

JOM 23166

Umsetzung von Alkynylphosphanen mit Hauptgruppenelement-verbrückten Eisencarbonylclustern

W. Imhof, B. Eber, G. Huttner und Ch. Emmerich

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

(Eingegangen den 24. August 1992)

Abstract

The tetrahedral clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ (1) react on thermal as well as photochemical activation with $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ to give $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-}\eta^4\text{-Ph}_2\text{P-CC-Ph}(\text{CO}))$ (3). In 3 an edge-opened iron triangle bears a $\mu_3\text{-PR}$ group on one side and the alkynylphosphane on the other side as bridging moieties. One of the terminal CO groups present in 1 in addition to being coordinated to the appropriate iron atom, is bonded to the phenylsubstituted carbon atom of the alkynylphosphane.

Irradiation of the square-pyramidal cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$ (2) in the presence of $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ leads to the compounds $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_2(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$ (4) and $\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_3(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$ (5). In these clusters the square-pyramidal framework of 2 is preserved. In each case the alkynylphosphane ligands are coordinated via phosphorus only. In 4 one of these ligands is bonded to each of the two equatorial iron centres; in 5 each of the three iron atoms bears an alkynylphosphane ligand.

The results are supported by conventional spectroscopic and analytical data as well as by single-crystal analyses.

Zusammenfassung

Die tetraedrischen Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ (1), bilden mit $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ sowohl bei thermischer als auch bei photochemischer Aktivierung die Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-}\eta^4\text{-Ph}_2\text{P-CC-Ph}(\text{CO}))$ (3). 3 trägt auf der einen Seite eines kantengeöffneten Eisendreiecks eine $\mu_3\text{-PR}$ -Gruppe und auf der anderen Seite das Alkynylphosphan als Brückenliganden. Eine der in 1 vorhandenen terminalen CO-Gruppen ist nun außer an das entsprechende Eisenatom an das phenylsubstituierte Kohlenstoffatom des Alkynylphosphans gebunden.

Bestrahlung des quadratisch-pyramidalen Clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$ (2), in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ führt zu den Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_2(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$ (4) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh})_3(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$ (5). In diesen Clustern bleibt das quadratisch-pyramidale Grundgerüst von 2 erhalten. Die Alkynylphosphan-Liganden koordinieren jeweils nur über den Phosphor. In 4 ist je einer dieser Liganden an jedes der beiden äquatorialen Eisenzentren gebunden; in 5 trägt jedes der drei Eisenatome einen Alkynylphosphan-Liganden.

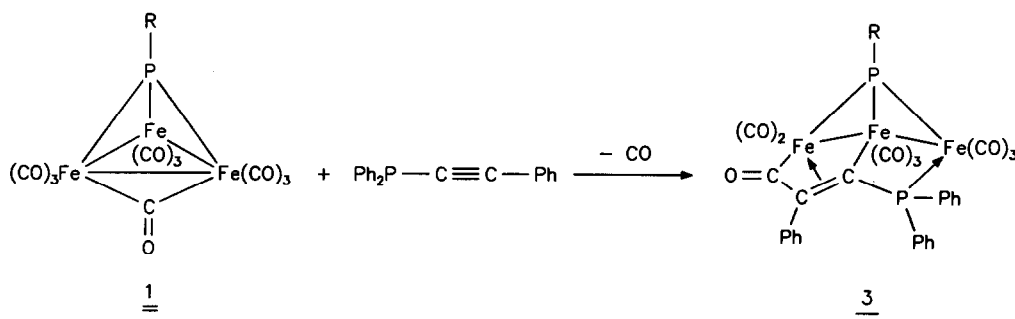
Die einzelnen Resultate werden durch die üblichen spektroskopischen und analytischen Daten sowie durch Einkristallstrukturanalysen belegt.

1. Einleitung

Daß Alkine mit mehrkernigen Carbonylmetallverbindungen zu einer Vielfalt von Produkten umgesetzt werden können, ist seit langem bekannt [1–4]. Bei Carbonylmetallclustern, deren Metallcarbonyl-Einhei-

ten durch Hauptgruppenelement-Bausteine verbrückt sind, ist die Vielfalt der Reaktionen dadurch eingeschränkt, daß die Fragmentierung der mehrkernigen Cluster durch die Brückenbausteine meist effektiv verhindert ist [5]. Andererseits kann das Reaktionsgeschehen durch die Verbrückung auch kompliziert werden, da in solchen Clustern außer den Metallen und Kohlenmonoxid auch die Brückengruppe mit dem Alkin in Bindungsbeziehung treten kann [6–8].

Correspondence to: Prof. Dr. G. Huttner.



Schema 1. Bildung der Cluster 3a–d; R = ⁱPr (a), ^tBu (b), Ph (c), *p*-Anisyl (d).

Für die verbrückten Carbonylisencluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$ (1), bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$ (2), sind die bei der Umsetzung dieser Cluster mit Alkinen beobachteten Reaktionsmuster in vielen Fällen ausführlich belegt (X = Y = PR [9–11]; X = Y = AsR [11]; X = Y = S, Se, Te [12]; X = PR, Y = Se, Te [13]).

Es war auch gezeigt worden, daß Aminoalkine $\text{R}_2\text{NC}\equiv\text{CR}'$ mit 1 ganz ähnlich reagieren wie Alkine $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ mit nicht koordinationsfähigen Gruppen R und R': Die Amin-Substituenten liefern mesomer Elektronen in die Clustergerüste, nehmen aber nicht selbst direkt an der Koordination teil [14,15].

Auf der Basis dieser Vorkenntnisse sollte nun geprüft werden, wie Phosphinoalkine (Alkinylphosphanen) $\text{R}_2\text{PC}\equiv\text{CR}'$ mit den Clustern 1 bzw. 2 reagieren. Als Alkinylphosphan wurde dabei $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ eingesetzt. Es ist bekannt, daß Phosphinoalkine bei der Umsetzung mit Metallcarbonylclustern an der P–C-Bindung gespalten werden können [16–19]. Ihr Reaktionsverhalten gegenüber Carbonylisen-Verbindungen scheint nahezu vollkommen durch dieses Reaktionsmuster bestimmt zu sein [16–19]. Es ist auch bekannt, daß Alkinylphosphanen gelegentlich nur über die Dreifachbindung mit Carbonylmetallkomplexen reagieren [20].

Zwei weitere Reaktionsweisen sind denkbar: (a) Einbindungen des Alkinylphosphanen über die Alkin-Gruppe und den Phosphor, ohne daß die P–C-Bindung gespalten wird; (b) Bindung des Alkinylphosphanen an die Peripherie des Clusters über die Phosphanfunktion, wobei die Alkinfunktion an der Koordination nicht teilnimmt. In der Tat sind es diese beiden neuen Reaktionsweisen, die an den Komplexen 1 bzw. 2 beobachtet werden: Mit den Clustern 1 reagieren Alkinylphosphanen entsprechend (a) unter Einbindung aller drei reaktiven Zentren des Alkinylphosphanen in den Produktcluster 3; an Komplex 2 $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^i\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$ wird ausschließlich Substitution von zwei bzw. drei Carbonylgruppen durch die Phosphan-Funktion entsprechend Muster (b) beobachtet.

