelle 3 angegebenen NMR-spektroskopischen Daten beziehen sich auf die Gleichgewichtsmischung der Isomeren bei 25°C. Die bei 210 K gefundenen jeweils zusammengehörenden Signale für die  $\mu_3$ -PR- bzw. TMP-Resonanzen der drei Isomeren sind zusammen mit den

Tabelle 4

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

	<b>3a</b> (X = Se)	<b>3b</b> (X = Te)
Fe1-Fe2	269.5(3)	277.6(2)
Fe1-Fe3	272.1(3)	267.4(2)
Fe1-X	235.2(2)	242.4(2)
Fe2-X	237.7(3)	242.5(2)
Fe3-X	237.1(2)	244.3(2)
Fe1-P1	223.3(3)	222.8(4)
Fe2-P1	221.7(4)	220.0(4)
Fe3-P1	220.4(4)	222.1(3)
Fe1-P2	218.2(4)	217.1(4)
Fe-C <sub>CO</sub>	177(1)	180(1)
Fe2-Fe1-Fe3	82.2(1)	82.1(1)
X-Fe1-P1	76.5(1)	77.1(1)
X-Fe1-Fe2	55.7(1)	55.1(1)
Fe2-Fe1-P1	52.4(1)	50.7(1)
P1-Fe1-Fe3	51.7(1)	52.9(1)
Fe3-Fe1-X	55.2(1)	57.0(1)
X-Fe2-P1	76.3(1)	77.6(1)
Fe2-P1-Fe3	107.3(1)	108.2(1)
P1-Fe3-X	76.6(1)	76.9(1)
Fe3-X-Fe2	97.1(1)	94.7(1)
P1-Fe1-P2	154.3(2)	133.0(1)

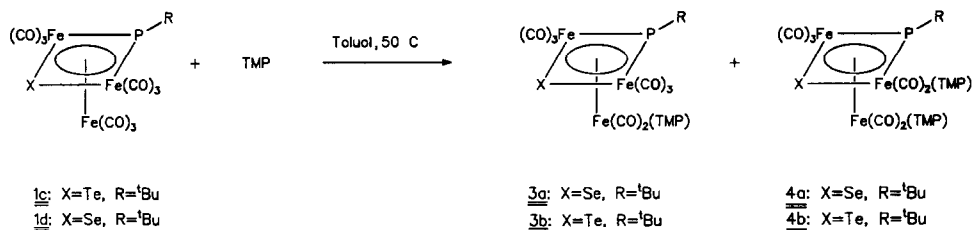
Abweichungen von der Ebene durch Fe2-X-Fe3-P1 (pm):

**3a**: Fe2 -12.0, Se 10.9, Fe3 -12.1, P1 13.2**3b**: Fe2 -12.1, Te 10.5, Fe3 -11.9, P1 13.5<sup>a</sup> Abweichung der letzten jeweils angegebenen Dezimalen in Klammern.

entsprechenden Werten für **3a** in Tabelle 5 zusammengefaßt. Aus der Koaleszenztemperatur für die beiden miteinander austauschenden Isomere ergibt sich für **3b** eine Aktivierungsbarriere von  $53 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  [13].

#### Struktur und Spektroskopie von **4**

Die Disubstitutionsprodukte, die bei der Umsetzung von **1c** bzw. **1d** mit TMP als weitere Produkte entstehen, lassen sich als kristalline, analysenreine Festsubstanzen erhalten. Die zunehmende Substitution von CO durch TMP-Liganden gibt sich im  $\nu$ -CO-IR-Spektrum durch eine zunehmend langwellige Verschiebung der

Schema 3. Darstellung der Verbindungen **3** und **4**.

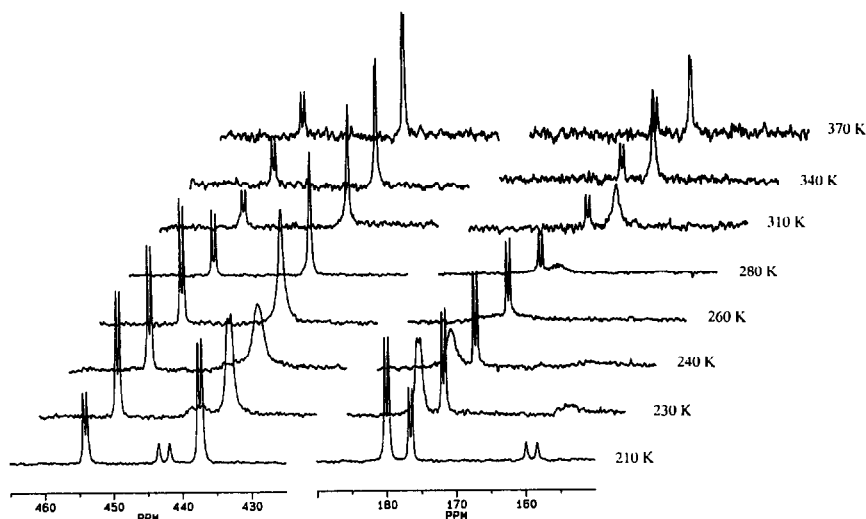


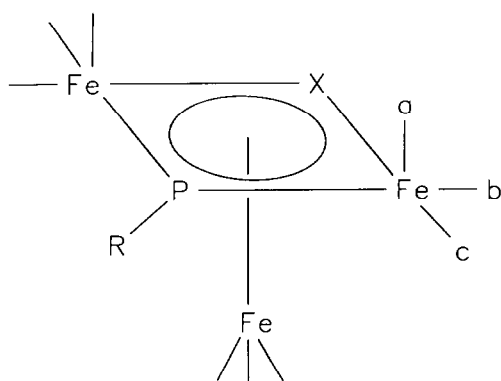
Fig. 5. Temperaturabhängigkeit des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von **3a** (gemessen in Toluol- $d_8$ ).

