

Anionische Fe₃P-Cluster: Gewinnung und Reaktionen unter Gerüstumwandlung

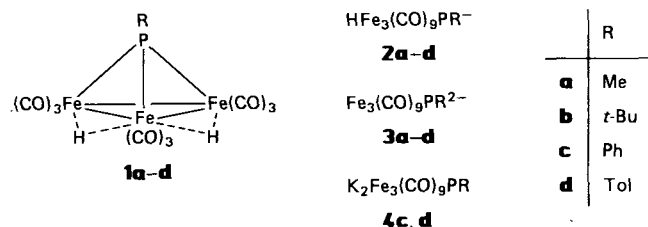
Werner Deck, Martin Schwarz und Heinrich Vahrenkamp*

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 H₂Fe₃(CO)₉PR, HFe₃(CO)₉PR⁻ und Fe₃(CO)₉PR²⁻ mit R = Me, *t*-Bu, Ph, Tol untersucht. Mit der Gewinnung der Anionen HFe₃(CO)₉PR⁻ aus Fe₃(CO)₉PR²⁻ und Cl₂PR konnte gezeigt werden, daß die Cluster auch ohne die Geruchsbelästigung durch die Reagenzien H₂PR zugänglich sind. Als Zwischenstufe der neuen Synthesereaktion wurde das Anion HFe₃(CO)₇μ-PMe-Fe(CO)₄⁻ erhalten und durch Strukturanalyse seines PPN-Salzes (**5a**) charakterisiert. Die hohe Acidität der Cluster H₂Fe₃(CO)₉PR erlaubte ihre leichte Deprotonierung. Mit Hauptgruppenelement-Dihalogenverbindungen EHal₂ (E = PPh, PTol, AsMe, SnMe₂) wurden aus K₂Fe₃(CO)₉PR (R = Ph, Tol) die doppelt verbrückten Cluster Fe₃(CO)₉(μ₃-PR)(μ₃-E) (E = PPh, PTol, AsMe) und Fe₃(CO)₉(μ₃-PR)(μ₂-SnMe₂) gebildet. Mit den Edelmetall-Reagenzien [R₃P-MHal]_n mit M = Cu, Ag, Au war Cluster-Expansion ausgehend von den anionischen Fe₃P-Clustern möglich, die zu einer Reihe neuer Verbindungen mit PFe₃M- und PFe₃M₂-Gerüsten führte.

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 Trieseenclustern, z. B. mit μ₃-Alkin⁻¹⁾, -Schwefel⁻²⁾ oder -Phosphiniden-Liganden⁻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⁾ schon die Gerüst-Reaktivität des Clusters H₂Fe₃(CO)₉S behandelt⁻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 Fe₃(CO)₁₂ mit RPH₂ beschrieben⁻⁶⁾. Wir waren bemüht, alternative Synthesen zu finden, die ent-

Anionic Fe₃P Clusters: Preparation and Reactions Involving Framework Changes

The derivative chemistry of the clusters H₂Fe₃(CO)₉PR, HFe₃(CO)₉PR⁻, and Fe₃(CO)₉PR²⁻ with R = Me, *t*-Bu, Ph, Tol was investigated. It could be shown by the formation of the anions HFe₃(CO)₉PR⁻ from Fe₃(CO)₉PR²⁻ and Cl₂PR that the clusters are accessible without the inconvenience due to the odour of the reagents H₂PR. As an intermediate of the new synthesis reaction the anion HFe₃(CO)₇μ-PMe-Fe(CO)₄⁻ was obtained and characterized by a structure analysis of its PPN salt (**5a**). The high acidity of the clusters H₂Fe₃(CO)₉PR resulted in their easy deprotonation. With main group element dihalogen compounds EHal₂ (E = PPh, PTol, AsMe, SnMe₂) and K₂Fe₃(CO)₉PR (R = Ph, Tol) the doubly bridged clusters Fe₃(CO)₉(μ₃-PR)(μ₃-E) (E = PPh, PTol, AsMe) and Fe₃(CO)₉(μ₃-PR)(μ₂-SnMe₂) were formed. With the noble metal reagents [R₃P-MHal]_n with M = Cu, Ag, Au cluster expansion was possible which starting from the anionic Fe₃P clusters led to a series of new compounds with PFe₃M and PFe₃M₂ frameworks.