2. Synthese und Struktur von 3a–d

Die Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-RP})$ (1), reagieren mit $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden zu den Verbindungen 3 (Schema 1). Anders, als sonst bei Reaktionen von Alkinylphosphanen mit Clustern häufig beobachtet [16–19], tritt bei der Bildung von 3 keine Fragmentierung des Alkinylphosphan-Liganden ein. Die Bedingungen, unter denen 1 mit dem Alkin $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ reagiert, sind milder, als die Bedingungen, unter denen 1 sich sonst mit Alkinen umsetzt [6–8]: Üblicherweise muß hierzu entweder bestrahlt oder erwärmt werden, wobei das Ergebnis der Umsetzungen zudem entscheidend von der Art der Reaktionsführung abhängt [6–8]. Anders als bei der Reaktion von Aminoalkinen mit 1 [14,15] wird bei 3 nicht nur die Alkinfunktion, sondern auch die Donorfunktion am Alkin (hier PPh_2) in die Bindung zum Cluster direkt einbezogen. Die Geschwindigkeit, mit der die Komplexe 3 aus den verschiedenen Komplexen 1 bei sonst gleichen Bedingungen gebildet werden, hängt von der Art der Substituenten R am μ_3 -verbrückenden Phosphor in charakteristischer Weise ab. Für R = ⁱPr, Ph, An (An = *p*-Anisyl) erhält man die Produkte 3a bzw. 3c bzw. 3d bereits in sechs Stunden Reaktionszeit in Ausbeuten um 70%. 3b (R = ^tBu) wird dagegen erst nach 48 Stunden Reaktionszeit mit 40% Ausbeute neben noch nicht umgesetztem 1 erhalten. Der reaktionshemmende Einfluß des sperrigen ^tBu-Substituenten ist auch für andere Reaktionen der Cluster 1 gut belegt [21,22].

Die in Schema 1 angegebene Strukturformel von 3 folgt eindeutig aus der Strukturanalyse von 3a und 3b. Von 3a ließen sich ebenso wie von 3b durch diffusionskontrollierte Kristallisation (s. Exp. Teil) Einkristalle erhalten. Für beide Verbindungen wurden Einkristall-

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

strukturanalysen angefertigt [23*]. Da die beiden Cluster **3a** und **3b** sich nur durch den Substituenten am μ_3 -verbrückenden Phosphor unterscheiden, ist in Abb. 1 nur die Struktur von **3a** dargestellt; die geometrischen Parameter von **3a** und **3b** enthält Tabelle 1 (die Nummerierung der Atome von **3b** entspricht der, die für **3a** aus Abb. 1 zu entnehmen ist). Die Ähnlichkeit zwischen **3a** und **3b** ist im übrigen so groß, daß beide Verbindungen isotyp kristallisieren, so daß auch die Dimensionen der Elementarzellen sich nur sehr wenig unterscheiden [23*].

Die Strukturanalysen von **3** zeigen, daß die Verbindung **3** durch Addition von $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ an die Cluster **1** unter Austritt von nur einer CO-Gruppe gebildet werden (Abb. 1). Da der nun eintretende Alkynylphosphan-Ligand sowohl über die Phosphanfunktion als auch über die Alkineinheit an den Cluster gebunden wird, stehen dem Cluster **3** von Seiten der Liganden her mehr Elektronen zur Verfügung als den Clustern **1**. Dementsprechend ist eine Kante des in **1** geschlossenen Eisen-Dreiecks in **3** geöffnet (Schema 1, Abb. 1). Da bekannt ist, daß die Komplexe **1** Liganden unter Öffnung einer Metall-Metall-Kante addieren, und daß dieses Reaktionsverhalten auch den ersten Schritt von Substitutionsreaktionen an **1** beschreibt [21], ist die Annahme plausibel, daß in der ersten Stufe der Reaktion des Alkynylphosphans $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ mit **1** Addition unter Öffnung einer Kante des Eisen-Dreiecks von **1** eintritt. Dies entspräche dem Reak-

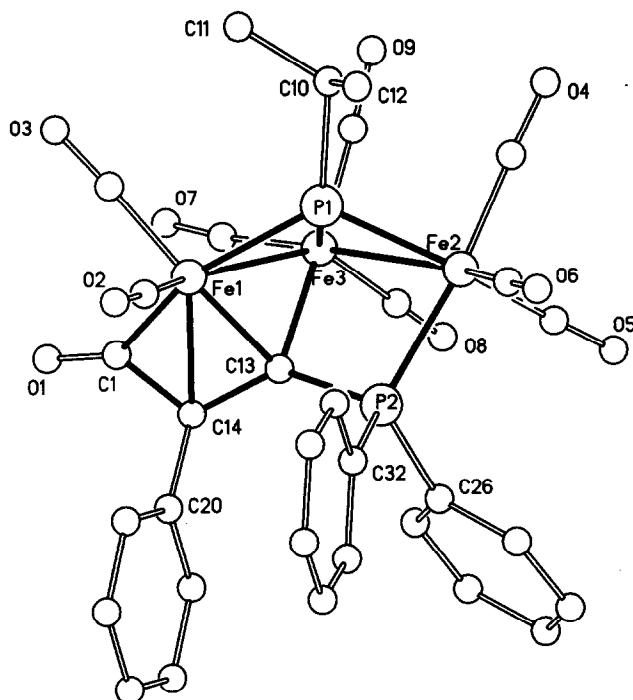
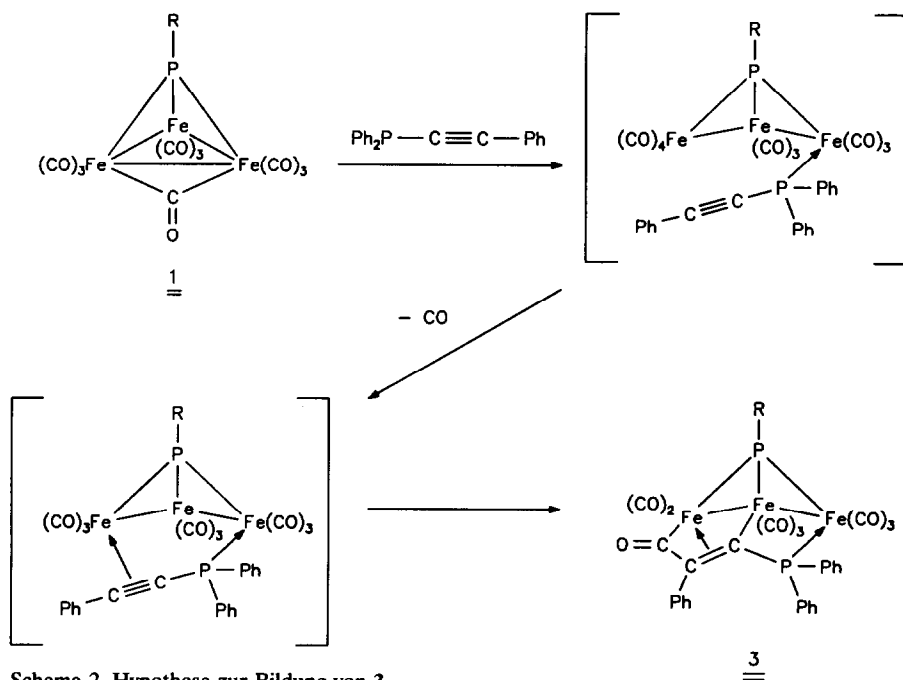
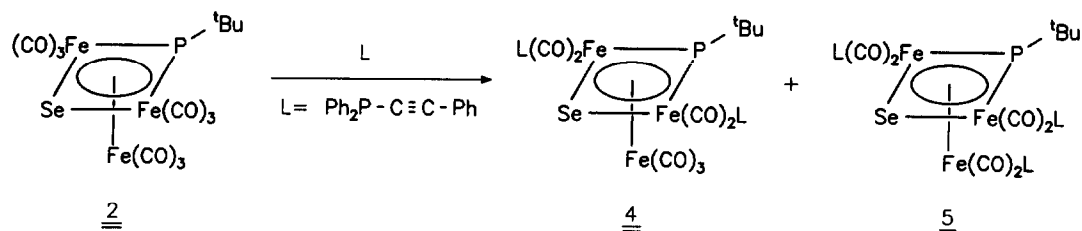


