

## ÜBERGANGSMETALL-THIOKETEN-KOMPLEXE

### VIII\*. REAKTIONEN DER CLUSTER-KOMPLEXE (THIOKETEN) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ MIT PHOSPHANEN: STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON THIOKETEN-EISEN-KOMPLEXEN

HENNING UMLAND, DETLEV WORMSBÄCHER und ULRICH BEHRENS\*

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6  
 D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 19. September 1984)

#### Summary

The cluster complex (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (IIa) reacts with CO to give (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$  (IIIa). Equally phosphanes ( $\text{PR}_3$ ) and phosphoranes ( $\text{CH}_2\text{PPh}_3$ ) cleave the cluster II to form complexes of the type (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{PR}_3$  (IV) and (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_2\text{PPh}_3)$  (VIII). The chelate phosphanes dppm and dppe react with II to give the opened and closed clusters (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-dppm})$  (X), (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppe})$  (XI), (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{dppe})$  (XIII), (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-dppe})$  (XV) and (thioketene) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-dppe})$  (XVI), according to the reaction conditions. The structures of four of the complexes (IVa, VIIIa, X, and XIIIb) have been determined by X-ray diffraction.

#### Zusammenfassung

Der Cluster-Komplex (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (IIa) reagiert mit CO zu (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$  (IIIa). Genauso spalten Phosphane ( $\text{PR}_3$ ) und Phosphorane ( $\text{CH}_2\text{PPh}_3$ ) den Cluster II, wobei sich Komplexe des Typs (Thioketen)- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{PR}_3$  (IV) und (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{CH}_2\text{PPh}_3)$  (VIII) bilden. Die Chelat-Phosphane DPPM und DPPE reagieren mit II je nach den Reaktionsbedingungen zu den geöffneten und geschlossenen Clustern (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-DPPM})$  (X), (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-DPPM})$  (XI), (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{DPPE})$  (XIII), (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-DPPE})$  (XV) und (Thioketen) $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\mu\text{-DPPE})$  (XVI). Die Strukturen von vier Komplexen (IVa, VIIIa, X und XIIIb) wurden röntgenographisch bestimmt.