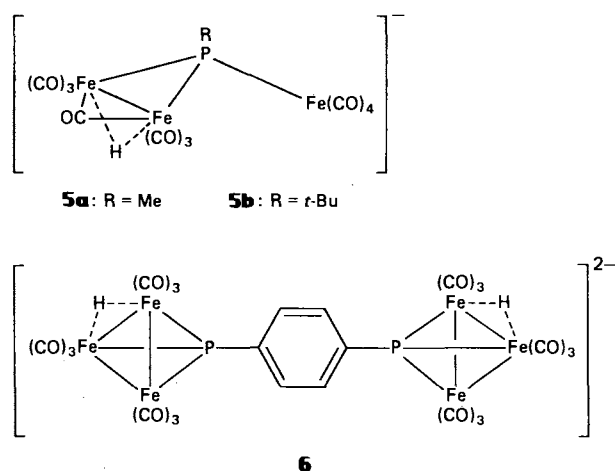
weder bessere Ausbeuten lieferten oder ohne die Geruchsbelästigung durch die primären Phosphane auskamen. Mit den erhaltenen Clustern des Typs **1** sollten dann solche Reaktionen durchgeführt werden, die von ihren Anionen **2** und **3** ausgingen und die zu einer Veränderung der Cluster-Gerüste führten. Dies bedeutete im wesentlichen Umsetzungen mit Organoelement-Halogeniden und die Suche nach neuen PFe₃E- und PFe₃E₂-Gerüsten. Im gleichen Zeitabschnitt wurden von Huttner et al. verwandte Reaktionen der Anionen **3**, u. a. auch mit organischen Reaktionspartnern⁻⁷⁾, durchgeführt, und der unten beschriebene Komplex **7c** wurde neben weiteren Verbindungen dieses Typs dort so erstmalig erhalten⁻⁸⁾.

Gewinnung der Ausgangsverbindungen

Von den vier Clustern **1** waren zu Beginn unserer Untersuchungen **1b** und **c** beschrieben⁻⁶⁾. Wir stellten **1d** in Analogie dazu aus *p*-Tolylphosphan und Fe₃(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 Fe₂(CO)₉ und CH₃PH₂ erhältlichen Komplexes (CO)₄Fe-PH₂(CH₃)^{-3,9)} ist. **1a** fiel hierbei in mäßigen Ausbeuten neben dem Hauptprodukt Fe₂(CO)₆[μ-PH(CH₃)]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 Organodichlorphosphanen $RPCl_2$ 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 $t-Bu$ 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** ergaben 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 $Cl_2P-p-C_6H_4-PCl_2$ 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⁾.



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

Lsgm.	$\nu(CO)$	Lsgm.	$\delta(J)^{a)}$
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 2011st 1993m 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 1886ss	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 1936m 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 -Multipllett 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 $Fe-P-C2$ -Winkel sprechen. Die Tetraeder-Verzerrung rührt 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 $Co_2(CO)_7-\mu-GeR-Co(CO)_4^{14)}$, für die es keine Strukturanalyse gibt. In dem durch Donorliganden geöffneten Cluster-Derivat $[Me_3P(CO)_3-Fe-WcP(CO)_2]-\mu-PMe-Co(CO)_3PMe_3^{15)}$ 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.