Abb. 1. Struktur von **3a** [23*].

tionsverhalten von **1** gegenüber anderen Phosphanen [21]. In Schema 2 ist dargestellt, wie über diese Zwischenstufe hinweg die Bildung von **3** plausibel gemacht werden kann.



Schema 2. Hypothese zur Bildung von **3**.



Schema 3. Bildung der Cluster 4 und 5.

3. Darstellung und Bau von 4 und 5

Bestrahlt man Lösungen von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$, (**2**), in CH_2Cl_2 in Gegenwart von $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$, so erhält man neben nicht umgesetzter Ausgangsverbindung die Produkte **4** und **5** (Schema 3). Beide Verbindungen erweisen sich als Substitutionsprodukte von **2**. Für **4** kann der Nachweis dafür spektroskopisch erbracht werden (s.u.), für **5** gelingt der Nachweis auch durch Röntgenstrukturanalyse [23*]. Das quadratisch-pyramidale Gerüst des Ausgangsclusters **2** ist im Produkt **5** unverändert erhalten (Schema 3, Abb. 2, Tabelle 2). **5** leitet sich von **2** dadurch ab, daß an jedem Eisenzentrum von **2** eine Carbonylgruppe durch den Alkylphosphan-Liganden $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ ersetzt ist. Das Alkylphosphan $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ wirkt

hier ausschließlich über die Donorfunktion am Phosphor; der Alkinbaustein wird, anders als etwa bei **3**, nicht in die Koordination mit einbezogen (Schema 3, Abb. 2, Tabelle 2). Auch wenn die Genauigkeit der Strukturbestimmung aufgrund unzureichender Qualität der Einkristalle von **5** nicht sehr hoch ist, so spiegelt sich in den Abständen und Winkeln (Tabelle 2) wieder, daß die Alkin-Einheiten in **5** weitgehend ungestört erhalten sind (Abb. 2, Tabelle 2). Von den beiden Phosphan-Liganden an den basalen Eisenzentren Fe1 und Fe3 des quadratisch-pyramidalen Gerüsts von **5** ist einer in axialer Position (an Fe1), der andere in äquatorialer Position (an Fe3) gebunden (Abb. 2, Tabelle 2). Im Gerüstbau und in der Anordnung der Liganden entspricht **5** damit der zu ihm isoelektronischen Verbindung $(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L})_3(\mu_3\text{-NPh})_2$ ($\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$)

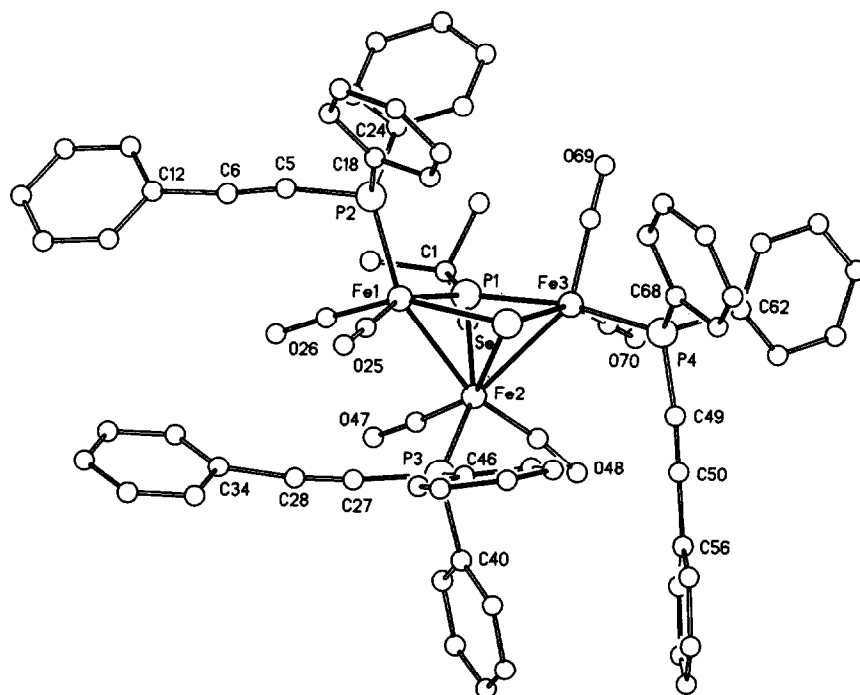


Abb. 2. Struktur von 5.