Tabelle 5

$^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten bei 200 K für **3a**, **3b** ( $\delta$  in ppm,  $J$  in Hz)

Verbindung	$\delta(\text{P}(\text{OMe})_3)$	$^2J(\text{PP})$	$\delta(\mu_3\text{-P})$	$^2J(\text{PP})$
<b>3a</b>	159	128	443	128
	176	42	454	42
	180	44	437	44
<b>3b</b>	169	116	472	116
	182	33	478	33
	185	44	466	44

$\nu$ -CO-Absorptionen zu erkennen (Tab. 3). Die  $\nu$ -CO-Banden der Verbindungen **4** sind im Vergleich mit denen von **1** bis **3** deutlich breiter und legen damit die Interpretation nahe, daß sich unter der einhüllenden Absorptionskurve die Spek-



Schema 4. Übersicht über die möglichen Substitutionspositionen an **3**.

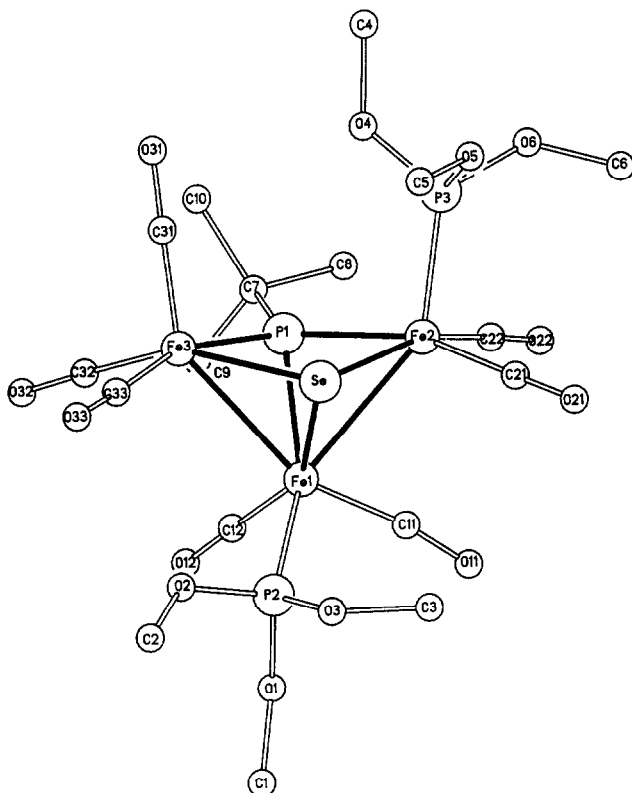


Fig. 6. Struktur von **4a** [3\*].

tren mehrerer isomerer Disubstitutionsprodukte verbergen. Dies wird durch die NMR-Spektren bestätigt (s.u.). Aus den Lösungen, die **4a** als Isomerengemisch enthalten, lassen sich Einkristalle erhalten, in denen die Moleküle den in Fig. 6 gezeigten Bau aufweisen. In dem durch Umkristallisation erhaltenen Isomer von **4a** ist ein TMP-Ligand am apikalen Eisen gebunden; der zweite besetzt eine axiale Position an einem ringständigen Eisenzentrum (Fig. 6, Tab. 6). Die Gerüststruktur von **4a** entspricht der, die für Verbindungen vom Typ 1 bis 3 an zahlreichen Beispielen belegt ist (s.o. und Lit. 1,8). Für die zweifach TMP-substituierte Verbindung  $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\text{TMP})(\mu_3\text{-NPh})_2$ , findet man im Festkörper dieselbe Anordnung der Substituenten [9b].

In den NMR-Spektren von **4a** beobachtet man jeweils mehr Signale, als sie beim Vorliegen nur einer isomeren Form zu erwarten wären (Tab. 3). Im Gegensatz zum Verhalten von **3a** wird hier das komplexe Spektrum auch unmittelbar nach dem Auflösen der Festsubstanz **4a** beobachtet. Die zur Isomerisierung führenden Prozesse sind also schneller als bei **3a**. Durch Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen zwischen 200 und 350 K wurde versucht, Einblick in das dynamische Verhalten von **4a** zu gewinnen. Dadurch lassen sich zwei Klassen von Isomeren gesichert unterscheiden: Eine Klasse, in der beide TMP-Liganden Positionen an äquatorialen Eisenzentren des Clusters besetzen und eine andere Klasse, in der ein TMP-Ligand am apikalen und der zweite

Tabelle 6

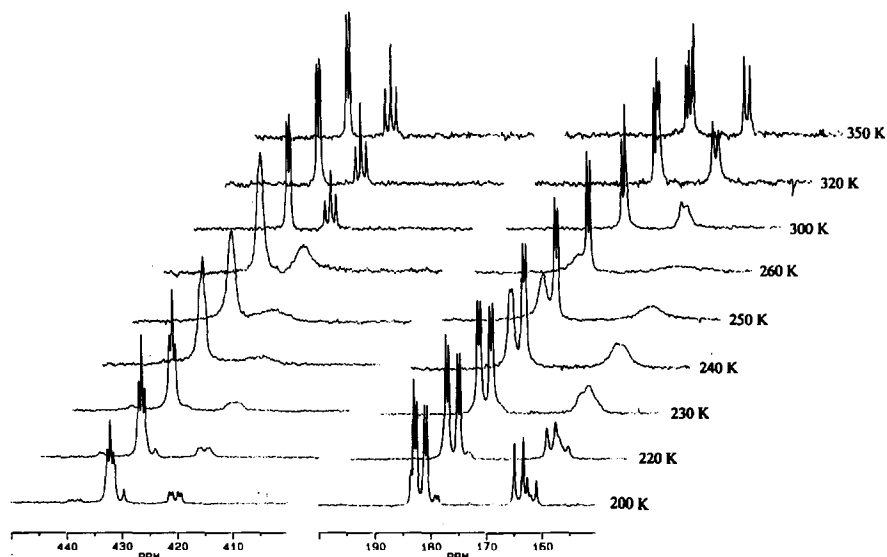
Abstände (pm) und Winkel ( $^{\circ}$ ) von **4a**<sup>a</sup>