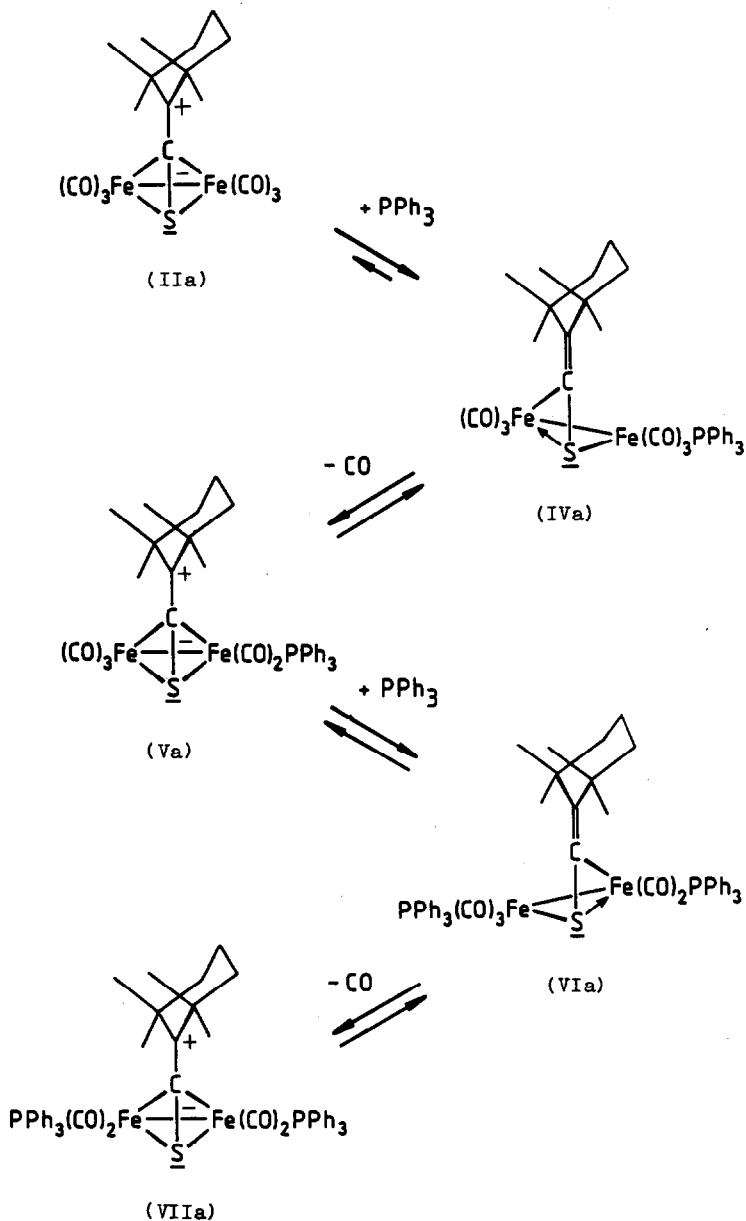
---

\* Teil VII siehe Ref. 1.

## Einleitung

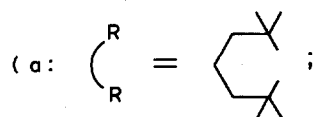
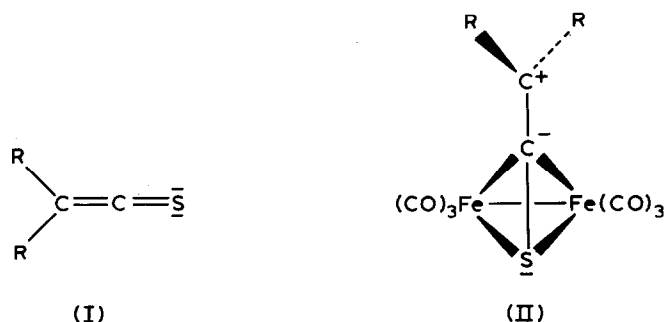
In den letzten Jahren sind sehr viele Übergangsmetall-CS<sub>2</sub>-Komplexe synthetisiert worden, und es liegen hierüber auch mehrere zusammenfassende Arbeiten vor [2]. Demgegenüber sind die Ligandeneigenschaften zum CS<sub>2</sub> strukturell verwandter Heteroallene (z.B. von O=C=S, O=C=Se, S=C=Se, R<sub>2</sub>C=C=S) weit weniger gut untersucht.

SCHEMA 1



Wir haben vor einiger Zeit damit begonnen, die Komplexbildungsfähigkeit von Thioketenen (I) näher zu untersuchen [1,3,4]. Vor zwei Jahren beschrieben wir den Thioketen-Eisen-Cluster IIa, der in praktisch quantitativer Ausbeute aus dem stabilen Thioketen Ia und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  entsteht. Triphenylphosphan reagiert mit IIa zum halbgeöffneten Cluster IVa. Die photochemisch induzierte CO-Abspaltung von IVa führt zurück zum geschlossenen Cluster (Bildung von Va). Durch weitere Phosphanaddition und erneute CO-Eliminierung lässt sich dieser Reaktionszyklus bis zur Bildung der disubstituierten Verbindung VIIa wiederholen (siehe Reaktionsschema 1) [4]

In der vorliegenden Arbeit sind die Spaltungsreaktionen der beiden Thioketen-Eisen-Cluster IIa und b mit Lewis-Basen (CO,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{AsR}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ ,  $\text{P(OMe)}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ,  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) zusammengefasst.