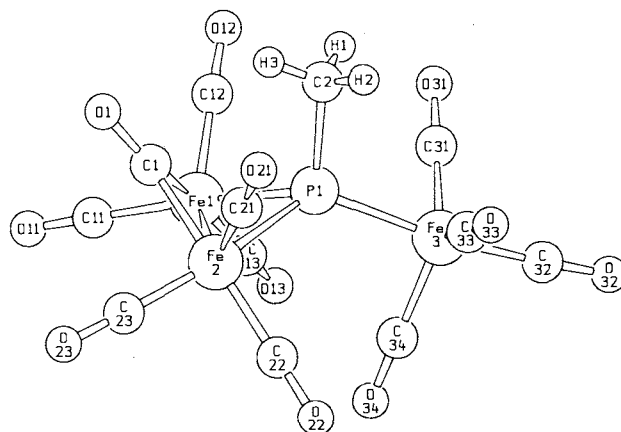


Abb. 1. Molekülstruktur des Anions **5a**

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

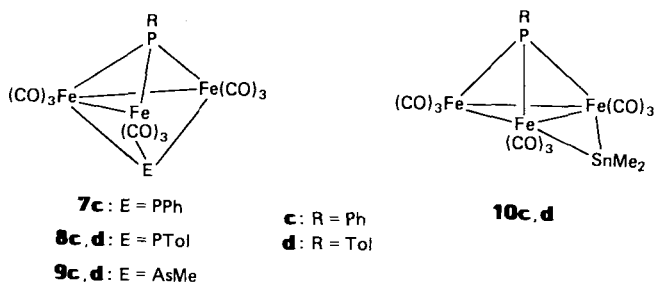
$Fe1-Fe2$	258.0(3)	$Fe1-P1-Fe2$	70.5(1)
$Fe1-P1$	224.4(4)	$Fe1-P1-Fe3$	123.7(2)
$Fe2-P1$	222.5(4)	$Fe2-P1-Fe3$	126.9(2)
$Fe3-P1$	219.0(4)	$Fe1-P1-C2$	109.9(5)
$Fe-C1$	195(1)	$Fe2-P1-C2$	109.2(5)
$Fe-C(term)$	$176 \pm 3(1)$	$Fe3-P1-C2$	110.7(5)
$P1-C2$	184(1)		

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 pK_s -Wert von ca. 10, was eine nur wenig geringere Acidität als die von HCl in diesem Lösungsmittel ($pK_s = 8.9$) bedeutet. Die Monoanionen **2** sind dementsprechend leicht und gelegentlich auch ungewollt zu erhalten. Der zweite pK_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 auftraten. Wie schon für den Cluster H₂Fe₃(CO)₉S⁵⁾ 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 EHal₂ = COCl₂, SiMe₂Cl₂ und SOCl₂ nicht zum Einbau der jeweiligen Einheit E. Erfolgreich waren die Umsetzungen mit den Phosphor- und Arsen-Reagenzien PhPCl₂, TolPCl₂ und AsMeI₂. Ausgehend von **4c** lieferten sie die Cluster **7c**³⁾, **8c** und **9c**, ausgehend von **4d** noch einmal **8c** sowie **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 Vierelektronen-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 Me₂SnBr₂: in **10c** und **d** liegt die SnMe₂-Gruppe als verbrückender Zweielektronen-Ligand vor, und die drei Eisen-Eisen-Bindungen bleiben vorhanden.



Die Konstitutionszuordnung der neuen Cluster **8–10** war unproblematisch. Zum einen war der Reaktionsverlauf wie erwartet in Analogie zu dem des Anions Fe₃(CO)₉S^{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 -SnMe₂-Verbrückung steht der Strukturbeweis mangels geeigneter

Einkristalle noch aus; ihre Zuordnung beruht im wesentlichen auf der IR-Verwandtschaft zum massenspektroskopisch abgesicherten Komplex Fe₃(CO)₉(μ_3 -S)(μ_2 -SnMe₂)⁵⁾.

