

Anionische Fe_3P -Cluster: Gewinnung und Reaktionen unter Gerüstumwandlung

Werner Deck, Martin Schwarz und Heinrich Vahrenkamp*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

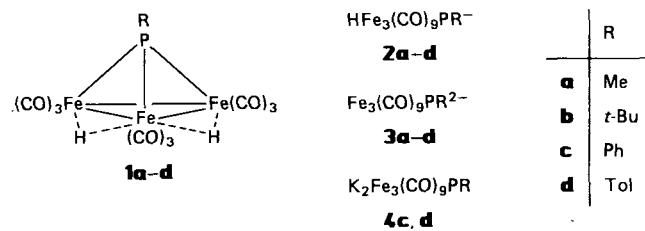
Eingegangen am 13. März 1987

Es wurde die Derivatchemie der Cluster $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PR}$, $\text{HFe}_3(\text{CO})_9\text{PR}^-$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PR}^{2-}$ mit $\text{R} = \text{Me, }t\text{-Bu, Ph, Tol}$ untersucht. Mit der Gewinnung der Anionen $\text{HFe}_3(\text{CO})_9\text{PR}^-$ aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}^-$ und Cl_2PR konnte gezeigt werden, daß die Cluster auch ohne die Geruchsbelästigung durch die Reagenzien H_2PR zugänglich sind. Als Zwischenstufe der neuen Synthesereaktion wurde das Anion $\text{HFe}_2(\text{CO})_7\text{-}\mu\text{-PMe-Fe}(\text{CO})_4^-$ erhalten und durch Strukturanalyse seines PPN-Salzes (**5a**) charakterisiert. Die hohe Acidität der Cluster $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PR}$ erlaubte ihre leichte Deprotonierung. Mit Hauptgruppenelement-Dihalogenverbindungen EHal_2 ($\text{E} = \text{PPh, PTol, AsMe, SnMe}_2$) wurden aus $\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PR}$ ($\text{R} = \text{Ph, Tol}$) die doppelt verbrückten Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-E})$ ($\text{E} = \text{PPh, PTol, AsMe}$) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_2\text{-SnMe}_2)$ gebildet. Mit den Edelmetall-Reagenzien $[\text{R}_3\text{P-MHal}]$, mit $\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$ war Cluster-Expansion ausgehend von den anionischen Fe_3P -Clustern möglich, die zu einer Reihe neuer Verbindungen mit PFe_3M - und PFe_3M_2 -Gerüsten führte.

Anionic Fe_3P Clusters: Preparation and Reactions Involving Framework Changes

The derivative chemistry of the clusters $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PR}$, $\text{HFe}_3(\text{CO})_9\text{PR}^-$, and $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PR}^{2-}$ with $\text{R} = \text{Me, }t\text{-Bu, Ph, Tol}$ was investigated. It could be shown by the formation of the anions $\text{HFe}_3(\text{CO})_9\text{PR}^-$ from $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}^-$ and Cl_2PR that the clusters are accessible without the inconvenience due to the odour of the reagents H_2PR . As an intermediate of the new synthesis reaction the anion $\text{HFe}_2(\text{CO})_7\text{-}\mu\text{-PMe-Fe}(\text{CO})_4^-$ was obtained and characterized by a structure analysis of its PPN salt (**5a**). The high acidity of the clusters $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PR}$ resulted in their easy deprotonation. With main group element dihalogen compounds EHal_2 ($\text{E} = \text{PPh, PTol, AsMe, SnMe}_2$) and $\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PR}$ ($\text{R} = \text{Ph, Tol}$) the doubly bridged clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_3\text{-E})$ ($\text{E} = \text{PPh, PTol, AsMe}$) and $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})(\mu_2\text{-SnMe}_2)$ were formed. With the noble metal reagents $[\text{R}_3\text{P-MHal}]$, with $\text{M} = \text{Cu, Ag, Au}$ cluster expansion was possible which starting from the anionic Fe_3P clusters led to a series of new compounds with PFe_3M and PFe_3M_2 frameworks.

Dodecacarbonyltrieisen, der am leichtesten und billigsten zugängliche Organometall-Cluster, hat sich wegen seiner Fragmentierungsneigung nicht als sehr vorteilhaft für Studien der Cluster-Reaktivität erwiesen. Im Kontrast dazu ist die hohe Stabilität von ligandenverbrückten Triisenclustern, z. B. mit $\mu_3\text{-Alkin}^{1,1}$, -Schwefel^{2,2} oder -Phosphiniden-Liganden^{3,3}, schon seit langem bekannt. Wenn diese Cluster auch funktionelle Liganden besitzen, dann stellen sie geeignete Ausgangsmaterialien für Reaktivitätsstudien dar. So haben wir im Rahmen unserer Untersuchungen über elementare Cluster-Reaktionen^{4,4} schon die Gerüst-Reaktivität des Clusters $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}$ behandelt^{5,5}. In Ergänzung und zum Vergleich dazu führten wir auch entsprechende Arbeiten mit den analogen Phosphiniden-verbrückten Clustern **1** durch, über die hier berichtet wird.



Als eine Synthesemethode für die Cluster **1** ist die thermische Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit RPH_2 beschrieben^{6,6}. Wir waren bemüht, alternative Synthesen zu finden, die ent-

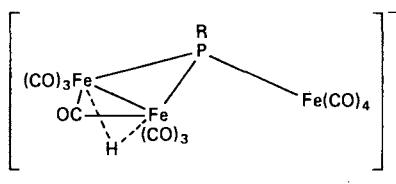
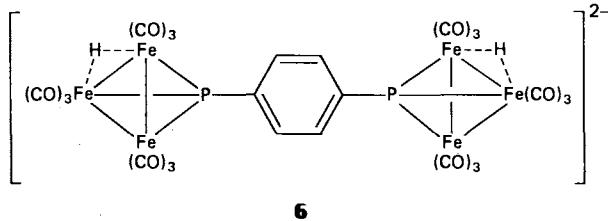
weder bessere Ausbeuten lieferten oder ohne die Geruchsbelästigung durch die primären Phosphane auskamen. Mit den erhaltenen Clustern des Typs **1** sollten dann solche Reaktionen durchgeführt werden, die von ihren Anionen **2** und **3** ausgingen und die zu einer Veränderung der Cluster-Gerüste führten. Dies bedeutete im wesentlichen Umsetzungen mit Organoelement-Halogeniden und die Suche nach neuen PFe_3E - und PFe_3E_2 -Gerüsten. Im gleichen Zeitabschnitt wurden von Huttner et al. verwandte Reaktionen der Anionen **3**, u. a. auch mit organischen Reaktionspartnern^{7,7}, durchgeführt, und der unten beschriebene Komplex **7c** wurde neben weiteren Verbindungen dieses Typs dort so erstmalig erhalten^{8,8}.

Gewinnung der Ausgangsverbindungen

Von den vier Clustern **1** waren zu Beginn unserer Untersuchungen **1b** und **c** beschrieben^{6,6}. Wir stellten **1d** in Analogie dazu aus *p*-Tolylphosphan und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in mittleren Ausbeuten dar. Für den Methylphosphiniden-verbrückten Cluster **1a** war die Methode wegen der Flüchtigkeit des Methylphosphans ungeeignet. Wir fanden, daß ein Weg zu seiner Gewinnung die Thermolyse des unter milden Bedingungen aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und CH_3PH_2 erhältlichen Komplexes $(\text{CO})_4\text{Fe-}\text{PH}_2(\text{CH}_3)^{3,9}$ ist. **1a** fiel hierbei in mäßigen Ausbeuten neben dem Hauptprodukt $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-PH}(\text{CH}_3)]_2$ an.