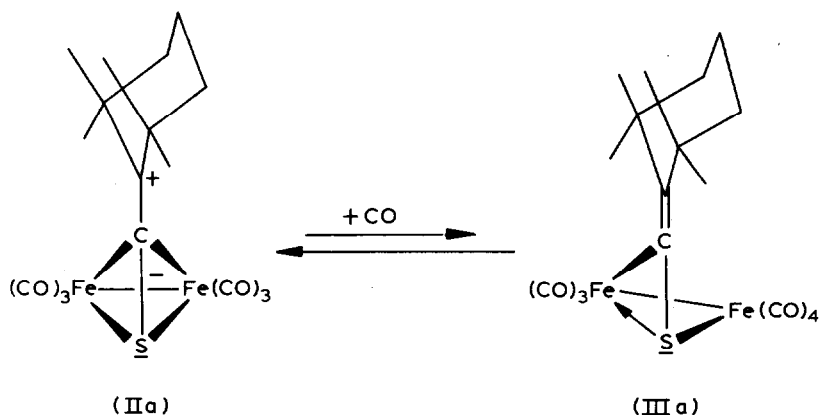
b:  $\text{R} = \text{t-C}_4\text{H}_9$

### Reaktion der Thioketen-Eisen-Komplexe II mit den Lewis-Basen CO, $\text{PR}_3$ , $\text{AsR}_3$ , $\text{SbPh}_3$ , $\text{P(OMe)}_3$ und $\text{CH}_2\text{PPh}_3$

#### (a) Mit Kohlenmonoxid (CO)

Komplex IIa addiert bei Raumtemperatur ein Molekül Kohlenmonoxid. Dabei erfolgt die Aufspaltung des tetraedrischen Clusters an einer der beiden C-Fe- $\sigma$ -Bindungen unter Bildung des Komplexes IIIa. Die Reaktion ist reversibel. Bei Normaldruck liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der Edukte. Bei einem CO-Druck von 75 bar wird jedoch innerhalb von 24 h ein quantitativer Umsatz erreicht. Das rote CO-Addukt IIIa kristallisiert aus Methanol bei  $-40^\circ\text{C}$  in Form dunkler Kristalle, die jedoch schon unterhalb Raumtemperatur schmelzen. Bereits bei  $20^\circ\text{C}$  spaltet IIIa langsam CO unter Rückbildung von IIa ab. Beim Kochen von IIIa in Hexan dauert die Rückreaktion nur einige Minuten.

In Anbetracht der sieben CO-Gruppen ist der Carbonylbereich des IR-Spektrums von IIIa arm an Banden. Es werden nur vier Absorptionen beobachtet (siehe Tab. 1). Die NMR-Spektren (Tab. 1) belegen den asymmetrischen Bau von IIIa.



(b) Mit Phosphanen und verwandten Verbindungen ( $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{P(OMe)}_3$ ,  $\text{AsMe}_3$ ,  $\text{AsPh}_3$ ,  $\text{SbPh}_3$ )

Der Komplex II reagiert bei Raumtemperatur in n-Hexan mit den obengenannten Verbindungen L in guter Ausbeute ebenfalls unter Öffnung des Clusters und Addition eines Moleküls L, wobei die Komplexe IV entstehen.

Für Reaktionsgeschwindigkeiten gilt etwa die folgende Reihenfolge:  $\text{PMe}_3 \sim \text{PEt}_3 \sim \text{AsMe}_3 > \text{P(OMe)}_3 > \text{PPh}_3 > \text{AsPh}_3 \sim \text{SbPh}_3$ . Bei  $\text{PMe}_3$ ,  $\text{PEt}_3$  und  $\text{AsMe}_3$  beansprucht die Reaktion einige Minuten, bei  $\text{AsPh}_3$  und  $\text{SbPh}_3$  mehrere Tage.  $\text{BiPh}_3$  reagiert unter den obengenannten Bedingungen nicht.

Bei der Umsetzung von IIa mit  $\text{AsPh}_3$  und  $\text{SbPh}_3$  wurde beobachtet, dass die Reaktion reversibel abläuft. Da das Produkt IV aber infolge seiner geringen Löslichkeit auskristallisiert, lässt sich das Gleichgewicht durch Abkühlen weitgehend zur Produktseite verschieben. Löst man das Produkt in Hexan, so beobachtet man nach einiger Zeit die Rückbildung der Ausgangsstoffe. Beim Kochen liegt das Gleichgewicht praktisch vollständig auf der Seite der Edukte.