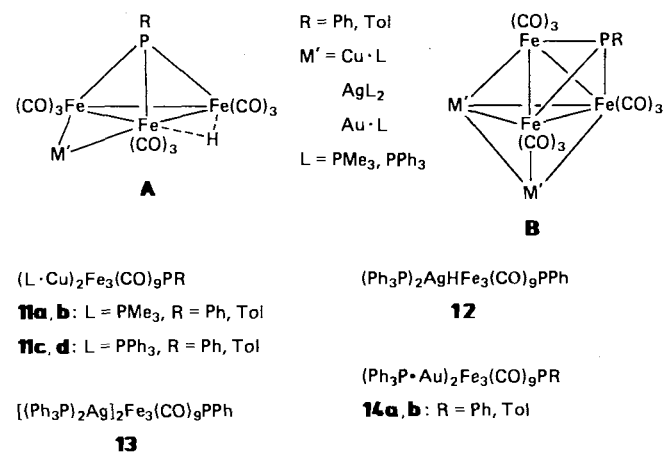
Tab. 3. IR- (C₆H₁₂, cm⁻¹) und ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, int. TMS, ppm) der neuen Cluster **8–10**

	ν (CO)							δ		
8c	2043st	2021st	2007m	1990s	1977s	1959ss		7.4(M, 9H)	2.36(S, 3H)	
9c	2042sst	2020st	2000m	1995st	1990Sch	1970s	1959s	7.5(M, 5H)	2.66(S, 3H)	
9d	2041sst	2021sst	2004st	1997sst	1987m	1978s	1958ss	7.4(M, 4H)	2.58(S, 3H)	2.37(S, 3H)
10c	2057s	2022sst	2013st	1987st	1975m	1986s	1944s	7.8(M, 5H)	1.33(S, 6H) ^{a)}	
10d	2061ss	2025sst	2016st	1990st	1976m	1988s	1947s	7.5(M, 4H)	2.43(S, 3H)	1.32(S, 6H) ^{b)}

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

Umsetzungen mit Cu-, Ag- und Au-Halogen-Verbindungen

Cluster-Expansion, ausgehend von anionischen Clustern mit Organometall-Halogenverbindungen, ist besonders mit Gold-Bausteinen sehr erfolgreich vollzogen worden¹⁸⁾. Entsprechendes hatten wir auch bei Umsetzungen mit K₂Fe₃(CO)₉S 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.



Ausgehend von [Me₃P · CuCl]₄ und [Ph₃P · CuCl]₄ waren die vier Fünfkerncluster **11** rein erhältlich. Mit [Ph₃P · 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 Ph₃P · 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 wurde³⁾, 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	2010m	1995m	1973sst	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	1992m	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	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 Stickstoff-gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Als Hexan wird die von 60–70°C siedende Petroether-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. — EIMS: 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%) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9[\mu\text{-PH}(\text{CH}_3)]_2$ 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)-triseisen($3\text{Fe}-\text{Fe}$)
1d	Nonacarbonyldihydrido- μ_3 -(<i>p</i> -tolylphosphiniden)-triseisen($3\text{Fe}-\text{Fe}$)
PPN-2	[Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium]-nonacarbonylhydrido- 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(triphenylphosphoranyliden)ammonium]-undecacarbonylhydrido- μ_3 -(R-phosphiniden)-triferrat($\text{Fe}-\text{Fe}$) 5a: R = Methyl 5b: R = <i>tert</i> -Butyl
(PPN) ₂ -6	Bis[bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium]-[<i>p</i> -phenylenbis(μ_3 -phosphiniden)]bis[nonacarbonylhydridotriferrat($3\text{Fe}-\text{Fe}$)]
7–9	Nonacarbonyl- μ_3 -(R-phosphiniden)- μ_3 -E-triseisen($2\text{Fe}-\text{Fe}$) 7c, 8c, 9c: R = Phenyl 8d, 9d: R = <i>p</i> -Tolyl 7: E = Phenylphosphiniden 8: E = <i>p</i> -Tolylphosphiniden 9: E = Methylarsiniden
10	Nonacarbonyl- μ_2 -(dimethylstannyliden)- μ_3 -(R-phosphiniden)triseisen($3\text{Fe}-\text{Fe}$) 10c: R = Phenyl 10d: R = <i>p</i> -Tolyl
11	Nonacarbonylbis[(L)kupfer]- μ_3 -(R-phosphiniden)-triseisen($\text{Cu}-\text{Cu}$, 5 $\text{Cu}-\text{Fe}$, 3 $\text{Fe}-\text{Fe}$) 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)-triseisen($2\text{Ag}-\text{Fe}$, 3 $\text{Fe}-\text{Fe}$)
13	Bis[bis(triphenylphosphan)silber]nonacarbonyl- μ_3 -(phenylphosphiniden)-triseisen($\text{Ag}-\text{Ag}$, 5 $\text{Ag}-\text{Fe}$, 3 $\text{Fe}-\text{Fe}$)
14	Nonacarbonyl- μ_3 -(R-phosphiniden)-bis[(triphenylphosphan)gold]triseisen($\text{Au}-\text{Au}$, 5 $\text{Au}-\text{Fe}$, 3 $\text{Fe}-\text{Fe}$) 14a: R = Phenyl 14b: R = <i>p</i> -Tolyl