Ein alternativer Weg zu allen vier Clustern **1**, der zur Gewinnung ihrer Anionen der bessere ist, ergab sich bei der

Untersuchung¹⁰ der Reaktivität des bequem zugänglichen Cluster-Salzes $(PPN)_2[Fe_3(CO)]_{11}$ ¹¹. Mit den Organodichlorphosphananen $RPCl_2$ lieferte es in allen vier Fällen die PPN-Salze der Mono-Anionen **2**. Über den Mechanismus dieser Reaktionen, die unter Beteiligung des Lösungsmittels das formale Hinzukommen eines H^- -Ions verlangen, kann nur spekuliert werden. Für $R = Me$ und $t\text{-Bu}$ konnte aber durch Umsetzung bei tiefer Temperatur gezeigt werden, daß der Ausgangscluster im Verlauf dieser Reaktionen zur ionischen Zwischenstufe **5** geöffnet wird, die als PPN-Salz isolierbar war. Aus **5a** ließ sich dann durch Erhitzen in Lösung praktisch quantitativ **2a** erhalten. Und die PPN-Salze **2** ergeben beim Versetzen mit H_3PO_4 /Wasser/Benzol ihrerseits praktisch quantitativ die gewünschten Cluster **1**. Daß dieser Darstellungsweg auch für kompliziertere Systeme geeignet ist, konnte durch Verwendung des bifunktionellen Reagens $Cl_2P-p\text{-C}_6H_4-PCl_2$ gezeigt werden. Man erhielt das PPN-Salz des Doppelcluster-Dianions **6**, allerdings in nur geringer Ausbeute. Den zu **6** gehörenden neutralen Doppelcluster, der Interesse im Zusammenhang mit gemischtvalenten Doppelclusterverbindungen¹² beansprucht, haben wir bereits beschrieben¹³.

**5a:** $R = Me$ **5b:** $R = t\text{-Bu}$ **6**

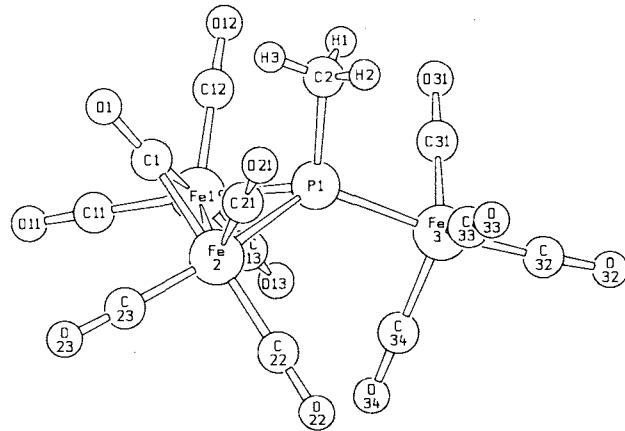
Tab. 1. IR- (cm^{-1}) und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (int. TMS, ppm, Hz) der neuen Ausgangskomplexe

Lsgm.	$\nu(\text{CO})$	Lsgm.	$\delta(\text{J})^a$
1a	C_6H_{12}	2100m 2060st 2036sst 2010st 1988st 1972s	$CDCl_3$ 2.23(0,9,6) -23.68(0,28,7)
1d	C_6H_{12}	2091m 2058st 2034sst 2010st 1993st 1974s	$CDCl_3$ 7.7(M,4H) 2.49 -23.80(0,30,6)
2a	THF	2037s 1986st 1962sst 1946st 1927s 1891ss	$CDCl_3$ 2.89(0,14,5) -21.57(0,23,3)
2b	THF	2041s 1986st 1961sst 1948st 1925s 1866ss	CD_2Cl_2 1.64(0,16,7) -22.21(0,30,1)
2c	THF	2041s 1990sst 1965sst 1950st 1928s 1896ss	CD_2Cl_2 7.5(M) -21.97(0,31,6)
2d	THF	2046s 1993sst 1966sst 1952st 1931s 1899ss	$CDCl_3$ 2.36 -21.81(0,27,6)
5a	THF	2062ss 2022sst 1986s 1975m 1961st 1926m 1913m 1906m 1765s	$CDCl_3$ 2.19(0,9,5) -9.38(0,41,7)
5b	THF	2030ss 2015m 1986st 1960st 1951sst 1920st 1900st 1735m	CD_2Cl_2 1.14(0,15,4) -14.55(0,64,3)
6	THF	2033s 1991st 1960sst 1949st 1930s 1898ss	CD_2Cl_2 8.1(M,4H) -22.03(0,31,4)

^a ^1H -Multiplett des PPN-Kations jeweils bei ca. 7.5 ppm.

Die neuen Cluster **1a** und **d** sowie die PPN-Salze von **2a–d**, **5a, b** und **6** sind durch ihre Spektren (Tab. 1) zu identifizieren. Die NMR-Spektren sind jeweils einfach, in den IR-Spektren der Anionen **2** ist das wenig veränderte charakteristische Bandenmuster der Neutralcluster **1** jeweils um ca. 50 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben.

Die Konstitutionszuordnung der neuartigen Anionen **5** bedurfte einer Kristallstrukturanalyse, die für das PPN-Salz von **5a** durchgeführt wurde (Details siehe exp. Teil). Abb. 1 zeigt das offene Molekülgerüst, Tab. 2 gibt die wichtigsten Bindungslängen und -winkel an. Man kann **5a** als eine tetraedrische Phosphorverbindung bezeichnen, wofür besonders die $Fe-P-C_2$ -Winkel sprechen. Die Tetraeder-Verzerrung führt von der $Fe-Fe$ -Bindung her, über der der charakteristisch enge $Fe-P-Fe$ -Winkel liegt, während die beiden anderen $Fe-P-Fe$ -Winkel charakteristisch weit sind. Die externe $Fe(CO)_4$ -Einheit ist trigonal-bipyramidal konfiguriert, während man die Koordination der beiden anderen Eisenatome auf die bioktaedrische im $Fe_2(CO)_9$ beziehen kann. Dazu muß man die plausible Annahme machen, daß der kristallographisch nicht auffindbare Hydridligand in der Abbildung unter den beiden Eisenatomen sitzt. Die $Fe-Fe$ - und $Fe-P$ -Abstände sind normal. Isoster zu den Anionen **5** sind die Neutralkomplexe $Co_2(CO)_7-\mu\text{-GeR-CO}_4$ ¹⁴, für die es keine Strukturanalyse gibt. In dem durch Donorliganden geöffneten Cluster-Derivat $[Me_3P(CO)_3-Fe-WCp(CO)_2-\mu\text{-PMe}_3-Co(CO)_3PMe_3]$ ¹⁵ läßt sich aber zumindest die Umgebung des Phosphoratoms sehr gut mit der in **5a** vergleichen. Die damit auch strukturanalytisch gegebene Verwandtschaft der Clusterionen **5** mit Donor-geöffneten Clustern macht ihre leichte Umwandlung unter CO -Abgabe in die geschlossenen Cluster-Ionen **2** verständlich.