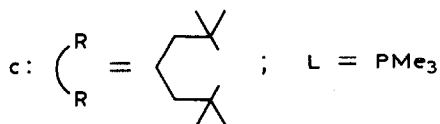
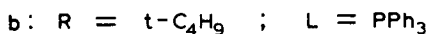
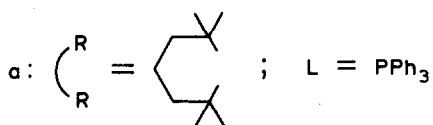
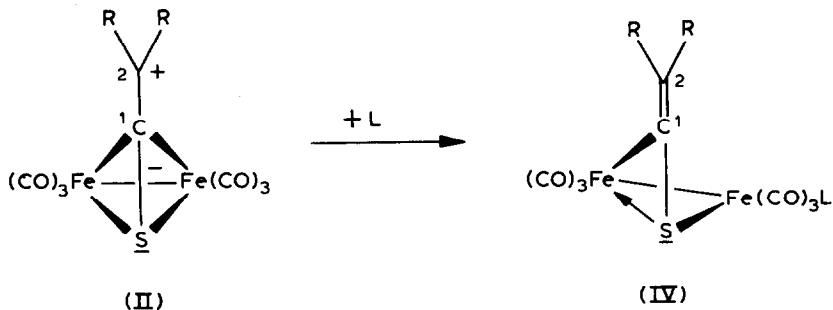
Zur photochemischen Reaktivität des Komplexes IVa siehe Reaktionsschema 1 [4].

Die spektroskopischen Daten der Komplexe IV sind in Tab. 1 aufgeführt. Die NMR-Spektren belegen den asymmetrischen Bau der Verbindungen. So findet man z.B. für die vier Methylgruppen von IVa, e, f, g und h sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum vier getrennte Signale. Gegenüber II erfährt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Kohlenstoffatoms C(1) der Komplexe IV eine Tieffeldverschiebung von 38 bis 40 ppm (Änderung der Hybridisierung von  $sp^3$  nach  $sp^2$ ). Dagegen erscheint das Signal für C(2) bei höherem Feld (um ca. 74 ppm) als bei der Ausgangsverbindung II, da das Kohlenstoffatom C(2) jetzt keine positive Ladung mehr trägt.

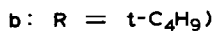
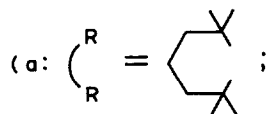
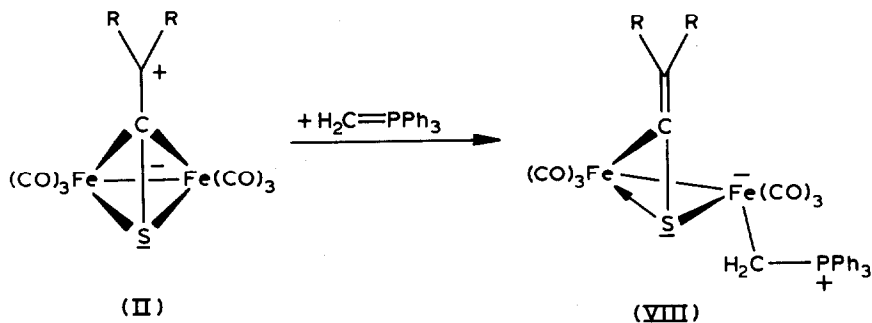
Vom Komplex IVa wurde die Struktur röntgenographisch bestimmt.

(c) Mit Methyltriphenylphosphoran ( $\text{CH}_2\text{PPh}_3$ )

Bei der Umsetzung der Komplexe II mit  $\text{CH}_2\text{PPh}_3$  erfolgt schon bei Raumtemperatur sehr schnell die Addition des Ylid-C-Atoms an eines der Eisenatome, wobei der tetraedrische Cluster wiederum geöffnet wird. Die Spaltungsreaktion des Clusters II ist im Unterschied zur Addition von CO und  $\text{PPh}_3$  irreversibel. So eliminieren die rot-violetten Komplexe VIII weder unter UV-Bestrahlung noch beim