1d: 9.28 g (18.0 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 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 eingengt, wobei 5.33 g (55%) chemisch reines **1d** verblieben. Zur analytischen Charakterisierung wurde aus *n*-Pentan 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 eingengt, der Rückstand mit Ether und Pentan gewaschen und mit 15 ml Essigsäure-ethylester extrahiert. Der filtrierte Extrakt wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, 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)	C	H	X
1a	rot	158	C ₁₀ H ₆ Fe ₃ O ₉ P (467.7)	Ber.: 25.64 Gef.: 24.94 Molmasse 468 (EI-MS)	1.07 0.99	Fe 35.80 Fe 35.20
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 O 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 O ₉ P ₃ (1047.3)	Ber.: 56.19 Gef.: 55.94	3.85 3.86	N 1.34 N 1.28
PPN-2c	dunkelviolet	137 (Zers.)	C ₅₁ H ₃₆ Fe ₃ N ₉ O ₉ P ₃ (1067.3)	Ber.: 57.39 Gef.: 56.93	3.40 3.51	N 1.31 N 1.25
PPN-2d	dunkelviolet	100 (Zers.)	C ₅₂ H ₃₈ Fe ₃ N ₉ O 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 ₉ O 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 ₉ O 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	O 22.15 O 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	O 23.31 O 21.50
9d	dunkelviolet	130	C ₁₇ H ₁₀ AsFe ₃ O ₉ P (631.7)	Ber.: 32.32 Gef.: 32.42	1.59 1.43	O 22.79 O 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	dunkelviolet	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 Gef.: Cu 15.50	P 11.52 P 11.28	Fe 20.8 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
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 ₈ H ₆ 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 Au 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 Au 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 Erwärmen auf Raumtemp. wurde filtriert, mit 10 ml THF nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde mit 30 ml Essigsäure-ethylester extrahiert, erneut filtriert und i. Vak. zur Trockne eingengt. Dann wurde in 200 ml Ethanol in der Wärme gelöst, filtriert und langsam auf 4°C abgekühlt. Das erste Kristallisat erbrachte 0.81 g (26%) PPN-5a (analysenrein). Abkühlen auf -35°C lieferte im zweiten Kristallisat 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 eingengt, 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 eingengt, der Rückstand dreimal mit je 5 ml Ether extrahiert, die Etherlösung filtriert, i. Vak. zur Trockne eingengt 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 eingengt. 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. Unterschuß zugegeben und die Suspensionen 1 h im Ultraschallbad behandelt. Die Lösungen wurden filtriert, i. Vak. eingengt 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 EHAl₂ wurde 1 d heftig gerührt und dann i. Vak. eingengt 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 eingengt und