TABELLE 1. Abstände (pm), Winkel (°) und Torsionswinkel (°) von **3a** und **3b**

	3a	3b
Fe1-Fe3	258.4(5)	258.5(2)
Fe2-Fe3	274.1(5)	271.8(2)
Fe1-P1	220.6(4)	220.8(2)
Fe2-P1	222.6(4)	224.4(2)
Fe3-P1	227.5(4)	228.9(2)
Fe2-P2	224.7(4)	224.8(2)
Fe1-C13	202.5(5)	201.4(3)
Fe1-C14	212.8(5)	212.4(4)
Fe3-C13	203.8(5)	205.5(4)
P2-C13	179.8(5)	179.4(4)
C13-C14	140.8(5)	141.2(5)
C14-C1	144.3(6)	144.2(6)
Fe1-P1-Fe2	123.1(1)	122.4(1)
Fe1-Fe3-Fe2	94.0(1)	94.7(0)
Fe2-P2-C13	98.9(2)	99.0(1)
Fe1-C13-P2	120.4(2)	119.9(2)
C13-Fe1-C14	39.5(2)	39.8(1)
Fe1-C1-C14	75.5(2)	75.1(2)
C1-C14-C20	118.4(3)	118.4(3)
Fe1-C13-C14	74.2(2)	74.3(2)
Fe1-C14-C13	66.3(2)	65.9(2)
Fe1-P1-Fe2-P2	-23.1(1)	-20.5(1)
P1-Fe1-C13-P2	45.9(2)	46.6(2)
Fe3-C13-C14-C1	-17.0(2)	-16.6(2)
Fe2-P1-Fe1-C13	-5.0(2)	-7.1(2)
Fe2-P1-Fe1-C14	2.5(2)	0.3(2)
Fe3-C13-C14-C20	175.3(2)	173.5(3)
P2-C13-C14-C1	160.0(3)	160.6(3)

TABELLE 2. Abstände (pm) und Winkel (°) von **5**

Fe1-Fe2	267.2(3)	Fe2-Fe3	270.8(2)
Fe2-Se	237.6(2)	Fe2-P1	226.5(5)
Fe1-Se	239.6(3)	Fe3-Se	237.2(2)
Fe1-P1	223.1(5)	Fe3-P1	222.3(6)
Fe1-P2	218.0(6)	P2-C5	192(2)
C5-C6	125(2)	Fe2-P3	223.3(5)
P3-C27	195(2)	C27-C28	119(3)
Fe3-P4	224.6(6)	P4-C49	177(1)
C49-C50	121(2)	Fe-C _{CO}	183(2)
Fe1-Fe2-Fe3	85.2(1)	Se-Fe2-P1	74.5(2)
Fe1-Fe2-Se	56.3(1)	Se-Fe2-Fe3	55.2(1)
Fe3-Fe2-P1	52.2(2)	Fe1-Fe2-P1	53.0(2)
Fe1-Se-Fe3	99.6(1)	Se-Fe3-P1	75.3(2)
Fe3-P1-Fe1	109.7(3)	P1-Fe1-Se	74.7(2)
Fe1-P2-C5	108.9(9)	P2-C5-C6	168(1)
C5-C6-C12	170(2)	Fe2-P3-C27	111.1(8)
P3-C27-C28	175(1)	C27-C28-C34	175(2)
Fe3-P4-C49	117.3(9)	P4-C49-C50	173(1)
C49-C50-C56	177(1)		

Abweichungen von der Ebene durch Fe1, Se, Fe3, P1 (pm): Fe1 -6.6, Se 6.0, Fe3 -6.7, P1 7.2, C1 0.6.

[26a]. Diese strukturverwandte Verbindung entsteht aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPh})_2$, einem Strukturanalogon von **2**, mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ bei elektrochemischer reduktiver Aktivierung [26]. Sonst sind Substitutionsreaktionen an Verbindungen vom Typ **2** meist thermisch auslösbar [27,28], die Umsetzung von **2** zu **4** und **5** gelingt durch photochemische Aktivierung; sie läßt sich unterhalb 50°C nicht thermisch auslösen, während sie mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ als Ligand unter diesen Bedingungen leicht gelingt [27].

4. Spektroskopie der Verbindungen **3a-d**, **4** und **5**

Tabelle 3 bietet einen Überblick über die spektroskopischen Eigenschaften der neu synthetisierten Verbindungen **3a-d**, **4** und **5**.

4.1. Spektren von **3a-d**

Die Verbindungen **3** zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungsbereich ein charakteristisches Absorptionsmuster. Die in die Metall-Metall-Bindung eingeschobene CO-Gruppe (C1, O1, Fig. 1) führt zu einer Absorption um 1760 cm^{-1} , die eher im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von Ketonen als im Bereich der Absorption metallständiger Carbonylgruppen liegt [29].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entsprechen den Erwartungen. Die jeweils drei chemisch nicht äquivalenten Phenylgruppen führen bei **3a** und **3b** zu Multipletts zwischen 7 und 8 ppm. Bei **3c** und **3d** führen die Reste R der μ_3 -RP-Gruppierung (**3c**: R = Ph; **3d**: R = An) zu einer weiteren Komplizierung der Spektren im Aromatenbereich.

Das Vorhandensein von jeweils drei (**3a** und **3b**) bzw. vier (**3c** und **3d**) aromatischen Sechsringsubstituenten führt auch bei den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **3** dazu, daß jeweils im Aromatenbereich zwischen 120 und 140 ppm eine Vielzahl von Signalen auftritt. Eine Zuordnung dieser Signale wurde nicht vorgenommen. Das phosphorständige Alkinkohlenstoffatom des Liganden führt bei **3a**, **c**, **d** jeweils zu einem Dublett von Dublett im Bereich um 220 ppm (siehe Tabelle 3). Diese Resonanzen weisen jeweils eine größere $J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante in der Größenordnung um 26 Hz und eine kleinere $J(\text{PC})$ -Kopplungskonstante im Bereich um 13 Hz auf. Die größere Kopplungskonstante entspricht einer $^1J(\text{PC})$ -Kopplung mit dem Phosphoratom der $\text{P}(\text{Ph})_2$ -Gruppe des Liganden, die kleinere Kopplungskonstante entspricht einer $^2J(\text{PC})$ -Kopplung mit dem Phosphoratom des μ_3 -RP-Brückenbausteins. Bei **3b** konnte die entsprechende Signalgruppe aufgrund einer zu geringen Probenkonzentration nicht detektiert werden.