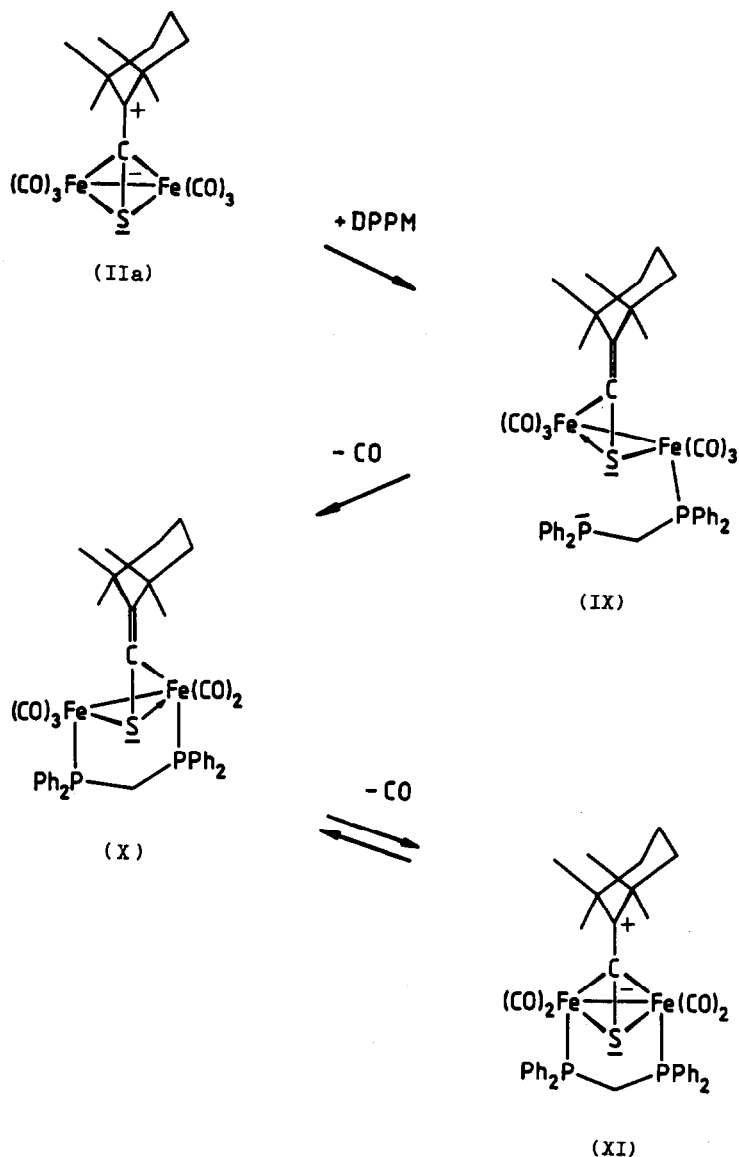
Erwärmen Kohlenmonoxid. Da im Komplex VIII ein Eisenatom eine negative Ladung trägt, tritt eine verstärkte Rückbindung zu den CO-Gruppen auf, was im IR-Spektrum im Vergleich zu den Phosphanaddukten IV an einer Verschiebung der



$\nu(\text{CO})$ -Banden zu tieferen Wellenzahlen erkennbar ist (siehe Tab. 1).

Vom Komplex VIIIa wurde die Struktur auch röntgenographisch bestimmt.

SCHEMA 2



### Reaktion der Thioketen-Eisen-Komplexe II mit den Chelat-Phosphanen $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ und $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$

#### (a) Mit Bis(diphenylphosphino)methan (DPPM)

Bei der Umsetzung des Komplexes IIa mit dem Chelatphosphan DPPM kommt es zu folgendem Reaktionsablauf (siehe Reaktionsschema 2): Zu Beginn wird unter Spaltung des Clusters ein P-Atom des DPPM-Moleküls an ein Eisenatom des

Komplexes IIa addiert. Das dabei entstehende rote Addukt IX ist dünn-schichtchromatographisch nachweisbar, kann aber nicht isoliert werden, da es zu schnell weiterreagiert und sich daher im Reaktionsgemisch nicht genügend anreichert. Schon bei Raumtemperatur spaltet IX CO unter Bildung der orange-farbenen Verbindung X ab. X ist bei Raumtemperatur völlig stabil und kann in hoher Ausbeute isoliert werden. Beim Kochen in Benzol oder bei UV-Bestrahlung in THF wird CO abgespalten, wobei unter Wiederherstellung des tetraedrischen Clusters der oliv-braune Komplex XI entsteht. Die CO-Abspaltung ist reversibel. Beim Aufpressen von Kohlenmonoxid auf eine Lösung von XI erfolgt quantitativ die Rückreaktion zu X.