Fe1–Fe2	268.9(2)	Fe1–Fe3	270.7(2)
Fe1–Se	235.8(1)	Fe1–P1	225.6(2)
Fe2–Se	237.6(2)	Fe2–P1	221.2(2)
Fe3–Se	237.0(1)	Fe3–P1	221.1(3)
Fe1–P2	217.5(2)	Fe2–P3	214.0(2)
Fe–C <sub>CO</sub>	178.1(8)		
Fe2–Fe1–Fe3	83.3(1)	Se–Fe1–P1	75.4(1)
Se–Fe1–Fe2	55.7(1)	Fe2–Fe1–P1	52.3(1)
P1–Fe1–Fe3	52.0(1)	Fe3–Fe1–Se	55.3(1)
Se–Fe2–P1	75.8(1)	Fe2–P1–Fe3	108.4(1)
P1–Fe3–Se	76.0(1)	Fe3–Se–Fe2	98.2(1)

Abstände von der Ebene durch Fe2–Se–Fe3–P1 (pm): Fe2 9.5, Se – 8.6, Fe3 9.5, P1 – 10.4

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

an einem äquatorialen Eisen gebunden ist. Für die erste Klasse von Isomeren findet man im Hochtemperaturlimit für die TMP-Liganden ein Dublett bei 167 ppm ( $^2J(\text{PP})$  80 Hz), dem ein Triplet bei 426 ppm für den clusterständigen Phosphor entspricht. Die beobachtete gemittelte Kopplungskonstante von 80 Hz liegt zwischen den Werten von 44 bzw. 128 Hz, die aus der Untersuchung von **3a** für die Kopplung des clusterständigen Phosphors mit TMP-Liganden in den verschiedenen Substitutionspositionen an ringständigen Eisenatomen gefunden werden (s.o.). Im Tieftemperaturlimit beobachtet man scharfe, einander zum Teil überlagernde Signalgruppen für die TMP-Liganden des Isomers, von denen wenigstens drei Dubletts bei 163 ppm zentriert sind. Zwei weitere, nicht vollständig aufzutrennende Dubletts liegen bei 183 ppm und ein zusätzliches Dublett wird bei

Fig. 7. Temperaturabhängigkeit des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von **4a** (gemessen in Toluol- $d_8$ ).

179 ppm gefunden (Fig. 7). Für den Fall, daß bei dieser Klasse von Isomeren an jedem der beiden ringständigen Eisenzentren ein TMP-Ligand gebunden ist, erwartet man genau sechs chemisch verschiedene Isomere. Die Beobachtung, daß im Tieftemperaturlimit sechs Dubletts für die dieser Klasse von Isomeren zugehörigen Phosphitliganden gefunden werden, stützt die getroffene Zuordnung ebenso, wie die beobachtete Koaleszenz aller dieser Dubletts zu einem Dublett bei hoher Temperatur. Die Koaleszenztemperatur liegt bei 260 K, sodaß  $\Delta G^\ddagger$  zu  $63 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  abgeschätzt werden kann [13]. Die Signale für den clusterständigen Phosphor dieser Klasse von Isomeren lassen sich im Tieftemperaturlimit nicht alle getrennt beobachten. Eine Reihe dieser Signale liegt offenbar unter dem prominenten Signal bei 432 ppm, das dem Isomeren der zweiten Klasse (ein TMP am axialen Eisen, eines am äquatorialen Eisen) zugeordnet werden muß. Gut abgesetzt von diesem prominenten Signal findet man zwei Doppeldubletts (438 ppm,  ${}^2J(\text{PP})$  45,  ${}^2J(\text{PP})$  125 Hz sowie 420 ppm,  ${}^2J(\text{PP})$  46,  ${}^2J(\text{PP})$  128 Hz), die beim Erwärmen mit den unter dem Hauptsignal verborgenen Signalgruppen koaleszieren (Koaleszenztemperatur 250 K,  $\Delta G^\ddagger = 65 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$  [13]), sodaß im Hochtemperaturlimit für diese Isomerenklasse ein einziges Triplett gefunden wird.

Daß die zweite Klasse von Isomeren einen TMP-Liganden am apikalen Eisen gebunden enthält, läßt sich daraus folgern, daß ein bei der erreichbaren Auflösung als Dublett erscheinendes Signal bei 181 ppm ( ${}^2J(\text{PP})$  42 Hz) über den ganzen Temperaturbereich erhalten bleibt und als einziges Signal kein Koaleszenzphänomen zeigt. Dieses Verhalten ist genau dann zu erwarten, wenn die apikal gebundene  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{TMP})$ -Gruppierung im ganzen Temperaturbereich frei unter dem viergliedrigen Ring rotieren kann, wie dieses für **3a** eingehend diskutiert wurde. Die Dublettstruktur dieses Signals kann der Kopplung mit dem clusterständigen Phosphor zugeordnet werden (vgl.  $J(\text{PP})$  im Hochtemperaturspektrum). Die Kopplung mit dem Phosphitliganden, der an einem der äquatorialen Eisenatome gebunden ist, ist offenbar so klein, daß sie nicht aufgelöst werden kann. Für den clusterständigen Phosphor dieser Klasse von Isomeren findet man im Hochtemperaturlimit ein Dublett bei 433 ppm ( ${}^2J(\text{PP})$  45 Hz), dessen Komponenten durch eine sehr kleine weitere Kopplung ( ${}^2J(\text{PP})$  9 Hz) jeweils nocheinmal aufgespalten sind. Das Erscheinungsbild, das für die Signale der  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden bei hoher Temperatur gefunden wird, läßt sich bis auf die Zuordnung eines Dubletts (178 ppm,  ${}^2J(\text{PP})$  46 Hz) zu einem apikalständigen  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden nicht eindeutig zuordnen.