Abb. 1. Molekülstruktur des Anions **5a**

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (Grad) im Anion **5a**

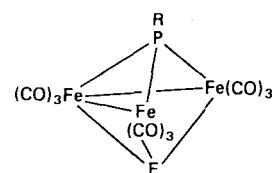
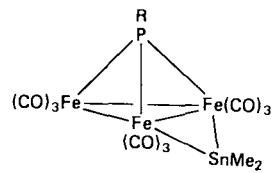
Fe1–Fe2	258.0(3)	Fe1–P1–Fe2	70.5(1)
Fe1–P1	224.4(4)	Fe1–P1–Fe3	123.7(2)
Fe2–P1	222.5(4)	Fe2–P1–Fe3	126.9(2)
Fe3–P1	219.0(4)	Fe1–P1–C2	109.9(5)
Fe–C1	195(1)	Fe2–P1–C2	109.2(5)
Fe–C(term)	$176 \pm 3(1)$	Fe3–P1–C2	110.7(5)
P1–C2	184(1)		

Umsetzungen mit Hauptgruppenelement-Reagenzien

Die Cluster **1** sind in polaren organischen Lösungsmitteln mäßig starke Säuren, die z. B. in THF oder Acetonitril schon teilweise dissoziiert sind. Im Rahmen einer Aciditätsbestim-

mung von Hydridometallclustern¹⁶⁾ fanden wir in Acetonitril¹⁷⁾ für **1c** einen $\text{p}K_s$ -Wert von ca. 10, was eine nur wenig geringere Acidität als die von HCl in diesem Lösungsmittel ($\text{p}K_s = 8.9$) bedeutet. Die Monoanionen **2** sind dementsprechend leicht und gelegentlich auch ungewollt zu erhalten. Der zweite $\text{p}K_s$ -Wert der Cluster **1** liegt dagegen in Acetonitril weit jenseits von 20. Quantitative Umwandlung in die Dianionen **3** ist dementsprechend nur mit extrem starken Basen möglich und stets mit dem Risiko der partiellen Zerstörung der Cluster durch Basenreaktion behaftet. Wir verzichteten deshalb schließlich auf stickstoffhaltige Verbindungen als Basen zur Gewinnung der Dianionen **3**, da trotz gutem Umsatz in der Regel Probleme bei der Aufarbeitung von Folgeprodukten aufraten. Wie schon für den Cluster $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}^5$ wählten wir Kaliumhydrid zur doppelten Deprotonierung, was zwar wegen der heterogenen Reaktionsführung deutlich die Ausbeuten minderte, aber den Weg zu den gewünschten Derivaten freimachte. Alle im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden mit den Kaliumsalzen **4c** und **d** durchgeführt.

Als Hauptgruppenelement-Reagenzien kamen Dihalogenverbindungen aus der vierten bis sechsten Gruppe zum Einsatz, die jeweils in Toluol mit **4c** bzw. **d** umgesetzt wurden. Von diesen führten $\text{E}\text{Hal}_2 = \text{COCl}_2, \text{SiMe}_2\text{Cl}_2$ und SOCl_2 nicht zum Einbau der jeweiligen Einheit E. Erfolgreich waren die Umsetzungen mit den Phosphor- und Arsen-Reagenzien $\text{PhPCl}_2, \text{TolPCl}_2$ und AsMeI_2 . Ausgehend von **4c** lieferten sie die Cluster **7c**³⁾, **8c** und **9c**, ausgehend von **4d** noch einmal **8d**⁹⁾ und **9d**, von denen **9c** nicht ganz analysenrein war. Bei diesen Reaktionen, die ohne CO-Abspaltung verlaufen, werden formal die beiden Einelektronen-H-Liganden der Cluster **1** durch den Vier-elektronen-Liganden E ersetzt. Zum Ausgleich dafür muß eine Metall-Metall-Bindung verlorengehen, was der *nido*-oktaedrischen Struktur der Produkte **7–9** entspricht. Dies ist nicht der Fall bei den Produkten der Umsetzung mit Me_2SnBr_2 ; in **10c** und **d** liegt die SnMe_2 -Gruppe als verbrückender Zweielektronen-Ligand vor, und die drei Eisen-Eisen-Bindungen bleiben vorhanden.

**7c**: $E = \text{PPh}_3$ **8c, d**: $E = \text{PTol}$ **9c, d**: $E = \text{AsMe}_2$ **10c, d**

Die Konstitutionszuordnung der neuen Cluster **8–10** war unproblematisch. Zum einen war der Reaktionsverlauf wie erwartet in Analogie zu dem des Anions $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}^{2-5}$, zum anderen entstanden mit **7c**³⁾ und **8d**⁹⁾ zwei bekannte Produkte. Die IR-Verwandtschaft innerhalb der Gruppe **7–9** und die Einfachheit der NMR-Spektren (vgl. Tab. 3) vervollständigten dann das Bild für die Cluster mit doppelter μ_3 -ER-Verbrückung. Für die Cluster **10** mit μ_2 - SnMe_2 -Verbrückung steht der Strukturbeweis mangels geeigneter

Einkristalle noch aus; ihre Zuordnung beruht im wesentlichen auf der IR-Verwandtschaft zum massenspektroskopisch abgesicherten Komplex $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_2\text{-SnMe}_2)^5$.

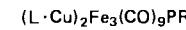
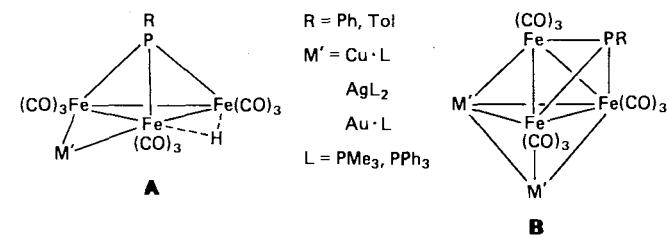
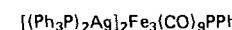
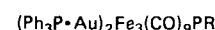
Tab. 3. IR- ($\text{C}_6\text{H}_{12}, \text{cm}^{-1}$) und ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , int. TMS, ppm) der neuen Cluster **8–10**

	$\nu (\text{CO})$	δ
8c	2043st 2021st 2007m 1990s 1977s 1959ss	7.4(M, 3H) 2.36(S, 3H)
9c	2042sst 2020st 2000m 1996st 1990Sch 1970s 1959s	7.5(M, 5H) 2.66(S, 3H)
9d	2041sst 2021sts 2004st 1997sst 1987m 1978s 1958ss	7.4(M, 4H) 2.58(S, 3H) 2.37(S, 3H)
10c	2057s 2022st 2013st 1987s 1975m 1966s 1944s	7.8(M, 5H) 1.33(S, 6H) ^{a)}
10d	2061ss 2025sst 2016st 1990st 1976m 1968s 1947s	7.5(M, 4H) 2.43(S, 3H) 1.32(S, 6H) ^{b)}

^{a)} $J(^{117/119}\text{Sn}) = 39.0/42.2 \text{ Hz.}$ – ^{b)} $J(^{117/119}\text{Sn}) = 39.1/42.4 \text{ Hz.}$

Umsetzungen mit Cu-, Ag- und Au-Halogenvorbindungen

Cluster-Expansion, ausgehend von anionischen Clustern mit Organometall-Halogenvorbindungen, ist besonders mit Gold-Bausteinen sehr erfolgreich vollzogen worden¹⁸⁾. Entsprechendes hatten wir auch bei Umsetzungen mit $\text{K}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}$ gefunden und beobachtet, daß analoge Expansionen mit Kupfer- und Silber-Reagenzien diffiziler sind⁵⁾. Das Gleiche bestätigte sich jetzt in den Reaktionen von **4c** und **d** mit Phosphan-Metallhalogeniden des Kupfers, Silbers und Goldes. Zwar führten alle Reaktionen zu Produkten, denen sich auf Grund der IR-Spektren die Strukturtypen **A** (Nebenprodukt) und **B** (Hauptprodukt) zuordnen lassen. Doch gelang nur in wenigen Fällen die analysenreine Isolierung der Substanzen.