(Fortsetzung s. S. 363)

SCHEMA 3

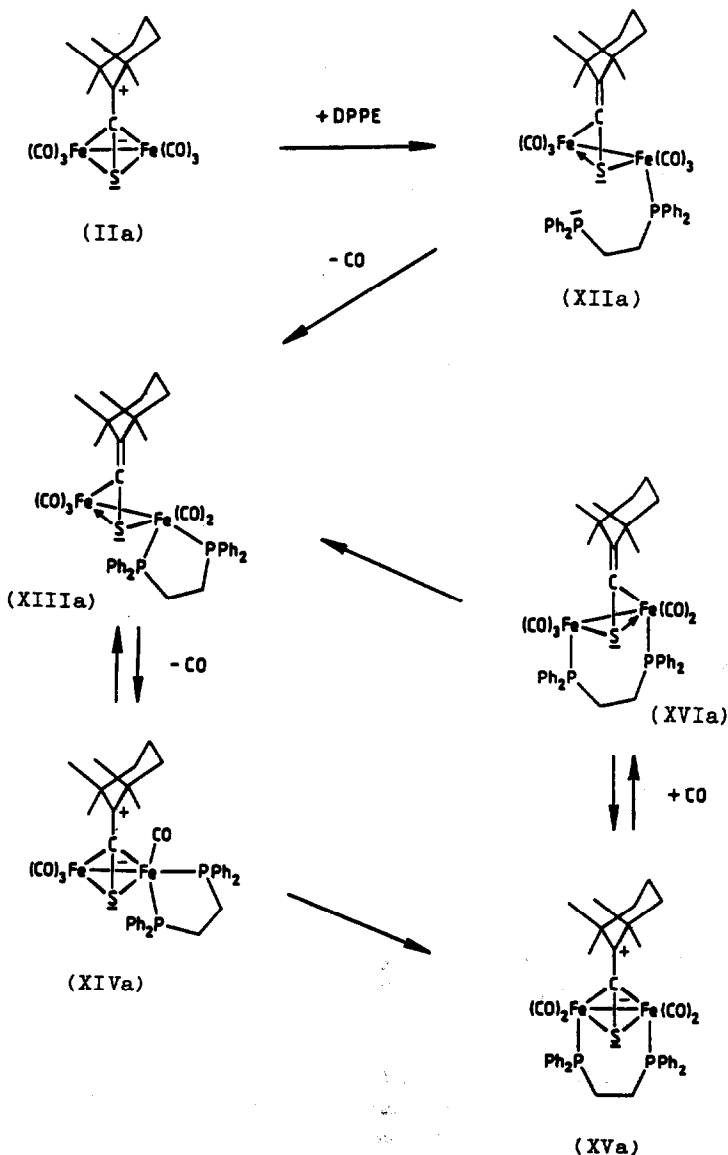


TABELLE 1

IR-,  $^1\text{H}$ -NMR UND  $^{13}\text{C}$ -NMR-DATEN DER KOMPLEXE  $\alpha$   
KOMPLEXE MIT HALBGEÖFFNETEM CLUSTER (III, IV, VIII, X, XIII und XIV)