Die zu dem anderen Alkinkohlenstoffatom gehö-

TABELLE 3. Spektroskopische Daten von 3a–d, 4 und 5

Verb.	IR ^a	¹ H-NMR ^b	³¹ P(¹ H)-NMR ^b	¹³ C(¹ H)-NMR ^b
3a	2062s, 2025vs, 2009s, 2000sh, 1974w, 1954vw, 1763vw	1.88(dd, 3H) ³ J(PH) = 19 Hz ³ J(HH) = 7 Hz 2.00(dd, 3H) ³ J(PH) = 19 Hz ³ J(HH) = 7 Hz 3.68(m, 1H) 6.6–7.1(m, 10H) 7.6–7.9(m, 5H)	37.2(d) ² J(PP) = 31 Hz 523.2(d) ² J(PP) = 31 Hz	24.4(s) 25.4(s) 44.9(d, ¹ J(PC) = 18 Hz) 127–136(m, C _{ar}) 208.2(br) 211.0(d, J(PC) = 5 Hz) 212.9(d, J(PC) = 14 Hz) 214.9(d, J(PC) = 6 Hz) 220.9(dd, ¹ J(PC) = 27 Hz, ² J(PC) = 13 Hz)
3b	2065s, 2026vs, 2009s, 2001sh, 1976w, 1953vw, 1763vw	2.00(d, 9H) ³ J(PH) = 18 Hz 7.4–7.8(m, 15H)	36.1(d) ² J(PP) = 11 Hz 495.9(d) ² J(PP) = 11 Hz	32.3(d, ² J(PC) = 3 Hz) 44.2(d, ¹ J(PC) = 17 Hz) 120–140(m, C _{ar}) 215.0(d, J(PC) = 5 Hz)
3c	2066s, 2026vs, 2009vs, 2001sh, 1974w, 1955vw, 1725vw	6.7–7.1(m, 10H) 7.6–8.1(m, 10H)	37.4(d) ² J(PP) = 36 Hz 467.5(d) ² J(PP) = 36 Hz	127–135(m, C _{ar}) 150.1(d, J(PC) = 13 Hz) 208.1(br) 211.0(d, J(PC) = 5 Hz) 212.3(d, J(PC) = 14 Hz) 213.4(d, J(PC) = 6 Hz) 220.5(dd, ¹ J(PC) = 26 Hz, ² J(PC) = 13 Hz)
3d	2067s, 2029vs, 2009s, 1978w, 1955sh, 1756vw	3.95(s, 3H) 6.7–8.1(m, 19H)	37.1(d) ² J(PP) = 36 Hz 471.2(d) ² J(PP) = 36 Hz	55.5(s) 114.0(d, J(PC) = 11 Hz) 127–142(m, C _{ar}) 161.8(s) 208.1(br) 211.0(d, J(PC) = 5 Hz) 212.6(d, J(PC) = 14 Hz) 213.8(d, J(PC) = 7 Hz) 220.3(dd, ¹ J(PC) = 26 Hz, ² J(PC) = 12 Hz)
4	2058s, 2018vs, 2002vs, 1991s, 1982m, 1960w	1.47(d, 9H) ³ J(PH) = 16 Hz 7.31–7.83(m, 30H)	36.1(d) ² J(PP) = 79 Hz 441.2(t) ² J(PP) = 79 Hz	31.7(d, ² J(PC) = 4 Hz) 46.3(d, ¹ J(PC) = 26 Hz) 81.9(s) 83.5(s) 111.4(d, J(PC) = 11 Hz) 121.6(d, J(PC) = 18 Hz) 128.4(s) 130.0(d, J(PC) = 14 Hz) 132.0(d, J(PC) = 9 Hz) 133.6(dd, ¹ J(PC) = 89 Hz, ³ J(PC) = 44 Hz) 210.6(br) 215.5(s) 218.3(br)
5	2066m, 2034vs, 2010m, 1996m, 1974m, 1947w	1.39(d, 9H) ³ J(PH) = 15 Hz 7.21–7.88(m, 45H)	35.8(br) 36.9(d) ² J(PP) = 27 Hz 417.9(dt) ² J(PP) = 24 Hz ² J(PP) = 27 Hz	31.2(s) 45.2(d, ¹ J(PC) = 30 Hz) 86.9(s) 94.3(s) 109.1(d, J(PC) = 9 Hz) 109.6(d, J(PC) = 9 Hz) 122.2(d, J(PC) = 13 Hz) 127.8(s) 128.2(d, J(PC) = 10 Hz) 129.3(s) 132.0(d, J(PC) = 13 Hz) 137.5 (dd, ¹ J(PC) = 46 Hz, ³ J(PC) = 24 Hz) 211.3(br) 215.8(br) 219.3(br)

^a 3a–d in n-Pentan/CH₂Cl₂ 5:1, 4 in n-Pentan, 5 in n-Pentan/CH₂Cl₂ 10:1. ^b in CDCl₃, Raumtemperatur.

renden Resonanzen konnten in allen vier Fällen nicht gefunden werden. Dies legt die Vermutung nahe, daß die entsprechenden Signale im Bereich zwischen 120 und 140 ppm liegen, jedoch aber durch die Arylsignale überdeckt werden.

In den ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **3a–d** findet man jeweils zwei Signale, die miteinander koppeln. Die $^2J(\text{PP})$ -Kopplungskonstanten liegen bei **3a, c, d** in der Größenordnung von 35 Hz, für **3b** bei 11 Hz. Die Resonanzen der μ_3 -verbrückenden Phosphor- atome liegen in dem für Phosphor- atome, die an drei Eisenatome gebunden sind, typischen abgeschirmten Bereich um 500 ppm. Die Resonanzen der Phosphor- atome der $\text{P}(\text{Ph})_2$ -Gruppen werden bei ca. 37 ppm gefunden.

4.2. Spektren von **4** und **5**

Die Cluster **4** und **5** sind Substitutionsderivate von **2** (Schema 3, Abb. 2). Der Ersatz von zwei (**4**) bzw. drei (**5**) CO-Gruppen durch den Alkynylphosphan-Liganden $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ bewirkt die erwartete langwellige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden (**2**: 2080vw, 2049vs, 2025vs, 2009s, 1992m cm^{-1} [30]; **4, 5**: s. Tabelle 3). Die niedrigere Symmetrie von **4** und **5** im Vergleich zu **2** führt zudem zu einer Erhöhung der Anzahl von $\nu(\text{CO})$ -Banden: Im Cluster **2** [30] werden ebenso wie in strukturanalogen Verbindungen vom Typ $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$ [27] in der Regel nur vier und maximal fünf $\nu(\text{CO})$ -Banden beobachtet; bei symmetrisch verbrückten Clustern $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-X})_2$ beobachtet man in allen Fällen maximal vier $\nu(\text{CO})$ -Banden [28(d),31]. In **4** und **5** dagegen treten jeweils sechs solche Banden auf (Tabelle 3).

In den ^1H -NMR-Spektren von **4** und **5** beobachtet man neben einer bei 200 MHz nicht aufgelösten Signalgruppe für die Phenylgruppen (Tabelle 3) jeweils ein Dublett für die Protonen der tert. Butylgruppe; die Kopplungskonstanten $^3J(\text{PC})$ liegen im üblichen Bereich (Tabelle 3).