Tab. 7. Details zur Darstellung von 7–13

Cluster	Ausg.-Cluster		Reagens		Lsgm.		Chromatographie		Produkt	
	Nr.	mg mmol		mg mmol		ml	Fraktion	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 ₃ SnBr ₂	354 1.15	Toluol	70	1. Hexan	orange	160	20
10d	4d	486 0.79	Me ₃ 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 PAgI] 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)
C11	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)	0.0339(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)	0.4639(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)
C2	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)	0.4690(7)	-0.0957(8)	0.09(3)
H3	0.046(1)	0.4548(7)	-0.0136(8)	0.09(3)
C33	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)
C34	0.380(1)	0.3299(7)	-0.0557(9)	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)	0.038(3)
H52	0.9283(5)	0.2503(3)	0.2229(4)	0.14(1)
H53	0.9386(5)	0.3537(3)	0.2273(4)	0.14(1)
H54	0.8084(5)	0.4104(3)	0.1414(4)	0.14(1)
H55	0.6679(5)	0.3639(3)	0.0511(4)	0.14(1)
H56	0.6576(5)	0.2605(3)	0.0467(4)	0.14(1)
C62	0.7878(5)	0.2037(3)	0.1326(4)	0.14(1)
C63	0.6151(7)	0.1172(4)	0.2091(5)	0.073(4)
C64	0.5651(7)	0.1059(4)	0.2780(5)	0.084(5)
C65	0.6075(7)	0.1296(4)	0.3563(5)	0.085(5)
C66	0.6999(7)	0.1645(4)	0.3657(5)	0.093(5)
C61	0.7499(7)	0.1758(4)	0.2968(5)	0.082(5)
H62	0.7075(7)	0.1522(4)	0.2185(5)	0.044(3)
H63	0.5862(7)	0.1011(4)	0.1557(5)	0.14(1)
H64	0.5022(7)	0.0821(4)	0.2716(5)	0.14(1)
H65	0.5735(7)	0.1219(4)	0.4032(5)	0.14(1)
H66	0.7288(7)	0.1806(4)	0.4191(5)	0.14(1)
C72	0.8128(7)	0.1996(4)	0.3032(5)	0.14(1)
C73	0.9896(6)	0.1552(3)	0.1259(5)	0.047(3)
C74	1.0854(6)	0.1232(3)	0.1347(5)	0.059(4)
C75	1.0938(6)	0.0689(3)	0.1760(5)	0.062(4)
C76	1.0064(6)	0.0466(3)	0.2085(5)	0.062(4)
C71	0.9106(6)	0.0785(3)	0.1997(5)	0.051(3)
H72	0.9022(6)	0.1329(3)	0.1584(5)	0.038(3)
H73	0.9839(6)	0.1922(3)	0.0978(5)	0.14(1)
H74	1.1450(6)	0.1384(3)	0.1126(5)	0.14(1)
H75	1.1591(6)	0.0471(3)	0.1820(5)	0.14(1)
H76	1.0121(6)	0.0096(3)	0.2366(5)	0.14(1)
C'12	0.8510(6)	0.0633(3)	0.2219(5)	0.14(1)
C'13	0.6558(7)	0.0106(4)	-0.1075(4)	0.063(4)
C'14	0.6373(7)	-0.0502(4)	-0.1100(4)	0.078(4)
C'15	0.6414(7)	-0.0818(4)	-0.0355(4)	0.088(5)
C'16	0.6640(7)	-0.0527(4)	0.0415(4)	0.093(5)
C'11	0.6825(7)	0.0080(4)	0.0440(4)	0.073(4)
H'12	0.6784(7)	0.0397(4)	-0.0304(4)	0.044(3)
H'13	0.6530(7)	0.0321(4)	-0.1582(4)	0.14(1)