| Kom-<br>plex | IR ( $\text{cm}^{-1}$ )<br>( $\nu(\text{CO})$ )             | $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 80 MHz) (ppm)                           |                                                                                    | $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 22.63 MHz) (ppm) |                                             |                                                                                                                                                            |
|--------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|              |                                                             | $\delta$ (Thioketen-<br>ligand)                                               | $\delta$ (Phosphan)                                                                | $\delta(\text{CO})$                                       | $\delta(\text{CS})$<br>$\delta(\text{CCS})$ | $\delta$ (restliches Thioketen;<br>Phosphan)                                                                                                               |
| IIIa         | 2097s, 2032vs,<br>2010s, 1978s<br>(n-Hexan)                 | 1.24, 1.27,<br>1.31, 1.34<br>(s, $\text{CH}_3$ );<br>1.58 (m, $\text{CH}_2$ ) | -                                                                                  | 205.3,<br>209.7,<br>215.7                                 | 153.7<br>146.6                              | 17.7, 29.2, 30.9(2)<br>32.3, 36.3, 37.7, 39.6(2);<br>-                                                                                                     |
| IVa          | 2063s, 2051w,<br>2019s, 1996s<br>1980s, 1963m<br>(n-Hexan)  | 0.71, 1.15,<br>1.21, 1.24<br>(s, $\text{CH}_3$ );<br>1.39 (m, $\text{CH}_2$ ) | 7.44 (m, Ph)                                                                       | 212.1,<br>212.7                                           | 156.9<br>144.8                              | 17.6, 29.8, 30.2, 30.8,<br>32.7, 36.4, 37.4, 39.5,<br>39.8, 128.7 (d, $J$ 9 Hz),<br>130.6, 132.9 (d, $J$ 11 Hz),<br>133.7 (d, $J$ 44 Hz) (Ph)              |
| IVb          | 2063s, 2019s,<br>1996s, 1981s<br>1963m<br>(n-Hexan)         | 1.13, 1.26<br>(2, $\text{CH}_3$ )                                             | 7.45 (m, Ph)                                                                       | 210.6,<br>212.0,<br>212.6,<br>217.3                       | 156.9<br>146.6                              | 31.9, 33.2, 37.6, 39.4;<br>128.7 (d), 130.6,<br>133.0 (d), 133.7 (d) (Ph)                                                                                  |
| IVc          | 2061m, 2053m,<br>2011s, 1990m,<br>1980s, 1960m<br>(n-Hexan) | 1.24(2),<br>1.28, 1.31<br>(s, $\text{CH}_3$ );<br>1.59 (m, $\text{CH}_2$ )    | 1.60 (d, $\text{PCH}_3$ ,<br>$J$ 10 Hz)                                            | 210.6<br>(breit)                                          | 157.4<br>144.7                              | 17.8, 29.8, 29.9, 31.4,<br>32.2, 36.3, 37.7, 39.8,<br>40.0; 19.9 (d, $J$ 29 Hz,<br>$\text{PCH}_3$ )                                                        |
| IVd          | 2060s, 2052w,<br>2015s, 1989m<br>1980s, 1958m<br>(n-Hexan)  | 1.25 (s,<br>4 $\text{CH}_3$ );<br>1.53 (m, $\text{CH}_2$ )                    | 1.18 (m,<br>$\text{PCH}_2\text{CH}_3$ )<br>1.89 (m,<br>$\text{PCH}_2\text{CH}_3$ ) | 212.3,<br>213.0                                           | 157.8<br>144.3                              | 17.9, 30.2, 31.0 31.1,<br>32.7, 36.4, 37.6, 39.9,<br>40.2; 7.5 (d, $\text{PCH}_2\text{CH}_3$<br>$J$ 3 Hz), 21.0 (d, $\text{PCH}_2\text{CH}_3$ , $J$ 26 Hz) |
| IVe          | 2067s, 2055m,<br>2014s, 1990m,<br>1976s, 1964m<br>(n-Hexan) | 1.25, 1.27(2)<br>1.30 (s, $\text{CH}_3$ );<br>1.50 (m, $\text{CH}_2$ )        | 1.50 (s,<br>$\text{AsCH}_3$ )                                                      | 210.0,<br>211.0,<br>214.2                                 | 158.9<br>145.0                              | 17.8, 30.0, 31.4, 31.6,<br>32.1, 36.4, 37.7, 39.8,<br>40.1; 12.1 ( $\text{AsCH}_3$ )                                                                       |
| IVf          | 2072s, 2065m,<br>2019s, 2004s,<br>1989s, 1966m<br>(n-Hexan) | 1.23, 1.25,<br>1.28, 1.29<br>(s, $\text{CH}_3$ );<br>1.53 (m, $\text{CH}_2$ ) | 3.75 (d,<br>$\text{POCH}_3$ ,<br>$J$ 12 Hz)                                        | 209.5,<br>210.5,<br>211.5                                 | 156.4<br>144.6                              | 17.8, 29.9, 30.7, 31.1,<br>32.6, 36.3, 37.7, 40.0,<br>40.0; 52.8 (d, $J$ 4 Hz,<br>$\text{POCH}_3$ )                                                        |