Für das Tellurhomologe des Clusters **4a**, die Verbindung **4b** wird ein auch quantitativ identisches Verhalten gefunden.

#### *Redoxverhalten von 1 bis 4*

Alle Verbindungen **1** bis **4** zeigen übereinstimmend im Cyclovoltammogramm zwei reversible Reduktionsschritte (vgl. auch Lit. 14). Einander im Übrigen entsprechende Verbindungspaare mit  $\mu_3\text{-Se}$ - bzw.  $\mu_3\text{-Te}$ -Gruppen unterscheiden sich in der Lage der Reduktionspotentiale kaum (Tab. 7). Die Beobachtung, daß die Substitution von Carbonylgruppen durch Liganden mit im Vergleich zu CO größerem  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis die Cluster schwerer reduzierbar macht (Tab. 7), entspricht den Erwartungen. In der Reihe **1**, **3**, **4** findet man eine Verschiebung von etwa 200 mV zu negativeren Potentialen für jeden neuen eingeführten  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Liganden (Tab. 7). Der Abstand zwischen den Potentialen,



Tabelle 7

Redoxpotentiale <sup>a</sup> der Verbindungen 1 bis 4

Verbindung	X	R	L <sub>n</sub>	Reduktion				Oxidation	
				E <sub>1/2</sub> (i) <sup>b</sup>	ΔE (mV)	E <sub>1/2</sub> (ii) <sup>b</sup>	ΔE (mV)	E <sub>1/2</sub>	ΔE (mV)
1a	Se	Ph	–	–0.84	142	–1.25	143	1.40	irr.
1b	Te	Ph	–	–0.83	128	–1.19	127	1.37	irr.
1c	Te	<sup>t</sup> Bu	–	–0.86	130	–1.22	138	1.50	irr.
1d	Se	<sup>t</sup> Bu	–	–0.89	145	–1.30	145	1.39	irr.
2a	S	<sup>i</sup> Pr	CNEt	–1.18	160	–1.49	145	1.08	irr.
2b	S	<sup>t</sup> Bu	CNEt	–1.19	118	–1.50	100	1.16	irr.
2c	Se	<sup>i</sup> Pr	CNEt	–1.14	196	–1.45	198	1.21	irr.
2d	Se	<sup>t</sup> Bu	CNEt	–1.15	150	–1.45	145	1.18	irr.
3a	Se	<sup>t</sup> Bu	TMP	–1.09	150	–1.50	148	1.21	irr.
3b	Te	<sup>t</sup> Bu	TMP	–1.06	141	–1.43	150	1.25	irr.
4a	Se	<sup>t</sup> Bu	TMP <sub>2</sub>	–1.29	214	–1.72	148	0.71	180
4b	Te	<sup>t</sup> Bu	TMP <sub>2</sub>	–1.24	185	–1.62	145	0.68	158

<sup>a</sup> Cyclovoltammogramme: Substanz  $1 \times 10^{-3}$  molar in 0.1 molarer <sup>n</sup>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung, Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV s<sup>-1</sup>, Potentiale in Volt gegen gesättigte Kalomelektrode an Glassy Carbon Elektrode, 25°C, Das Redoxpaar Cp<sub>2</sub>Fe/Cp<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup> zeigt unter den angewendeten Bedingungen ein Potential von 0.39 V bei einem mittleren ΔE von 120 mV. <sup>b</sup> (i): erste Reduktion, (ii): zweite Reduktion.

bei denen die erste bzw. die zweite Ein-Elektronen-Reduktion der Cluster stattfindet, beträgt für die ganze Reihe der untersuchten Verbindungen annähernd konstant 300 bis 400 mV (Tab. 7).

Die Verbindungen 4, in denen zwei CO-Gruppen durch P(OMe)<sub>3</sub>-Liganden substituiert sind, werden als einzige aus der Reihe der untersuchten Komplexe auch reversibel oxidiert (Tab. 7). Für die anderen Verbindungen ist die Oxidation vollständig irreversibel. Die Oxidation tritt dort erst bei Potentialen von deutlich über +1 V auf. Eine ähnliche Abstufung im Redoxverhalten abhängig vom Substitutionsgrad wird auch für die Verbindungen Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>(TMP)(μ<sub>3</sub>-X)<sub>2</sub> und Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>7</sub>(TMP)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-X)<sub>2</sub> (X = NPh, PPh) beobachtet [9b].

### 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<sup>-2</sup> mbar bei Raumtemperatur entgast und anschliessend mit Stickstoff beladen.

IR-Spektren: Bruker IFS 66; CaF<sub>2</sub>-Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: <sup>1</sup>H: TMS intern; <sup>31</sup>P: P(OMe)<sub>3</sub>, δ = 139 ppm; <sup>13</sup>C: CDCl<sub>3</sub>, δ = 77 ppm); CHN-Analysen: Analysator CHN-O-Rapid der Fa. Heraeus.

Verwendete Abkürzungen: IR: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter; NMR: S = Singulett, D = Dublett, DD = Dublett von Dublett, T = Triplett, Q = Quartett, M = Multipllett, br = breit.