**11a, b**: $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{R} = \text{Ph, Tol}$ **11c, d**: $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{R} = \text{Ph, Tol}$ **13****12****14a, b**: $\text{R} = \text{Ph, Tol}$

Ausgehend von $[\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{CuCl}]_4$ und $[\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{CuCl}]_4$ waren die vier Fünfkerncluster **11** rein erhältlich. Mit $[\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{AgI}]_4$ ergaben sich in Form von **12** und **13** nur zwei saubere Produkte, je eines vom Typ **A** und **B**. Dabei trat wieder⁵⁾ Dismutierung derart ein, daß unter Abscheidung von elementarem Silber Verbindungen gebildet wurden, die pro Silberatom zwei Phosphanliganden tragen. Am besten verliefen die Umsetzungen mit $\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{AuCl}$ zu **14a** und **b**, die in 20–30% Ausbeute isoliert wurden.

Zur Identifizierung dieser Vier- und Fünfkerncluster waren die NMR-Spektren (vgl. Tab. 4) außer bei **11a, b, d** und **14b** von geringem Wert. Die IR-Spektren setzen den Typ **A**

deutlich vom Typ **B** ab, heben damit **12** heraus und unterstreichen die Verwandtschaft der anderen Komplexe. Enttäuschend war bei **12** das Nichtauffinden einer Hydrid-NMR-Resonanz. Durch die Spektrenverwandtschaft mit entsprechenden Komplexen mit Fe_3S -Gerüst, von denen $(\text{Ph}_3\text{P} \cdot \text{Au})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}$ kristallographisch abgesichert wurde⁹, und durch ein EI-Massenspektrum von **11b** können die Cluster **11 – 14** aber als einigermaßen gesichert gelten.

Tab. 4. IR- (THF, cm^{-1}) und ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , int. TMS, ppm, Hz) der Mehrkerncluster **11 – 14**

	$\nu(\text{CO})$	δ / J					
11a	2066ss 2038m 1990m	1978sst 1945m	1918m	1885s	7.3/M	1.30/7.6	
11b	2060ss 2030m	2010s	1995m	1975sst 1945m	1915s	7.3/M	2.46 1.37/7.7
11c	2060ss 2035m	1990m	1975sst 1945m	1915m	1885s	7.3/M	
11d	2060ss 2030m	2010s	1929m	1972sst 1950m	1918s	7.3/M	2.20
12	2060m 2040m	2020sst	1988st 1970s	1955sch	1940s	7.4/M	
13	2060s 2042m	1995m	1978st	1968sst 1948m	1935s 1920s	7.4/M	
14a	2030s 1992sst 1978sst	1948s	1932s		7.3/M		
14b	2030s	1991sst 1976sst	1945sch	1932s	7.3/M	2.43	

Die wesentlichen neuen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind die Auffindung der neuen Synthesewege zum Clustertyp **1** und die offene Zwischenstufe **5**. Während, wie hier gezeigt, die Derivatchemie von **1** in gewohnten Bahnen verläuft, erhoffen wir uns von **5** und seinen Reaktionen neue Aspekte zur reversiblen Öffnung und Schließung von Cluster-Gerüsten^{4,15}.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für FD-Massenspektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter Lichtausschluß in Stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Hexan wird die von 60 – 70°C siedende Petrolether-Fraktion bezeichnet. Zur Normaldruck-Chromatographie diente Kieselgel (0.063 – 0.2 mm), das 6 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet worden war. Zur Mitteldruck-Chromatographie wurden in einer selbstgebauten Anlage bei 1.5 – 10 atm Überdruck Kieselgel-Fertigsäulen (Lobar, Merck, LiChroPrep Si 60, 40 – 63 µm, Größe B) verwendet. Photochemische Reaktionen: Quarzummantelter Quecksilber-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150-Z3. – IR: Perkin-Elmer 782. – NMR: Varian EM 360 und Bruker SY 200. – UV-VIS: Perkin-Elmer 555. – EI-MS: Finnigan 4000. – Kristallographie: Kontrolle der Kristallqualität und Ermittlung der Raumgruppe mit Oszillations- und Weissenberg-Aufnahmen, Datensammlung mit Nonius-CAD4-Diffraktometer, Strukturlösung mit SHELX und SHELXS-86¹⁹, Molekülgraphik mit SCHAKAL-86²⁰. Ausgangsverbindungen wurden, wenn nicht anders angegeben, nach Literaturmethoden dargestellt. Die Benennung der neuen Komplexe erfolgt zusammenfassend in Tab. 5, ihre Charakterisierung in Tab. 6.

1a: 3.10 g (14.35 mmol) $(\text{CO})_4\text{Fe} - \text{PH}_2(\text{CH}_3)^{3,9}$ in 40 ml Toluol wurden 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen und Einengen wurde auf eine $3.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule aufgetragen und chromatographiert.

1. Fraktion (Hexan, gelborange): 1.4 – 1.7 g (52 – 63%) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-PH}(\text{CH}_3)]_2$ wie beschrieben⁹.

2. Fraktion (Hexan/Benzol, 10:1, rot): Einengen zur Trockne und Umkristallisation aus Hexan/Benzol (15:1) ergaben 0.47 g (21%) **1a**.

Tab. 5. Benennung der neuen Komplexe

1a	Nonacarbonyldihydrido- μ_3 -(methylphosphiniden)-triesen($3\text{Fe} - \text{Fe}$)
1d	Nonacarbonyldihydrido- μ_3 -(<i>p</i> -tolylphosphiniden)-triesen($3\text{Fe} - \text{Fe}$)
PPN-2	[Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium]-nonacarbonyldihydrido- μ_3 -(R-phosphiniden)-triferrat($3\text{Fe} - \text{Fe}$)
2a: R = Methyl	2b: R = <i>tert</i> -Butyl
2c: R = Phenyl	2d: R = <i>p</i> -Tolyl
PPN-5	[Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium]-undecacarbonyldihydrido- μ_3 -(R-phosphiniden)-triferrat($Fe - Fe$)
5a: R = Methyl	5b: R = <i>tert</i> -Butyl
(PPN) ₂ -6	Bis[bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium]-[<i>p</i> -phenylenbis(μ_3 -phosphiniden)]bis[nonacarbonylhydrotetriferrat($3\text{Fe} - \text{Fe}$)]
7 – 9	Nonacarbonyl- μ_3 -(R-phosphiniden)- μ_3 -E-triesen($2\text{Fe} - \text{Fe}$)
7c, 8c, 9c: R = Phenyl	8d, 9d: R = <i>p</i> -Tolyl
7: E = Phenylphosphiniden	8: E = <i>p</i> -Tolylphosphiniden
9: E = Methylarsinid	
10	Nonacarbonyl- μ_2 -(dimethylstannylen)- μ_3 -(R-phosphiniden)-triesen($3\text{Fe} - \text{Fe}$)
10c: R = Phenyl	10d: R = <i>p</i> -Tolyl
11	Nonacarbonylbis[(L)kupfer]- μ_3 -(R-phosphiniden)-triesen($Cu - Cu, 5\text{Cu} - Fe, 3\text{Fe} - Fe$)
11a, c: R = Phenyl	11b, d: R = <i>p</i> -Tolyl
11a, b: L = Trimethylphosphan	11c, d: L = Triphenylphosphan
12	[Bis(triphenylphosphan)silber]nonacarbonylhydrido- μ_3 -(phenylphosphiniden)-triesen($2\text{Ag} - Fe, 3\text{Fe} - Fe$)
13	Bis[bis(triphenylphosphan)silber]nonacarbonyl- μ_3 -(phenylphosphiniden)-triesen($Ag - Ag, 5\text{Ag} - Fe, 3\text{Fe} - Fe$)
14	Nonacarbonyl- μ_3 -(R-phosphiniden)-bis[(triphenylphosphan)gold]-triesen($Au - Au, 5\text{Au} - Fe, 3\text{Fe} - Fe$)
14a: R = Phenyl	14b: R = <i>p</i> -Tolyl

1d: 9.28 g (18.0 mmol) $(\text{CO})_4\text{Fe}_{12}$ und 2.21 g (17.8 mmol) *p*-Tolylphosphan in 200 ml Toluol wurden 6 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen, Filtrieren und Einengen zur Trockne wurde in 500 ml Pentan aufgenommen, erneut filtriert und zur Trockne eingeengt, wobei 5.33 g (55%) chemisch reines **1d** verblieben. Zur analytischen Charakterisierung wurde aus *n*-Pantan bei –20°C umkristallisiert.