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **4** und **5** (Tab. 3) lassen sich die zwei Signale bei höchstem Feld (^tBu -Gruppe) und die drei Signale bei tiefstem Feld (CO-Gruppen) den Bausteinen des Clusters jeweils eindeutig zuordnen. Die Signale im Bereich von 80 bis 140 ppm können den verschiedenen Alkin- und Phenylkohlenstoffatomen nicht im einzelnen zugeordnet werden. Die Signale weisen zum Teil deutliche Dublettstrukturen auf, die der Kopplung mit jeweils einem Phosphorkern zugeschrieben werden (Tabelle 3). Bei beiden Verbindungen findet man in diesem Spektrenabschnitt ein Signal mit Doppeldublettstruktur bei jeweils tiefstem Feld (**4**: 133.6 ppm, **5**: 137.5 ppm). Versuchsweise könnte man diese Signale phosphorständigen Alkinkohlenstoff-Zentren zuschreiben, die

durch schwächere Kopplung mit einem weiteren Phosphorzentrum nochmals aufgespalten werden (Tabelle 3).

Im Hinblick auf die Struktur von **4** und **5** haben die ^{31}P -NMR-Spektren dieser Verbindungen die stärkste Aussagekraft: Das Signal für den μ_3 -verbrückenden Phosphor von **4** beobachtet man bei 441.2 ppm (Tab. 3). Es bildet ein Triplett mit einer Kopplungskonstante $^2J(\text{PP})$ von 79 Hz; entsprechend tritt das ^{31}P -NMR-Signal für die Phosphanliganden als Dublett mit derselben Kopplungskonstante bei 36.1 ppm auf (Tabelle 3). Aus der Untersuchung des dynamischen und NMR-spektroskopischen Verhaltens von Komplexen $\text{Fe}_3(\text{CO})_7\text{L}_2(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$ ($\text{X} = \text{P}^t\text{Bu}$; $\text{Y} = \text{Se, Te}$; $\text{L} = \text{P}(\text{OMe})_3$) [27] sind folgende Fakten bekannt:

(1) Der Austausch von Liganden zwischen Positionen an apikalen Eisenzentren und Positionen an den äquatorialen Eisenzentren ist ein vergleichsweise langsamer Prozeß ($\tau_{1/2}$ im Bereich von Stunden).

(2) Eine apikale $\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ -Gruppe ist bis herunter zu den tiefsten erreichbaren Temperaturen frei drehbar [32].

(3) An den äquatorialen Eisenzentren erfolgt ein Austausch zwischen den verschiedenen Substitutionspositionen (axial bzw. äquatorial), der erst unterhalb -40°C eingefroren wird.

Mit diesen Kenntnissen kann das ^{31}P -NMR-Spektrum von **4** als das Spektrum einer Verbindung $\text{Fe}_3(\text{CO})_7\text{L}_2(\mu_3\text{-X})(\mu_3\text{-Y})$ ($\text{X} = \text{P}^t\text{Bu}$; $\text{Y} = \text{Se}$; $\text{L} = \text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$) gedeutet werden, in der die Liganden L jeweils einzeln an äquatorialen Eisenzentren gebunden sind; zwischen den verschiedenen Ligandpositionen (axial, äquatorial) an diesem Eisenzentrum erfolgt rascher Austausch, sodaß ein scharfes gemittelt Signal beobachtet wird (Tabelle 3). Sicher auszuschließen ist für **4** ein Bau, bei dem die Liganden auf je eine Position an dem apikalen und an den äquatorialen Eisenzentren verteilt werden. Der in Schema 3 für **4** angegebene Substitutionstyp ist damit von den spektroskopischen Daten her gesichert.

Für **5** beobachtet man als Signal des brückenständigen Phosphors ein Doppeltriplett. Eine der Kopplungskonstanten beträgt 27 Hz; diese Kopplungskonstante findet man in einem Dublett bei 36.9 ppm wieder, das einem der drei Phosphansubstituenten zugehört (Tabelle 3). Die beiden anderen Phosphanliganden führen zu einem breiten Signal bei 35.8 ppm (Tabelle 3); mit den bei der Interpretation des ^{31}P -NMR-Spektrums von **4** bereits zitierten und verwendeten Vorkenntnissen ergibt sich, in Einklang mit der Festkörperstruktur von **5** (Abb. 2), folgende Deutung: Das Dublett bei 36.9 ppm gehört zum Phosphor des am apikalen Eisenzentrum gebundenen Liganden L. Das breite Signal bei 35.8 ppm entspricht den

zeitlich gemittelten Signalen der an den äquatorialen Eisenzentren gebundenen Liganden L (Abb. 2). Bei der Meßtemperatur tauschen diese Liganden zwischen den verschiedenen Substitutionsorten an den Eisenzentren noch rasch genug aus, um zu einem, wenn auch breiten, Signal zu führen. Diese Deutung des ^{31}P -NMR-Spektrums zeigt, daß der Bau von **5** auch in Lösung im wesentlichen mit dem übereinstimmt, der auch in der Festkörperstruktur gefunden wurde (Abb. 2): Auch in Lösung ist jeweils an jedem der Eisenzentren ein Ligand gebunden. Während aber im Festkörper die Liganden auf jeweils einen der möglichen Substitutionsorte an den äquatorialen Eisenzentren festgelegt sind, tauschen sie in Lösung zwischen diesen Positionen bereits bei 25°C rasch aus.

5. Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff als Schutzgas in frisch absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Der Terminus Petrolether bezeichnet in dieser Arbeit die Fraktion Petrolether 40/60.

Chromatographie: Verwendet wurden kühlbare Säulen mit einem Innendurchmesser von 3 cm. Das eingesetzte Kieselgel (70–230 mesh) wurde fünf Tage bei 10^{-2} mbar bei Raumtemperatur entgast und anschließend mit Stickstoff beladen.

Die photochemischen Umsetzungen wurden in kühlbaren Duran-50-Glasapparaturen mit Quecksilberhochdrucklampen (Typ Hanau TQ 150) durchgeführt.

IR-Spektren: Bruker IFS 66; CaF_2 -Küvetten. Massenspektren: Finnigan MAT 8230, SS 300 Datensystem, Direkteinlaßsystem, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 200°C. NMR-Spektren: Bruker AC 200 (Standard: ^1H : TMS intern; ^{31}P : $\text{P}(\text{OMe})_3$, $\delta = 139$ ppm; ^{13}C : CDCl_3 , $\delta = 77$ ppm); CHN-Analy-

sen: Analysator CHN-O-Rapid der Fa. Heraeus; Schmelzpunkte: Melting Point Apparatus MFB 595 010 der Fa. Gallenkamp.

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, DT = Dublett von Triplett, M = Multipllett, br = breit; MS: EI = Elektronenstoß-Ionisation, FD = Felddesorption.