Cyclovoltammogramme: Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einem zuvor ausgeheizten "Universal Meß- und Titriergefäß" mit Thermostatman-

tel (Vol. 5–90 ml) der Fa. Metrohm unter nachgereinigter Argonatmosphäre (Reinigung wie Stickstoff) durchgeführt.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Fa. Merck, Reinheitsgrad Uvasol) wurde 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 ( $\varnothing$ : 0.3 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  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$  besitzt unter den Meßbedingungen an der Platinelektrode gegen die gesättigte Kalomelektrode mit Elektrolytschlüssel das Potential  $E_{1/2} = 0.39$  V bei einem mittleren  $\Delta E$  von 120 mV. Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG & G Princeton Applied Research. X-Y-Schreiber: BBC Goerz, Servagor (XT 733).

#### *Darstellung der Verbindung 1a (R = Ph, X = Se)*

In einem 250 ml Kolben mit Seitenhahn wird 1 mmol (556 mg)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\text{PPh})$  in 100 ml THF aufgelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine Suspension von 5 mmol (720 mg)  $\text{KSeCN}$  in 50 ml THF, die durch 10 min Behandeln der Komponenten im Ultraschallbad hergestellt wird. Die ursprünglich braune Farbe der Reaktionslösung schlägt unmittelbar nach Zugabe des  $\text{KSeCN}$  nach tiefrot um. Man rührt noch 0.5 h und zieht dann das Lösungsmittel am Hochvakuum ab. Der Rückstand wird in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit 5 mmol (950 mg)  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  versetzt, wobei eine sofortige starke CO-Entwicklung einsetzt. Nach 1 h Rühren gibt man silanisierendes Kieselgel zu und zieht die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum ab. Chromatographie über Kieselgel (30 cm,  $-20^\circ\text{C}$ ) ergibt mit Pentan als Laufmittel zunächst eine tiefrote Zone von **1a**. Mit einer Mischung aus Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20/1) wird eine zweite orangefarbene Zone eluiert, die IR-spektroskopisch als  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})_2$  identifiziert wird. Kristallisation der ersten Fraktion aus Pentan bei  $-30^\circ\text{C}$  ergibt **1a** in Form tiefroter analysenreiner Kristalle (Ausbeute: 278 mg, 45%) (Tab. 8).

#### *Darstellung der Verbindungen 1b (R = Ph, X = Te) und 1c (R = <sup>t</sup>Bu, X = Te)*

Eine Lösung von  $\text{NaTeCN}$  wird nach Lit. 15 hergestellt, indem man 98 mg  $\text{NaCN}$  (2 mmol) und 255 mg Te-Pulver (2 mmol) in Acetonitril 2 h am Rückfluß kocht. Im Verlauf der Reaktion zeigt sich die Bildung von  $\text{NaTeCN}$  durch allmähliche Gelbfärbung der Lösung an. Nicht umgesetztes  $\text{NaCN}$  und Te-Pulver befinden sich als Niederschlag am Boden des Reaktionsgefäßes. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird 1 mmol (556 mg für R = Ph, 536 mg für R = <sup>t</sup>Bu)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\text{PR})$  fest zugegeben. Auch hier bildet sich sofort eine tiefrot gefärbte Reaktionslösung, aus der nach 0.5 h Rühren das Lösungsmittel abgezogen wird. Nach Aufnehmen des Rückstandes in 150 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Zugabe von 380 mg  $\text{Et}_3\text{OBF}_4$  (2 mmol) wird noch 1 h gerührt. Daraufhin zieht man auf silanisierendes Kieselgel auf und chromatographiert das Produktgemisch (30 cm,  $-20^\circ\text{C}$ ). Im Fall der Darstellung von **1b** wird dieses als erste Fraktion mit Pentan als Laufmittel erhalten. Als zweite Verbindung eluiert man auch hier mit einem Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch (20/1)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{PPh})_2$ . Bei der Synthese von **1c** erhält man mit Pentan eine tiefrote Zone mit dem gewünschten Produkt. Bei beiden Verbindungs-

Tabelle 8

Charakterisierung der Verbindungen **1a–c**, **2a–d**, **3a**, **3b**, **4a** und **4b**

Verbindung	Summenformel	Molmasse	Analyse (%) <sup>a</sup>		Schmp. <sup>b</sup>
			C	H	
<b>1a</b>	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>9</sub> PSe	608	29.90 (29.70)	1.08 (0.83)	102
<b>1b</b>	C <sub>15</sub> H <sub>5</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>9</sub> PTe	656	27.21 (27.49)	0.99 (0.77)	145
<b>1c</b>	C <sub>13</sub> H <sub>9</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>9</sub> PTe	636	25.03 (24.58)	1.78 (1.43)	217
<b>2a</b>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Fe <sub>3</sub> NO <sub>8</sub> PS	553	30.48 (30.42)	2.30 (2.19)	82
<b>2b</b>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Fe <sub>3</sub> NO <sub>8</sub> PS	567	32.06 (31.78)	2.65 (2.49)	126
<b>2c</b>	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Fe <sub>3</sub> NO <sub>8</sub> PSe	601	27.85 (28.04)	2.11 (2.02)	76
<b>2d</b>	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> Fe <sub>3</sub> NO <sub>8</sub> PSe	615	29.53 (29.36)	2.39 (2.30)	135 <sup>c</sup>
<b>3a</b>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>11</sub> P <sub>2</sub> Se	684	26.50 (26.39)	2.64 (2.66)	93
<b>3b</b>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>11</sub> P <sub>2</sub> Te	732	24.80 (24.63)	2.45 (2.48)	83
<b>4a</b>	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>14</sub> P <sub>3</sub> Se	796	26.37 (26.22)	3.45 (3.50)	104
<b>4b</b>	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>14</sub> P <sub>3</sub> Te	844	24.80 (24.68)	3.34 (3.29)	97

<sup>a</sup> In Klammern berechneter Wert. <sup>b</sup> Unkorrigierter Wert. <sup>c</sup> Zersetzung.

en führt Kristallisation aus Pentan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  zu analysenreinen Kristallen von **1b** bzw. **1c** (Ausbeute: 249 mg, 38% **1b**; 464 mg, 73% **1c**) (Tab. 8).