PPN-Salze der Cluster 2: Eine Suspension von $(\text{PPN})_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ in 50 ml THF wurde bei 0°C mit 5 ml einer THF-Lösung des Halogenphosphans RPCl_2 versetzt und 1 h bei 0°C und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration wurde i. Vak. zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit Ether und Pentan gewaschen und mit 15 ml Essigsäure-ethylester extrahiert. Der filtrierte Extrakt wurde i. Vak. zur Trockne eingeengt, mit Pentan gewaschen, bei 40°C in möglichst wenig Ethanol aufgelöst und durch Abkühlen zur Kristallisation gebracht.

PPN-2a war auf diese Weise aus MePCl_2 nicht frei von Verunreinigungen zu erhalten.

PPN-2b: Wie oben aus 3.16 g (2.03 mmol) $(\text{PPN})_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ und 0.33 g (2.08 mmol) *t*-BuPCl₂. Die erste Fraktion der Kristallisation enthielt PPN-2b, verunreinigt mit einer unbekannten Substanz. Erneutes Einengen der Ethanol-Lösung und Kühlen auf 0°C erbrachten 0.33 g (32%) PPN-2b.

PPN-2c: Wie oben aus 1.50 g (1.00 mmol) $(\text{PPN})_2[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$ und 0.18 g (1.00 mmol) PhPCl_2 . Ausb. 0.33 g (31%) PPN-2c.

Tab. 6. Charakterisierung der neuen Komplexe

Nr.	Farbe	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	X
1a	rot	158	C ₁₀ H ₅ Fe ₃ O ₉ P (467.7)	Ber.: 25.64 Gef.: 24.94	1.07 0.99	Fe 35.80 Fe 35.20
				Molmasse 468 (EI-MS)		
1d	rotbraun	99	C ₁₆ H ₉ Fe ₃ O ₉ P (543.7)	Ber.: 35.42 Gef.: 35.23	1.66 1.39	Fe 30.80 Fe 30.50
PPN-2a	schwarzrot	141 (Zers.)	C ₄₆ H ₃₄ Fe ₃ N ₉ P ₃ (1005.2)	Ber.: 54.96 Gef.: 54.63	3.41 3.25	N 1.39 N 1.51
PPN-2b	schwarzrot	140	C ₄₉ H ₄₀ Fe ₃ N ₉ P ₃ (1047.3)	Ber.: 56.19 Gef.: 55.94	3.85 3.86	N 1.34 N 1.28
PPN-2c	dunkelviolett	137 (Zers.)	C ₅₁ H ₃₆ Fe ₃ N ₉ P ₃ (1067.3)	Ber.: 57.39 Gef.: 56.93	3.40 3.51	N 1.31 N 1.25
PPN-2d	dunkelviolett	100 (Zers.)	C ₅₂ H ₃₈ Fe ₃ N ₉ P ₃ (1081.3)	Ber.: 57.76 Gef.: 57.62	3.54 3.54	N 1.30 N 1.27
PPN-5a	orangerot	144 (Zers.)	C ₄₈ H ₃₄ Fe ₃ N ₁₁ P ₃ (1061.2)	Ber.: 54.32 Gef.: 54.17	3.23 3.21	N 1.32 N 1.47
PPN-5b	orangebraun	118 (Zers.)	C ₅₁ H ₄₀ Fe ₃ N ₁₁ P ₃ (1103.3)	Ber.: 55.52 Gef.: 55.60	3.65 3.33	N 1.27 N 1.23
(PPN) ₂ -6	rotviolett	144 (Zers.)	C ₉₆ H ₆₆ Fe ₆ N ₂ O ₁₈ P ₆ (2065.5)	Ber.: 56.07 Gef.: 55.31	3.23 2.22	N 1.36 N 1.16
8c	rotviolett	133	C ₂₂ H ₁₃ Fe ₃ O ₉ P (649.8)	Ber.: 40.66 Gef.: 40.89	2.01 1.64	0 22.15 0 22.31
9c	dunkelorange	103	C ₁₆ H ₈ AsFe ₃ O ₉ P (617.7)	Ber.: 31.11 Gef.: 29.60	1.30 1.77	0 23.31 0 21.50
9d	dunkelviolett	130	C ₁₇ H ₁₀ AsFe ₃ O ₉ P (631.7)	Ber.: 32.32 Gef.: 32.42	1.59 1.43	0 22.79 0 22.72
10c	schwarz	151 (Zers.)	C ₁₇ H ₁₁ Fe ₃ O ₉ PSn (676.5)	Ber.: 30.18 Gef.: 29.79	1.63 1.23	Fe 24.70 Fe 24.80
10d	dunkelviolett	157 (Zers.)	C ₁₈ H ₁₃ Fe ₃ O ₉ PSn (690.5)	Ber.: 31.31 Gef.: 32.35	1.89 2.05	Fe 24.20 Fe 24.50
11a	dunkelbraun	174 (Zers.)	C ₂₁ H ₂₃ Cu ₂ Fe ₃ O ₉ P ₃ (806.9)	Ber.: Cu 15.80 P 11.52 Fe 20.8 Gef.: Cu 15.50 P 11.28 Fe 20.7		
11b	dunkelbraun	200 (Zers.)	C ₂₂ H ₂₅ Cu ₂ Fe ₃ O ₉ P ₃ (821.0)	Ber.: 32.19 Gef.: 32.13	3.07 2.96	Fe 20.40 Fe 20.10
				Molmasse 820		(EI-MS)
11c	dunkelbraun	163 (Zers.)	C ₅₁ H ₃₅ Cu ₂ Fe ₃ O ₉ P ₃ (1179.4)	Ber.: 51.94 Gef.: 51.46	2.99 2.92	Fe 14.20 Fe 14.20
11d	dunkelbraun	195 (Zers.)	C ₅₂ H ₃₇ Cu ₂ Fe ₃ O ₉ P ₃ (1193.4)	Ber.: 52.34 Gef.: 52.77	3.13 3.06	Fe 14.00 Fe 13.90
12	dunkelbraun	200 (Zers.)	C ₅₁ H ₃₆ AgFe ₃ O ₉ P ₃ (1161.2)	Ber.: 52.75 Gef.: 53.56	3.13 3.01	Fe 14.40 Fe 13.90
13	schwarzbraun	177 (Zers.)	C ₈₇ H ₆₅ Ag ₂ Fe ₃ O ₉ P ₅ (1792.6)	Ber.: 58.29 Gef.: 60.94	3.66 3.68	Fe 9.40 Fe 9.90
14a	schwarz	171	C ₅₁ H ₃₅ Ag ₂ Fe ₃ O ₉ P ₃ (1446.2)	Ber.: 42.36 Gef.: 42.95	2.44 2.41	Au 27.20 Au 26.60
14b	schwarz	183	C ₅₂ H ₃₇ Ag ₂ Fe ₃ O ₉ P ₃ (1460.3)	Ber.: 42.77 Gef.: 42.47	2.55 2.23	Fe 11.47 Fe 11.38

PPN-2d: Wie oben aus 1.75 g (1.13 mmol) (PPN)₂[Fe₃(CO)₁₁] und 0.22 g (1.13 mmol) TolPCl₂. Ausb. 0.38 g (31%) PPN-2d.