5.1. Synthese der Verbindungen **3a–d**

Jeweils 1 mmol $\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-PR})$, (**1**) [33] ($\text{R} = ^i\text{Pr}$: 522 mg, $\text{R} = ^t\text{Bu}$: 536 mg, $\text{R} = \text{Ph}$: 556 mg, $\text{R} = \text{An}$: 586 mg), wird mit 2 mmol $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ [34] (420 mg) in 80 ml CH_2Cl_2 sechs Stunden ($\text{R} = ^i\text{Bu}$: 50 Stunden) bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden ca. 3 g silanisierter Kieselgel zugegeben und die flüchtigen Bestandteile bis zur Rieselfähigkeit des Kieselgels am Hochvakuum abkondensiert. Das so beladene Trägermaterial wird auf eine Kieselgelsäule (60 cm, Petrolether) aufgebracht und bei -25°C chromatographiert. Mit Petrolether/ CH_2Cl_2 15:1 wird eine orangefarbene Zone eluiert, die wenig $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})_2$ enthält. Mit Petrolether/ CH_2Cl_2 1:2 bis 1:4 werden die Verbindungen **3a–d** in Form einer sehr langgestreckten dunkelbraunen Zone eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird von dem Rückstand eine gesättigte Lösung in wenig CH_2Cl_2 angefertigt, die vorsichtig mit Petrolether überschichtet wird. Die so hergestellten Kristallisationsansätze werden an einem lichtgeschützten Ort mindestens eine Woche stehen gelassen. Die Verbindungen **3a–d** fallen in Form dunkelbrauner, analysenreiner Kristalle an (Ausbeuten: **3a**: 530 mg (76%); **3b**: 280 mg (39%); **3c**: 480 mg (65%); **3d**: 460 mg (60%)).

TABELLE 4. Charakterisierung der Verbindungen **3a–d**, **4** und **5**

	Summenformel	Molmasse	Analyse % ^a		Schmp. ^b
			C	H	
3a	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$	780	49.18 (49.28)	3.15 (2.83)	195
3b	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$	794	49.97 (49.92)	3.17 (3.05)	212
3c	$\text{C}_{35}\text{H}_{20}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$	814	51.33 (51.64)	3.00 (2.48)	185
3d	$\text{C}_{36}\text{H}_{22}\text{Fe}_3\text{O}_{10}\text{P}_2$	844	52.30 (52.22)	2.67 (2.68)	179
4	$\text{C}_{54}\text{H}_{39}\text{Fe}_3\text{O}_7\text{P}_3\text{Se}$	1104	55.50 (58.70)	3.93 (3.93)	137
5	$\text{C}_{70}\text{H}_{54}\text{Fe}_3\text{O}_6\text{P}_4\text{Se}$	1362	58.41 (61.75)	4.58 (3.98)	^c

^a In Klammern berechneter Wert. ^b In °C; unkorrigierter Wert. ^c zersetzt sich vor dem Schmelzen.

5.2. Synthese der Verbindungen 4 und 5

1 mmol $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-Se})$ (2) [30] (588 mg) wird zusammen mit 3 mmol $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ [34] (860 mg) in 250 ml CH_2Cl_2 bei -20°C fünf Stunden bestrahlt. Während der Reaktion ist eine deutliche Farbvertiefung der roten Reaktionslösung zu beobachten. Am Ende der angegebenen Reaktionsdauer wird die Lösung in ein Schlenkrohr überführt. Nach Zugabe von ca. 5 g silanisierendem Kieselgel werden die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum abgezogen. Das so beladene Trägermaterial wird auf eine Kieselgelsäule (30 cm, Petrolether, -25°C) aufgebracht. Die Chromatographie ergibt mit Petrolether als Laufmittel zunächst eine rote Zone mit nicht umgesetztem Ausgangscluster 2. Mit einem Lösungsmittelgemisch Petrolether/ CH_2Cl_2 7:1 eluiert man eine rote Zone mit 4. Erhöhung der Polarität des Laufmittels auf Petrolether/ CH_2Cl_2 2:1 ergibt eine dritte ebenso rot gefärbte Zone mit 5. 4 kann aus Petrolether, 5 aus Petrolether/ CH_2Cl_2 15:1 durch langsames Abkühlen der Lösungen auf -30°C umkristallisiert werden. Beide Verbindungen ergeben dunkle Kristalle (Ausbeuten: 4: 450 mg (41%), 5: 420 mg (31%)).

5.3. Massenspektren [m/z (rel. Int. in %)]

3a (EI): M^+ : 780 (1); $M^+ - n \text{ CO}$ ($n = 1-9$): 752 (2), 724 (8), 696 (9), 668 (15), 640 (20), 612 (25), 584 (50), 556 (62), 528 (38); $\text{Fe}_2(^1\text{PrP})(\text{PhCCP}(\text{Ph})_2)\text{CO}^+$: 500 (46); $\text{Fe}_2(^1\text{PrP})(\text{PhCCP}(\text{Ph})_2)^+$: 472 (42); $\text{Fe}_2\text{P}(\text{PhCCP}(\text{Ph})_2)\text{H}^+$: 430 (100); $\text{Fe}_2\text{P}(\text{CCP}(\text{Ph})_2)^+$: 352 (56); Fe_3P_2^+ : 230 (35); Fe_2P_2^+ : 174 (28); Fe^+ : 56 (38).

3b (EI): M^+ : 794 (1); $M^+ - n \text{ CO}$ ($n = 1-9$): 766 (5), 738 (7), 710 (8), 682 (16), 654 (13), 626 (21), 598 (24), 570 (38), 542 (43); $\text{Fe}_2(^1\text{BuP})(\text{PhC}_2\text{PPh}_2)^+$: 486 (67); $\text{Fe}_2\text{P}(\text{PhC}_2\text{PPh}_2)\text{H}^+$: 430 (100); $\text{Fe}_3\text{P}(\text{PhC}_2\text{PPh}_2)^+$: 408 (34); $\text{Fe}_2\text{P}(\text{PhC}_2\text{PPh}_2)^+$: 352 (20); $\text{Fe}_2\text{P}(\text{PPh}_2)^+$: 328 (34); PhP^+ : 108 (27); Fe^+ : 56 (24).

3c (EI): M^+ : 814 (2); $M^+ - n \text{ CO}$ ($n = 1-9$): 786 (6), 758 (7), 730 (5), 702 (3), 674 (7), 646 (6), 618 (10), 590 (13), 562 (14); $\text{Fe}_2(\text{PhP})(\text{PhC}_2\text{PPh}_2)^+$: 506 (22); $\text{Fe}_2(\text{PhP})(\text{PPh}_2)^+$: 405 (10); $\text{Fe}(\text{PhP})(\text{PPh}_2)\text{H}^+$: 350 (7); $\text{PhC}_2\text{PPh}_2^+$: 286 (8); PPh_2^+ : 185 (6); PhH^+ : 78 (100)

3d (EI): M^+ : 844 (1); $M^+ - n \text{ CO}$ ($n = 1-9$): 816 (8), 788 (10), 760 (11), 732 (5), 704 (12), 676 (15), 648 (27), 620 (36), 592 (57); $\text{Fe}_2(\text{AnP})(\text{PhC}_2\text{PPh}_2)^+$: 536 (100); $\text{Fe}_3(\text{AnP})(\text{HC}_2\text{Ph})^+$: 408 (30); $\text{Fe}_2(\text{AnP})(\text{HC}_2\text{Ph})^+$: 352 (24); $\text{Fe}(\text{AnP})(\text{HC}_2\text{Ph})^+$: 296 (10); PhP^+ : 108 (14); Fe^+ : 56 (9).