#### Darstellung der Verbindungen **2a–d**

1 mmol ( $\mu_3$ -PR)Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>, (R = <sup>i</sup>Pr: 522 mg; R = <sup>t</sup>Bu: 536 mg), wird in 200 ml THF gelöst. 5 mmol KSCN (485 mg, **2a, b**) bzw. KSeCN (720 mg, **2c, d**) werden in ca. 50 ml THF 10 min lang im Ultraschallbad behandelt; die so gewonnene Suspension vereinigt man mit der Lösung von ( $\mu_3$ -PR)Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub> und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Dabei tritt ein Farbwechsel der Lösung von tiefbraun nach dunkelrot ein. Das Lösungsmittel wird am Hochvakuum abgezogen, der verbleibende Rückstand in 200 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und mit 5 mmol Et<sub>3</sub>OBF<sub>4</sub> (950 mg) versetzt. Schnelle Aufarbeitung nach 1 h würde zu den Verbindungen **1** [1] führen. Nach 14 (**2a, b**) bzw. 3 (**2c, d**) h werden ca. 5 g silanisierter Kieselgel zugegeben und die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit des Kieselgels abkondensiert. Das so beladene Trägermaterial wird auf eine Kieselgelsäule (Pentan, 15 × 2 cm) überführt und bei  $-25^{\circ}\text{C}$  chromatographiert. Mit n-Pentan wird zuerst eine orangerote Zone eluiert, die **1** enthält. Mit Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5/1) erhält man eine tiefrote Zone, die die Verbindungen **2a–d** enthält. Nach Umkristallisation aus n-Pentan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhält man **2a–d** in Form dunkelroter analysenreiner Kristalle (Ausbeute: 100 mg, 18% **2a**; 80 mg, 14% **2b**; 102 mg, 13% **2c**; 129 mg, 21% **2d**) (Tab. 8).

### Darstellung von 3a, 3b, 4a, 4b

1 mmol  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\mu_3\text{-X})$  (588 mg für X = Se, 636 mg für X = Te) wird in 100 ml Toluol gelöst, mit 10 mmol (1240 mg)  $\text{P}(\text{OMe})_3$  versetzt und 4 h bei 50°C gerührt. Im Verlauf der Reaktion beobachtet man eine deutliche Farbvertiefung der roten Reaktionslösung. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum und Aufziehen des Rückstandes auf silanisierter Kieselgel wird das Produktgemisch chromatographisch aufgearbeitet (25 cm, -25°C). Mit Pentan als Laufmittel erhält man zunächst nicht umgesetzte Ausgangsverbindung, bei Verwendung eines Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisches (6/1) können als zweite Zone die Verbindungen 3a bzw. 3b erhalten werden. Bei weiterer Erhöhung der Polarität des Laufmittels Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2/1) werden als dritte Fraktion die Verbindungen 4a bzw. 4b von der Säule eluiert. 3a bzw. 3b werden aus Pentan bei -30°C umkristallisiert, während dies für 4a bzw. 4b aus Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25/1) möglich ist (Ausbeute: 340 mg, 56% 3a; 366 mg, 67% 3b; 222 mg, 32% 4a; 115 mg, 18% 4b; alle Angaben bezogen auf umgesetztes Edukt) (Tab. 8).

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

**1a:**  $M^+$  608(12);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-9$ ): 580(52), 552(30), 524(15), 496(21), 468(27), 440(47), 412(25), 384(26), 356(100);  $\text{Fe}_3\text{SeP}^+$  279(22);  $\text{Fe}_2\text{Se}^+$  192(12).

**1b:**  $M^+$  656(9);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-9$ ): 628(32), 600(16), 572(9), 544(15), 516(20), 488(34), 460(19), 432(18), 404(100);  $\text{Fe}_3\text{TeP}^+$  327(32).

**1c:**  $M^+$  636(4);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-9$ ): 608(46), 580(30), 552(19), 524(24), 496(40), 468(56), 440(24), 412(21), 384(39);  $\text{Fe}_3(\text{CO})\text{TePH}^+$  356(7);  $\text{Fe}_3\text{TePH}^+$  328(100);  $\text{Fe}_2\text{TeP}^+$  271(31);  $\text{Fe}_2\text{Te}^+$  240(7);  $\text{FeTeP}^+$  215(7);  $\text{Fe}_2^+$  112(10);  $\text{Fe}^+$  56(33).

**2a:**  $M^+$  553 (7);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-8$ ): 525(28), 497(26), 469(23), 441(26), 413(70), 385(47), 357(36), 329(40);  $\text{Fe}_3\text{PS}(\text{CNEt})\text{H}^+$  287(100);  $\text{Fe}_3\text{PSH}^+$  232(78);  $\text{Fe}_2\text{PS}^+$  175(10);  $\text{Fe}_2\text{P}^+$  143(4);  $\text{FeH}^+$  57(2);  $\text{CNEt}^+$  55(6);  $^i\text{Pr}^+$  43(12).

**2b:**  $M^+$  567 (3);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-8$ ): 539(39), 511(30), 483(36), 455(8), 427(72), 399(52), 371(43), 343(10);  $\text{Fe}_3\text{PS}(\text{CNEt})^+$  287(100);  $\text{Fe}_3\text{PSH}^+$  232(64);  $\text{Fe}_3\text{PS}^+$  231(56);  $\text{Fe}_3\text{SH}^+$  201(5);  $\text{Fe}^+$  56(7).

**2c:**  $M^+$  601(7);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-8$ ): 573(48), 545(42), 517(31), 489(38), 461(96), 433(52), 405(37), 377(49);  $\text{Fe}_3\text{Se}(\text{CNEt})(\text{PH})^+$  335(100);  $\text{Fe}_3\text{SePH}^+$  280(85);  $\text{Fe}_2\text{SeP}^+$  223(12);  $\text{Fe}^+$  56(6).