PPN-5a: Bei -60°C wurden zu einer Suspension von 4.57 g (2.94 mmol) (PPN)₂[Fe₃(CO)₁₁] in 70 ml THF 0.34 g (2.54 mmol) MePCl₂ gegeben und 1 h gerührt. Nach Erwärmung auf Raumtemp. wurde filtriert, mit 10 ml THF nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde mit 30 ml Essigsäure-ethylester extrahiert, erneut filtriert und i. Vak. zur Trockne eingeengt. Dann wurde in 200 ml Ethanol in der Wärme gelöst, filtriert und langsam auf 4°C abgekühlt. Das erste Kristallat erbrachte 0.81 g (26%) PPN-5a (analysenrein). Abkühlen auf -35°C lieferte im zweiten Kristallat 0.19 g (6%) PPN-5a (chemisch rein).

PPN-5b: Wie PPN-5a aus 3.19 g (2.05 mmol) (PPN)₂[Fe₃(CO)₁₁] und 0.33 g (2.05 mmol) t-BuPCl₂ mit 3 h Rühren bei -50°C und 12 h Rühren bei Raumtemp. Kristallisation bei -35°C ergab 0.81 g (36%) PPN-5b.

PPN-2a aus PPN-5a: 0.15 g (0.14 mmol) PPN-5a in 5 ml THF wurden 10 h zum Sieden erhitzt. Es wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingeengt, der Rückstand mit Pentan gewaschen und dann wieder in 5 ml THF gelöst. Durch langsame Zugabe von Pentan wurden dann 133 mg (94%) PPN-2a als analysenreines Pulver ausgefällt.

1a aus PPN-2a: 41 mg (0.04 mmol) PPN-2a wurden mit 4 ml Benzol, 2 ml konz. Phosphorsäure und 4 ml Wasser 15 min im Ultraschallbad innig durchmischt. Die Benzolphase wurde abpipettiert und die wäßrige Phase noch dreimal mit je 2 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte wurden i. Vak. zur Trockne eingeengt, der Rückstand dreimal mit je 5 ml Ether extrahiert, die Etherlösung filtriert, i. Vak. zur Trockne eingeengt und der Rückstand mit kaltem Pentan gewaschen. Dabei blieben 18 mg (95%) chemisch reines 1a zurück.

1b, 1c und 1d konnten auf gleiche Weise mit vergleichbarer Ausbeute aus den PPN-Salzen von 2b, 2c und 2d gewonnen werden.

(PPN)₂-6: 1.50 g (1.00 mmol) (PPN)₂[Fe₃(CO)₁₁] in 20 ml CH₂Cl₂ wurden bei -70°C langsam mit einer Lösung von 0.14 g (0.49 mmol) Cl₂P-p-C₆H₄-PCl₂ in 10 ml CH₂Cl₂ versetzt und dann noch 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 20 ml Essigsäure-ethylester extrahiert, der Extrakt filtriert und i. Vak. zur Trockne eingeengt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig CH₂Cl₂/Isopropylalkohol (1:1) gelöst. Abkühlen auf -35°C lieferte 40 mg (4%) (PPN)₂-6.

Kaliumsalze 4: In frisch destilliertem THF (30 ml pro mmol KH) wurden ca. 10 mmol KH vorgelegt und 15 min im Ultraschallbad aktiviert. Die Cluster 1c bzw. d wurden in 30proz. Unterschub zugegeben und die Suspensionen 1 h im Ultraschallbad behandelt. Die Lösungen wurden filtriert, i. Vak. eingeengt und die Rückstände mit Hexan gewaschen und bei 30°C i. Vak. sorgfältig getrocknet.

Doppelt verbrückte Cluster 7–10: Details zu diesen Umsetzungen gibt Tab. 7. Es wurde jeweils das Kaliumsalz 4 in Toluol im Ultraschallbad suspendiert. Nach Zugabe des Reagens EH₂ wurde 1 d heftig gerührt und dann i. Vak. eingeengt und auf eine 2.5 × 60-cm-Säule aufgebracht. Es wurde mit Hexan mit steigendem Toluolgehalt chromatographiert. In der Regel wurde der neue Cluster nach gelben bis roten geringfügigen Vorfraktionen eluiert. Er wurde aus Pentan unter Abkühlen umkristallisiert.

Kupfer- und Silbercluster 11–13 (Details siehe Tab. 7): Zu einer Lösung von 4c bzw. d in THF, die vor Lichteinwirkung geschützt wurde, wurde unter Rühren schnell die doppelt molare Menge des Phosphan-Kupfer- bzw. -Silberhalogenids fest zugegeben. Nach 5 min wurden 270 mg (1.00 mmol) AgClO₄ zugesetzt und dann 30–60 min gerührt. Es wurde i. Vak. fast vollständig eingeengt und

Tab. 7. Details zur Darstellung von 7–13

Cluster	Ausg.-Cluster	Reagens	Lsgm.	Chromatographie	Produkt		
	Nr. mg	mmol	mg mmol	ml	Faktion	Farbe	mg %
7c	4c 541	0.89 PhPCl ₂	160 0.89	Toluol 40	1. Hexan/Toluol (5:1)	orange	42 7
8c	4c 541	0.89 TolPCl ₂	170 0.89	Toluol 40	1. Hexan/Toluol (5:1)	orange	55 9
9c	4c 350	0.58 MeAsI ₂	200 0.58	Toluol 50	4. Hexan	orange	13 4
8c	4d 584	0.94 PhPCl ₂	300 1.68	Toluol 50	2. Hexan/Toluol (10:1)	orange	65 10
8d	4d 396	0.64 TolPCl ₂	123 0.64	Toluol 30	2. Hexan/Toluol (10:1)	orange	69 16
9d	4d 355	0.57 MeAsI ₂	197 0.57	Toluol 50	3. Hexan	orange	29 8
10c	4c 696	1.15 Me ₂ SnBr ₂	354 1.15	Toluol 70	1. Hexan	orange	160 20
10d	4d 486	0.79 Me ₂ SnBr ₂	242 0.79	Toluol 30	1. Hexan	orange	49 9
11a	4c 300	0.50 [Me ₃ PCuCl] ₄	180 1.00	THF 30	3. Hexan/Benzol (1:1)	braun	72 18
11b	4d 310	0.50 [Me ₃ PCuCl] ₄	180 1.00	THF 30	3. Hexan/Benzol (1:1)	braun	57 14
11c	4c 300	0.50 [Ph ₃ PCuCl] ₄	360 1.00	THF 30	3. Hexan/Benzol (1:1)	braun	100 17
11d	4d 310	0.50 [Ph ₃ PCuCl] ₄	360 1.00	THF 30	3. Hexan/Benzol (1:1)	braun	89 15
12/13	4c 300	0.50 [Ph ₃ PAg] ₄	500 1.00	THF 30	2. Hexan/Benzol (3:1)	braun	63 11 (12)
					3. Hexan/Benzol (1:1)	braun	90 10 (13)

Tab. 8. Atomparameter von **5a** (PPN-Salz)