4 (FD): M^+ : 1104.

5 (FD): M^+ : 1362.

Dank

Wir danken der deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247) und dem Fonds der Chemischen Industrie

für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Frau S. Fiedler, Frau B. Termin und Herrn Dipl. Chem. St. Pitter danken wir für die Aufnahme von Massenspektren. Der Belegschaft des mikroanalytischen Labors danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen. Herrn Dr. H. Lang sind wir für die Überlassung von $\text{Ph}_2\text{PC}\equiv\text{CPh}$ dankbar.

Literatur und Bemerkungen

- 1 W. Reppe, *Chimia*, 3 (1949) 233, 257.
- 2 W. Reppe, *Chem. Ing. Tech.*, 22 (1950) 273, 361, 437, 527.
- 3 W. Hübel und E. H. Brage, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 10 (1959) 250.
- 4 W. Hübel, in I. Wender und P. Pino (eds.), *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, New York, 1968.
- 5 G. Huttner und K. Knoll, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 765; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 743.
- 6 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 379.
- 7 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) C57.
- 8 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai und O. Orama, *Angew. Chem.*, 98 (1986) 1099; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 25 (1986) 1119.
- 9 K. Knoll, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 237.
- 10 K. Knoll, G. Huttner und K. Evertz, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 97.
- 11 Th. Fässler, D. Buchholz, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 269 (1989) 297.
- 12 Th. Fässler, D. Buchholz, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 269 (1989) 297.
- 13 W. Imhof und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, 447 (1993) 31.
- 14 B. Eber, G. Huttner, Chr. Emmerich, J. C. Daran, B. Heim und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 419 (1991) 43.
- 15 B. Eber, G. Huttner, W. Imhof, J. C. Daran und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1991) 87.
- 16 H. A. Patel, R. G. Fischer, A. J. Carty, D. V. Noik und G. J. Palenik, *J. Organomet. Chem.*, 60 (1973) C49.
- 17 W. F. Smith, J. Yule, N. J. Taylor, A. N. Paik und A. J. Carty, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1593.
- 18 A. J. Carty, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 113.
- 19 W. F. Smith, N. J. Taylor und A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1976) 896.
- 20 H. Lang und L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, 124 (1991) 259.
- 21 K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril und M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 91.
- 22 D. Buchholz, *Diplomarbeit*, Universität Konstanz, 1986.
- 23 **3a**: $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Nr. 14 [24], $a = 1132.1(8)$, $b = 1862(2)$, $c = 1588(2)$ pm, $\beta = 110.5(1)^\circ$, $V = 3138.5(9) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 213$ K, 2θ -Bereich: $2^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.8 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 3759 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 383 verfeinerte Parameter, $R_1 = 3.09\%$, $R_2 = 2.75\%$.
3b: $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2$; monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, Nr. 14 [24], $a = 1170.6(7)$, $b = 1892.1(9)$, $c = 1559(1)$ pm, $\beta = 110.40(5)^\circ$, $V = 3235(3) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $T = 213$ K, 2θ -Bereich: $2^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.7 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 4110 unabhängige Reflexe ($I > 2\sigma$), 390 verfeinerte Parameter, $R_1 = 3.18\%$, $R_2 = 2.94\%$.
5: $\text{C}_{70}\text{H}_{54}\text{Fe}_3\text{O}_6\text{P}_4\text{Se}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, Nr. 2 [24], $a = 1361.4(6)$ pm, $b = 1412.1(5)$ pm, $c = 1886(1)$ pm, $\alpha = 109.53(4)^\circ$, $\beta = 94.04(4)^\circ$, $\gamma = 106.36(4)^\circ$, $V = 3224(3) \cdot 10^6$ pm³.

$Z = 2$, $T = 220$ K, θ -Bereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$, scan-Geschwindigkeit ($^\circ \text{ min}^{-1}$) $2.3 \leq \dot{\omega} \leq 29.3$, 8859 unabhängige Reflexe, 6241 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$), 425 verfeinerte Parameter, $R_1 = 8.88\%$, $R_2 = 8.70\%$.

Die Messungen erfolgten auf einem Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V Diffraktometer, Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator; Lösung und Verfeinerung SHELXTL PLUS [25]. Weitere Informationen zur Kristalluntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56491, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- 24 *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 1, 3. Auflage, The Kynoch Press, Birmingham, 1969.
- 25 SHELXTL-PLUS, G. M. Sheldrick, Göttingen, 1988.
- 26 (a) T. M. Bockmann, Y. Wang und J. K. Kochi, *New J. Chem.*, 12 (1988) 387; (b) H. H. Ohst und J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 2897.
- 27 W. Imhof, G. Huttner, B. Eber und D. Günauer, *J. Organomet. Chem.*, 428 (1992) 379.
- 28 (a) J. K. Kouba, E. L. Muetterties, M. R. Thompson und V. W. Day, *Organometallics*, 2 (1983) 1065; (b) T. M. Bockmann und J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7725; (c) S. Aime, L. Milone, R. Rosetti und P. L. Stanghellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 46; (d) G. Cetini, P. L. Stanghellini, R. Rosetti und O. Gambino, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 373; (e) R. Rosetti, P. L. Stanghellini, O. Gambino und G. Cetini, *Inorg. Chim. Acta*, 22 (1972) 205.
- 29 M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., 1987, S. 38.
- 30 D. Buchholz, G. Huttner, L. Zsolnai und W. Imhof, *J. Organomet. Chem.*, 377 (1989) 25.
- 31 (a) P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1609; (b) W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 296 (1958) 91; (c) R. B. King, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 326; (d) R. Havlin und G. R. Knox, *J. Organomet. Chem.*, 4 (1965) 247.
- 32 Vgl. auch (a) J. Hickey, J. Huffmann und L. Todd, *Inorg. Chim. Acta*, 28 (1978) 77; (b) L. Todd, J. Hickey, J. R. Wilkinson, J. C. Huffmann und K. Folting, *J. Organomet. Chem.*, 112 (1976) 167; (c) S. Aime, L. Milone und E. Sappa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 838.
- 33 H. Lang, G. Huttner und L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, 282 (1985) 23.
- 34 (a) C. Charrier, W. Chodkiewicz und P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim.*, (1965) 1002; (b) A. Samb, B. Demwseman, P. H. Dixmut und C. Mealli, *Organometallics*, 7 (1988) 26.