**2d:**  $M^+$  615(20);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-8$ ): 587(37), 559(36), 531(25), 503(25), 475(73), 447(46), 419(48), 391(49);  $\text{Fe}_3\text{SeP}^i\text{Bu}^+$  335(100);  $\text{Fe}_3\text{SePH}^+$  280(83);  $\text{Fe}_3\text{SeP}^+$  279(82);  $\text{Fe}_2\text{SeP}^+$  223(19).

**3a:**  $M^+$  684(6);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-8$ ): 656(27), 628(21), 600(21), 572(12), 544(52), 516(46), 488(27), 460(36);  $\text{Fe}_3\text{Se}(\text{TMP})\text{PH}^+$  404(43);  $\text{Fe}_3\text{Se}(\text{TMP})^+$  372(13);  $\text{Fe}_3\text{Se}(\text{P}(\text{OMe})_2)^+$  342(9);  $\text{Fe}_3\text{Se}(\text{POMe})^+$  310(33);  $\text{Fe}_3\text{SeP}^+$  279(25);  $\text{P}(\text{OMe})_3^+$  124(36);  $\text{PO}(\text{OMe})_2^+$  109(52);  $\text{P}(\text{OMe})_2^+$  93(100);  $\text{PHO}(\text{OMe})^+$  79(12);  $\text{PO}_2^+$  63(37).

**3b:**  $M^+$  732(14);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-8$ ): 704(42), 676(38), 648(31), 620(41), 592(73), 564(100), 536(51), 508(70);  $\text{Fe}_3(\text{CO})\text{Te}(\text{TMP})\text{PH}^+$  480(13);  $\text{Fe}_3\text{Te}(\text{TMP})\text{PH}^+$  452(91);  $\text{Fe}_3\text{TeTMP}^+$  420(46);  $\text{Fe}_3\text{Te}(\text{P}(\text{OMe})_2)^+$  389(31);  $\text{Fe}_3\text{TePOMe}^+$  358(63);  $\text{Fe}_3\text{TeP}^+$  327(66);  $\text{PO}(\text{OMe})_2^+$  109(5);  $\text{P}(\text{OMe})_2^+$  93(30);  $\text{PO}_2^+$  63(8);  $\text{FeH}^+$  57(14).

**4a:**  $M^+$  780(17);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-7$ ): 752(8), 724(4), 696(2), 668(9), 640(24), 612(6), 584(5);  $\text{Fe}_3(\text{CO})(\text{TMP})_2\text{SePH}^+$  556(14);  $\text{Fe}_3(\text{TMP})_2\text{SePH}^+$  528(20);

$\text{Fe}_3(\text{TMP})\text{PSeP}(\text{OMe})_2^+$  496(12);  $\text{Fe}_3\text{Se}(\text{PH})(\text{POMe})_2^+$  404(8);  $\text{Fe}_3\text{SeP}_3\text{OMe}^+$  372(17);  $\text{Fe}_3\text{SeP}_3^+$  341(16);  $\text{Fe}_3\text{SeP}_2^+$  310(17);  $\text{Fe}_3\text{SeP}^+$  279(7);  $\text{P}(\text{OMe})_3^+$  124(30);  $\text{PO}(\text{OMe})_2^+$  109(44);  $\text{P}(\text{OMe})_2^+$  93(100);  $\text{POHOMe}^+$  79(13);  $\text{PO}_2^+$  63(34);  $\text{Fe}^+$  56(22).

**4b:**  $M^+$  828(5);  $M^+ - n\text{CO}$  ( $n = 1-7$ ): 800(15), 772(14), 744(4), 716(18), 688(47), 660(15), 632(5);  $\text{Fe}_3(\text{CO})(\text{TMP})_2\text{TePH}^+$  604(32);  $\text{Fe}_3(\text{TMP})_2\text{TePH}^+$  576(35);  $\text{Fe}_3(\text{TMP})\text{PTeP}(\text{OMe})_2^+$  544(20);  $\text{Fe}_3\text{Te}(\text{PH})(\text{POMe})_2^+$  452(18);  $\text{Fe}_3\text{TeP}_3\text{OMe}^+$  420(29);  $\text{Fe}_3\text{TeP}_3^+$  389(19);  $\text{Fe}_3\text{TeP}_2^+$  358(17);  $\text{Fe}_3\text{TeP}^+$  321(18);  $\text{P}(\text{OMe})_3^+$  124(35);  $\text{PO}(\text{OMe})_2^+$  109(48);  $\text{P}(\text{OMe})_2^+$  93(100);  $\text{POHOMe}^+$  79(15);  $\text{PO}_2^+$  63(37);  $\text{Fe}^+$  56(21).