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
FE1	0.1720(2)	0.3388(1)	0.0885(1)	0.052(1)
FE2	0.2819(2)	0.4354(1)	0.0992(1)	0.058(1)
FE3	0.2724(2)	0.3637(1)	-0.1246(1)	0.053(1)
P1	0.1982(3)	0.3955(2)	-0.0200(2)	0.051(2)
C1	0.141(1)	0.4174(7)	0.1271(9)	0.07(1)
O1	0.073(1)	0.4410(5)	0.1566(7)	0.096(8)
O11	0.167(1)	0.3125(7)	0.1882(9)	0.07(1)
O11	0.1639(9)	0.2966(5)	0.2517(7)	0.095(8)
C12	0.038(1)	0.3267(7)	0.0396(9)	0.061(9)
O12	-0.0472(9)	0.3179(5)	0.0065(7)	0.085(8)
C13	0.231(1)	0.2717(7)	0.0543(9)	0.07(1)
O13	0.263(1)	0.2287(5)	0.0359(7)	0.094(9)
C21	0.238(1)	0.5044(7)	0.063(1)	0.07(1)
O21	0.208(1)	0.5499(5)	0.0386(8)	0.107(9)
C22	0.412(1)	0.4339(8)	0.071(1)	0.08(1)
O22	0.497(1)	0.4366(6)	0.0549(9)	0.110(9)
C23	0.332(2)	0.4520(7)	0.203(1)	0.10(1)
O23	0.364(1)	0.4659(7)	0.2683(7)	0.17(1)
C31	0.147(1)	0.3305(6)	-0.1530(8)	0.053(8)
O31	0.0617(9)	0.3093(5)	-0.1726(6)	0.075(7)
C32	0.314(1)	0.3369(7)	-0.2147(9)	0.062(9)
O32	0.3377(9)	0.3209(5)	-0.2743(6)	0.088(8)
O2	0.076(1)	0.4383(7)	-0.0589(8)	0.07(1)
H1	0.026(1)	0.4111(7)	-0.0885(8)	0.09(3)
H2	0.089(1)	0.4590(7)	-0.0957(8)	0.09(3)
H3	0.045(1)	0.4548(7)	-0.0136(8)	0.09(3)
O33	0.292(1)	0.4392(7)	-0.1465(9)	0.07(1)
O33	0.302(1)	0.4869(5)	-0.1658(7)	0.101(9)
O34	0.380(1)	0.3299(7)	-0.0559(7)	0.062(9)
O34	0.4480(8)	0.3082(5)	-0.0127(6)	0.081(7)
P2	0.7734(3)	0.1672(1)	0.1366(2)	0.041(2)
P3	0.7117(3)	0.1161(1)	-0.0275(2)	0.041(2)
N	0.7000(7)	0.1447(4)	0.0566(5)	0.047(6)
C52	0.8755(5)	0.2733(3)	0.1881(4)	0.047(3)
C53	0.8817(5)	0.3348(3)	0.1907(4)	0.056(3)
C54	0.8042(5)	0.3686(3)	0.1396(4)	0.063(4)
C55	0.7206(5)	0.3409(3)	0.0859(4)	0.058(4)
C56	0.7145(5)	0.2793(3)	0.0833(4)	0.050(3)
C51	0.7920(5)	0.2456(3)	0.1344(4)	0.058(3)
H52	0.9285(5)	0.2503(3)	0.2229(4)	0.14(1)
H53	0.9386(5)	0.3537(3)	0.2273(4)	0.14(1)
H53	0.8084(5)	0.4104(3)	0.1414(4)	0.14(1)
H54	0.6679(5)	0.3639(3)	0.0511(4)	0.14(1)
H55	0.6576(5)	0.2605(3)	0.0467(4)	0.14(1)
H56	0.7878(5)	0.2057(3)	0.1326(4)	0.14(1)
C62	0.6151(7)	0.1172(4)	0.2091(5)	0.073(4)
C63	0.5651(7)	0.1059(4)	0.2780(5)	0.084(5)
C64	0.6075(7)	0.1296(4)	0.3563(5)	0.085(5)
C65	0.6999(7)	0.1645(4)	0.3657(5)	0.093(5)
C66	0.7499(7)	0.1758(4)	0.2968(5)	0.082(5)
C61	0.7075(7)	0.1522(4)	0.2185(5)	0.044(3)
H62	0.5862(7)	0.1011(4)	0.1557(5)	0.14(1)
H63	0.5022(7)	0.0821(4)	0.2716(5)	0.14(1)
H64	0.5735(7)	0.1219(4)	0.4032(5)	0.14(1)
H65	0.7288(7)	0.1806(4)	0.4191(5)	0.14(1)
H66	0.8128(7)	0.1996(4)	0.3032(5)	0.14(1)
C72	0.9896(6)	0.1552(3)	0.1259(5)	0.047(3)
C73	1.0854(6)	0.1232(3)	0.1347(5)	0.059(4)
C74	1.0938(6)	0.0689(3)	0.1760(5)	0.062(4)
C75	1.0064(6)	0.0466(3)	0.2085(5)	0.062(4)
C76	0.9106(6)	0.0785(3)	0.1997(5)	0.051(3)
C71	0.9022(6)	0.1329(3)	0.1584(5)	0.038(3)
H72	0.9839(6)	0.1922(3)	0.0978(5)	0.14(1)
H73	1.1450(6)	0.1384(3)	0.1126(5)	0.14(1)
H74	1.1591(6)	0.0471(3)	0.1820(5)	0.14(1)
H75	1.0121(6)	0.0096(3)	0.2366(5)	0.14(1)
H76	0.8510(6)	0.0633(3)	0.2219(5)	0.14(1)
C112	0.6558(7)	0.0106(4)	-0.1075(4)	0.063(4)
C113	0.6373(7)	-0.0502(4)	-0.1100(4)	0.078(4)
C114	0.6414(7)	-0.0818(4)	-0.0555(4)	0.088(5)
C115	0.6640(7)	-0.0527(4)	0.0415(4)	0.093(5)
C116	0.6825(7)	0.0080(4)	0.0440(4)	0.075(4)
C111	0.6784(7)	0.0397(4)	-0.0504(4)	0.044(3)
H112	0.6530(7)	0.0521(4)	-0.1582(4)	0.14(1)
H113	0.6219(7)	-0.0700(4)	-0.1624(4)	0.14(1)
H114	0.6288(7)	-0.1232(4)	-0.0372(4)	0.14(1)
H115	0.6667(7)	-0.0743(4)	0.0922(4)	0.14(1)
H116	0.6979(7)	0.0279(4)	0.0965(4)	0.14(1)
C122	0.8795(6)	0.1784(3)	-0.0691(5)	0.051(3)
C123	0.9828(6)	0.1859(3)	-0.0873(5)	0.059(4)
C124	1.0492(6)	0.1369(3)	-0.0906(5)	0.072(4)
C125	1.0121(6)	0.0805(3)	-0.0757(5)	0.064(4)
C126	0.9087(6)	0.0731(3)	-0.0576(5)	0.052(3)
C121	0.8424(6)	0.1220(3)	-0.0543(5)	0.040(3)
H122	0.8543(6)	0.2118(3)	-0.0669(5)	0.14(1)
H123	1.0081(6)	0.2243(3)	-0.0974(5)	0.14(1)
H124	1.1196(6)	0.1420(3)	-0.1030(5)	0.14(1)
H125	1.0573(6)	0.0472(3)	-0.0780(5)	0.14(1)
H126	0.8835(6)	0.0347(3)	-0.0475(5)	0.14(1)
C132	0.5253(6)	0.1745(4)	-0.0851(4)	0.049(3)
C133	0.4477(6)	0.1976(4)	-0.1488(4)	0.072(4)
C134	0.4653(6)	0.1974(4)	-0.2316(4)	0.075(4)
C135	0.5606(6)	0.1741(4)	-0.2508(4)	0.079(5)
C136	0.6382(6)	0.1510(4)	-0.1871(4)	0.061(4)
C131	0.6206(6)	0.1512(4)	-0.1043(4)	0.042(3)
H132	0.5133(6)	0.1746(4)	-0.0287(4)	0.14(1)
H133	0.3828(6)	0.2134(4)	-0.1357(4)	0.14(1)
H134	0.4125(6)	0.2131(4)	-0.2749(4)	0.14(1)
H135	0.5726(6)	0.1739(4)	-0.3072(4)	0.14(1)
H136	0.7031(6)	0.1351(4)	-0.2002(4)	0.14(1)