H'14	0.6219(7)	-0.0700(4)	-0.1624(4)	0.14(1)
H'15	0.6288(7)	-0.1232(4)	-0.0372(4)	0.14(1)
H'16	0.6667(7)	-0.0743(4)	0.0922(4)	0.14(1)
C'22	0.6979(7)	0.0279(4)	0.0965(4)	0.14(1)
C'23	0.8795(6)	0.1784(3)	-0.0691(5)	0.051(3)
C'24	0.9828(6)	0.1859(3)	-0.0873(5)	0.059(4)
C'25	1.0492(6)	0.1369(3)	-0.0906(5)	0.072(4)
C'26	1.0121(6)	0.0805(3)	-0.0757(5)	0.064(4)
C'21	0.9087(6)	0.0731(3)	-0.0576(5)	0.052(3)
H'22	0.8424(6)	0.1220(3)	-0.0543(5)	0.040(3)
H'23	0.8343(6)	0.2118(3)	-0.0669(5)	0.14(1)
H'24	1.0081(6)	0.2243(3)	-0.0974(5)	0.14(1)
H'25	1.1196(6)	0.1420(3)	-0.1030(5)	0.14(1)
H'26	1.0573(6)	0.0472(3)	-0.0780(5)	0.14(1)
C'32	0.8835(6)	0.0347(3)	-0.0475(5)	0.14(1)
C'33	0.5253(6)	0.1745(4)	-0.0851(4)	0.049(3)
C'34	0.4477(6)	0.1976(4)	-0.1488(4)	0.072(4)
C'35	0.4653(6)	0.1974(4)	-0.2316(4)	0.073(4)
C'36	0.5606(6)	0.1741(4)	-0.2508(4)	0.079(5)
C'31	0.6382(6)	0.1510(4)	-0.1871(4)	0.061(4)
H'32	0.6206(6)	0.1512(4)	-0.1043(4)	0.042(3)
H'33	0.5133(6)	0.1746(4)	-0.0287(4)	0.14(1)
H'34	0.3828(6)	0.2134(4)	-0.1357(4)	0.14(1)
H'35	0.4125(6)	0.2131(4)	-0.2749(4)	0.14(1)
H'36	0.5726(6)	0.1739(4)	-0.3072(4)	0.14(1)
H'31	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 CuHFe₃- bzw. AgHFe₃-Produktcluster **A**, die dritte, mit Hexan/Benzol (1:1) eluierte Fraktion den Cu₂Fe₃- bzw. Ag₂Fe₃-Produktcluster **B**. Es wurden alle Reaktionsvarianten mit L = PMe₃ bzw. PPh₃ und R = 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) Ph₃PAuCl 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 Ph₃PAuHFe₃(CO)₉PPh. 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) Ph₃PAuCl. Ausb. 175 mg (24%) **14b**.

Strukturanalyse von 5a (PPN-Salz)²¹⁾: Ein Kristall der Größe 0.20 × 0.25 × 0.45 mm wurde aus Ethanol erhalten. Raumgruppe P2₁/c, Z = 4, a = 1261.1(6), b = 2264.4(8), c = 1617.4(9) pm, β = 99.86(7)°, V = 4.450 mm³, d_{ber.} = 1.57, d_{gef.} = 1.58 g cm⁻³, μ = 11.6 cm⁻¹ für Cu-K_α, 2Θ-Bereich 2–40°. 3214 Reflexe mit I ≥ 3σ(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. Restelektro-nendichten zwischen +0.7 und -0.6 · 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 138.4(7)°. 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)₉Fe-Ph₃(CH₃): 38967-72-5 / Fe(CO)₉: 17685-52-8 / (PPN)₂[Fe₃(CO)₁₁]: 66039-65-4 / Me₂SnCl₂: 753-73-1 / [Cu(PPh₃)Cl]₄: 50409-58-0 / [Cu(PMe₃)Cl]₄: 40696-70-6 / [Ag(PPh₃)I]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]