## Dank

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

## Literatur und Bemerkungen

- 1 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 25.
- 2 (a) K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, J. Jibril und M. Wasiecionek, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91; (b) T. Jaeger, S. Aime und H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 5 (1986) 245; (c) siehe auch Literaturzitate in H. Werner, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 1109; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 1077.
- 3 **1b:**  $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PTe}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Nr. 2,  $a$  876.2(5),  $b$  994.2(5) pm,  $c$  1214.8(5) pm,  $\alpha$  90.51(4),  $\beta$  94.85(4),  $\gamma$  106.19(4)°,  $V$  1012.1(8) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T$  200 K,  $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 52°, scan-Geschwindigkeit [° min<sup>-1</sup>] 2.3 ≤  $\dot{\omega}$  ≤ 29.3, 3995 unabhängige Reflexe, 3521 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), 251 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0349$ ,  $R_2 = 0.0332$ .  
**2a:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Fe}_3\text{NO}_8\text{PS}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Nr. 2,  $a$  886.0(4),  $b$  902.9(4),  $c$  1415.7(5) pm,  $\alpha$  73.98(3),  $\beta$  87.24(3),  $\gamma$  80.77(3)°,  $V$  1074(1) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T$  295 K,  $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 55°, scan-Geschwindigkeit [° min<sup>-1</sup>] 2.3 ≤  $\dot{\omega}$  ≤ 29.3, 5264 unabhängige Reflexe, 3412 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), 257 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0693$ ,  $R_2 = 0.0603$ .  
**2b:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}_3\text{NO}_8\text{PS}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Nr. 2,  $a$  899.8(2),  $b$  898.6(2),  $c$  1427.5(3) pm,  $\alpha$  74.81(1),  $\beta$  80.45(2),  $\gamma$  81.24(2)°,  $V$  1091(1) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T$  298 K,  $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 50°, scan-Geschwindigkeit [° min<sup>-1</sup>] 2.3 ≤  $\dot{\omega}$  ≤ 29.3, 3874 unabhängige Reflexe, 3164 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), 264 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0418$ ,  $R_2 = 0.0381$ .  
**2d:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}_3\text{NO}_8\text{PSe}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Nr. 2,  $a$  891.6(4),  $b$  908.1(7),  $c$  1415(1) pm,  $\alpha$  79.60(6),  $\beta$  73.92(5),  $\gamma$  80.13(5)°,  $V$  1067(1) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T$  213 K,  $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 47°, scan-Geschwindigkeit [° min<sup>-1</sup>] 2.1 ≤  $\dot{\omega}$  ≤ 29.3, 3348 unabhängige Reflexe, 2640 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), 265 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0434$ ,  $R_2 = 0.0374$ .  
**3a:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Fe}_3\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Se}$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ , Nr. 14,  $a$  953.7(4),  $b$  2239(1),  $c$  1211.5(5) pm,  $\beta$  107.62(3)°,  $V$  2466(2) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $T$  210 K,  $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 46°, scan-Geschwindigkeit [° min<sup>-1</sup>] 2.3 ≤  $\dot{\omega}$  ≤ 29.3, 1916 unabhängige Reflexe, 1589 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), 251 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0373$ ,  $R_2 = 0.0347$ .  
**3b:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Fe}_3\text{O}_{11}\text{P}_2\text{Te}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Nr. 2,  $a$  977.0(3),  $b$  999.3(3),  $c$  1311.9(4) pm,  $\alpha$  101.86(2),  $\beta$  99.03(2),  $\gamma$  99.35(2)°,  $V$  1221(1) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T$  193 K,  $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 47°, scan-Geschwindigkeit [° min<sup>-1</sup>] 2.4 ≤  $\dot{\omega}$  ≤ 29.3, 3566 unabhängige Reflexe, 3274 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), 291 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0598$ ,  $R_2 = 0.0649$ .  
**4a:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{Fe}_3\text{O}_{13}\text{P}_3\text{Se}$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ , Nr. 2,  $a$  857.7(3),  $b$  1006.3(3),  $c$  1821.8(3) pm,  $\alpha$  78.58(3),  $\beta$  81.02(3),  $\gamma$  68.89(2)°,  $V$  1420(1) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $T$  193 K,  $\theta$ -Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 46°, scan-Geschwindigkeit [° min<sup>-1</sup>] 2.3 ≤  $\dot{\omega}$  ≤ 29.3, 3984 unabhängige Reflexe, 3308 beobachtete Reflexe ( $I > 2\sigma$ ), 297 verfeinerte Parameter,  $R_1 = 0.0463$ ,  $R_2 = 0.0443$ .

- Die Messungen erfolgten auf einem Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V-Diffraktometer, Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, Lösung und Verfeinerung SHELXTL-PLUS [16]. Weitere Informationen zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55994, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 4 (a) J. Hickey, J. Huffmann und L. Todd, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 77; (b) J. Knebel, C. Morley, G. Wilke, C. Krüger und J. Wallis, *J. Organomet. Chem.*, 334 (1987) C39; (c) Th. Fässler und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 391.
  - 5 Th. Fässler, G. Huttner, D. Günauer, S. Fiedler und B. Eber, *J. Organomet. Chem.*, 381 (1990) 409.
  - 6 (a) J.K. Kouba, E.L. Muetterties, M.R. Thompson und V.W. Day, *Organometallics*, 2 (1983) 1065; (b) T.M. Bockman und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7725.
  - 7 (a) S. Aime, L. Milone, R. Rossetti und P.L. Stanghellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 46; (b) G. Cetini, P.L. Stanghellini, R. Rosetti und O. Gambino, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 373; (c) R. Rosetti, P.L. Stanghellini, O. Gambino und G. Cetini, *Inorg. Chim. Acta*, 22 (1972) 205.
  - 8 B. Eber, G. Huttner, D. Günauer, W. Imhof und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 414 (1991) 361.
  - 9 (a) H.H. Ohst und J.K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2897; (b) T.M. Bockman, Y. Wang und J.K. Kochi, *New J. Chem.*, 12 (1988) 387.
  - 10 P.M. Treichel, W.K. Dean und W.M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609.
  - 11 (a) L. Todd, J. Hickey, J.R. Wilkinson, J.C. Huffmann und K. Folting, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 167; (b) S. Aime, L. Milone und E. Sappa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 838.
  - 12 G. Süß-Fink, U. Thewalt und H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) 59.
  - 13 Abgeschätzt nach  $\Delta G^{\#} = 19 \times 10^{-3} T_c(9.97 + \log T_c - \log |\nu_a - \nu_b|)$ . Vgl. M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1984, S. 127ff.
  - 14 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.
  - 15 H.K. Spencer, M.V. Lakshmikanzham und M.P. Cave, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 1470.
  - 16 G.M. Sheldrick, SHELXTL-PLUS, Göttingen, 1988.