dann über eine 2.5×60 -cm-Säule chromatographiert. Aus der ersten Fraktion, eluiert mit Hexan, wurden geringe Mengen **1c** bzw. **1d** gewonnen. Die zweite, mit Hexan/Benzol (3:1) eluierte Fraktion enthielt den CuHFe_3 - bzw. AgHFe_3 -Produktcluster **A**, die dritte, mit Hexan/Benzol (1:1) eluierte Fraktion den Cu_2Fe_3 - bzw. Ag_2Fe_3 -Produktcluster **B**. Es wurden alle Reaktionsvarianten mit $\text{L} = \text{PMe}_3$ bzw. PPh_3 und $\text{R} = \text{Ph}$ bzw. Tol durchgeführt, und sie führten stets zu vergleichbaren Ergebnissen. Im Detail werden hier nur diejenigen Reaktionen beschrieben, deren Produkte analysenrein waren. Die Cluster vom Typ **A** wurden aus Pentan/Benzol (3:1), die Cluster vom Typ **B** aus Pentan/Benzol (1:1) umkristallisiert.

Goldcluster: 14a: 300 mg (0.50 mmol) **4c** und 490 mg (1.00 mmol) Ph_3PAuCl in 30 ml THF wurden 1 h gerührt. Nach Filtration und weitgehendem Einengen i. Vak. wurde über eine 2.5×50 -cm-Säule chromatographiert. Die erste Fraktion (Hexan, gelb) enthielt wenig **1c**, die zweite Fraktion (Hexan/Benzol, 3:1, braun) 5 mg der vermutlichen Verbindung $\text{Ph}_3\text{PAuHFe}_3(\text{CO})_9\text{PPh}_3$. Aus der dritten Fraktion (Hexan/Benzol, 1:1) fielen nach Einengen i. Vak. zur Trockne und Umkristallisieren aus Pentan/Benzol (1:1) 162 mg (21%) **14a** an.

14b: Wie **14a** aus 310 mg (0.50 mmol) **4d** und 490 mg (1.00 mmol) Ph_3PAuCl . Ausb. 175 mg (24%) **14b**.

Strukturanalyse von 5a (PPN-Salz)²¹: Ein Kristall der Größe $0.20 \times 0.25 \times 0.45$ mm wurde aus Ethanol erhalten. Raumgruppe $P\bar{2}_1/c$, $Z = 4$, $a = 1261.1(6)$, $b = 2264.4(8)$, $c = 1617.4(9)$ pm, $\beta = 99.86(7)^\circ$, $V = 4.450$ mm 3 , $d_{\text{ber.}} = 1.57$, $d_{\text{gef.}} = 1.58$ g cm $^{-3}$, $\mu = 11.6$ cm $^{-1}$ für Cu-K_{α} , 2Θ -Bereich $2-40^\circ$. 3214 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ wurden ohne Absorptionskorrektur benutzt. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fouriermethoden gelöst und für 213 Parameter bis zu einem R -Wert von 0.073 verfeinert. Restelektronendichten zwischen +0.7 und $-0.6 \cdot 10^{-6}$ e pm $^{-3}$. Abb. 1 zeigt die Atomanordnung im Anion. Die Abstände und Winkel im PPN-Kation sind normal, der P–N–P-Winkel beträgt $138.47(7)^\circ$. Tab. 8 gibt die Atomparameter, wobei nur die Fe-, P- und N-Atome und die Carbonylliganden anisotrop verfeinert wurden.

CAS-Registry-Nummern

1a: 108452-86-4 / **1c:** 75495-81-7 / **1d:** 108452-87-5 / PPN-**2a:**

108452-89-7 / PPN-**2b:** 108452-91-1 / PPN-**2c:** 108452-93-3 / PPN-

2d: 108472-94-2 / **4c:** 108453-13-0 / **4d:** 108453-14-1 / PPN-**5a:**

108452-95-5 / PPN-**5b:** 108452-97-7 / (PPN)₂-**6:** 108452-99-9 / **7c:**

38903-71-8 / **8c:** 108453-00-5 / **8d:** 85737-30-0 / **9c:** 108453-01-6 /

9d: 108453-02-7 / **10c:** 108453-03-8 / **10d:** 108453-04-9 / **11a:**

108453-05-0 / **11b:** 108453-07-2 / **11c:** 108453-06-1 / **11d:** 108453-

08-3 / **12:** 108453-09-4 / **13:** 108453-10-7 / **14a:** 108453-11-8 / **14b:**

108453-12-9 / (CO)₄Fe-PH₂(CH₃): 38967-72-5 / Fe(CO)₁₂: 17685-

52-8 / (PPN)₂[Fe₃(CO)₁₁]: 66039-65-4 / Me₂SnCl₂: 753-73-1 /

[Cu(PPh₃Cl)₄]: 50409-58-0 / [Cu(PMe₃Cl)₄]: 40696-70-6 / [Ag-(PPh₃)₂I]₄: 108510-44-7 / Ph₃PAuCl: 14243-64-2 / MePCl₂: 676-

83-5 / *t*-BuPCl₂: 25979-07-1 / PhPCl₂: 644-97-3 / TolPCl₂: 1005-

32-9 / Cl₂P-C₆H₄-PCl₂: 10498-56-3 / MeAsCl₂: 593-89-5 / Cu: 7440-

50-8 / Ag: 7440-22-4 / Au: 7440-57-5 / Fe: 7439-89-6

¹ J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand, W. Hübel, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 292.

² W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296** (1958) 91.

³ P. M. Treichel, W. K. Dean, W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 1609.

⁴ H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 169.

⁵ K. Fischer, W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4946.

⁶ G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr, J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **191** (1980) 161.

⁷ K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.* **310** (1986) 225.

- ⁸⁾ G. Huttner, Privatmitteilung; J. Schneider, *Dissertation*, Univ. Konstanz 1982.
- ⁹⁾ H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, D. Wolters, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1219.
- ¹⁰⁾ W. Deck, *Dissertation*, Univ. Freiburg, in Vorbereitung.
- ¹¹⁾ A. Hodali, D. F. Shriver, *Inorg. Synth.* **20** (1980) 222.
- ¹²⁾ T. Jäger, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- ¹³⁾ U. Honrath, Liu S. T., H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 132.
- ¹⁴⁾ G. Etzrodt, G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **169** (1979) 259.
- ¹⁵⁾ R. P. Planalp, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **6** (1987) 492.
- ¹⁶⁾ P. Behrens, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- ¹⁷⁾ Zur Methodik vgl. E. J. Moore, J. M. Sullivan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2257.
- ¹⁸⁾ P. Braunstein, J. Rosé, *Gold Bull.* **18** (1985) 17.
- ¹⁹⁾ G. M. Sheldrick, University of Cambridge 1976, und Universität Göttingen 1986.
- ²⁰⁾ E. Keller, Universität Freiburg 1986.
- ²¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52298, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[89/87]