|       |                                                                                        |                                                                                   |                                                                                 |                |                                                                                                                                                               |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| IVg   | 2058s, 2016s,<br>1996vs, 1972s,<br>1963w, 1951m<br>(KBr)                               | 0.52, 1.05,<br>1.12, 1.26<br>(s, CH <sub>3</sub> );<br>1.32 (m, CH <sub>3</sub> ) | 7.44 (m, Ph)                                                                    | - <sup>b</sup> |                                                                                                                                                               |
| IVh   | 2056s, 2011s,<br>1991vs, 1975s,<br>1961m, 1951s<br>(KBr)                               | 0.63, 1.05,<br>1.14, 1.23<br>(s, CH <sub>3</sub> );<br>1.29 (m, CH <sub>2</sub> ) | 7.46 (m, Ph)                                                                    | - <sup>b</sup> |                                                                                                                                                               |
| VIIIa | 2053w, 2038s,<br>1992s, 1961m,<br>1944s, 1930sh<br>(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )  | 1.15(2),<br>1.26(2)<br>(s, CH <sub>3</sub> );<br>1.52 (m, CH <sub>2</sub> )       | 7.65 (m, Ph);<br>0.52 (t, 1 H,<br>CH <sub>2</sub> ), zweites<br>H-Atom verdeckt | 160.6<br>143.6 | 18.0, 30.3, 31.0, 31.9(2),<br>36.1, 37.5, 40.5, 40.8;<br>124.8 (d, <i>J</i> 84 Hz), 129.3,<br>133.1(2) (Ph); -5.5 (d,<br>FeCH <sub>2</sub> P, <i>J</i> 29 Hz) |
| VIIIb | 2052w, 2038s,<br>1993vs, 1960m,<br>1945s, 1930sh<br>(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) | 1.28, 1.33<br>(s, CH <sub>3</sub> )                                               | 7.61 (m, Ph);<br>0.47, 1.23<br>(t, FeCH <sub>2</sub> P)                         | 159.4<br>144.2 | 32.1, 33.3, 37.2, 39.5;<br>124.7 (d), 129.1, 132.8 (d),<br>133.0 (d) (Ph), -5.8 (d,<br>FeCH <sub>2</sub> P)                                                   |
| X     | 2032s, 1975sh,<br>1960vs, 1938s,<br>1908m<br>(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )        | 1.20, 1.29,<br>1.38, 1.52                                                         | 7.33 (m, Ph);<br>3.64 (m,<br>PCH <sub>2</sub> P)                                | 155.0<br>139.8 | 18.1, 30.4(3), 33.5, 36.0<br>37.7, 40.2(2); 126.4 bis<br>136.6 (Ph), 43.7 (q,<br>PCH <sub>2</sub> P)                                                          |
| XIIIa | 2014vs, 1960vs,<br>1940vs, 1925sh<br>(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                | 0.87, 1.25,<br>1.29, 1.45<br>(s, CH <sub>3</sub> );<br>1.54 (m, CH <sub>2</sub> ) | 7.38 (m, Ph);<br>2.50 (m,<br>PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P)                | 164.0<br>145.7 | 18.1, 31.2(2), 31.9, 32.6,<br>36.6, 37.9, 40.5, 41.0;<br>128.3 bis 136.6 (Ph),<br>27.3 (m, PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P)                                |
| XIIIb | 2017s, 1958vs,<br>1941vs, 1924sh<br>(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                 | 1.32, 1.46<br>(s, CH <sub>3</sub> )                                               | 7.40 (m, Ph);<br>2.50 (m,<br>PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P)                | 162.6<br>146.5 | 33.7, 37.1, 37.8, 39.6;<br>128.2 bis 136.5 (Ph),<br>27.6 (breit, PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P)                                                          |
| XVIa  | 2025s, 1960vs,<br>1934s, 1909s<br>(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )                   | 1.21, 1.33,<br>1.36, 1.46<br>(s, CH <sub>3</sub> );<br>1.48 (m, CH <sub>2</sub> ) | 7.43 (m, Ph);<br>2.35 (m,<br>PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P)                | - <sup>c</sup> |                                                                                                                                                               |

TABELLE 1 (Fortsetzung)  
KOMPLEXE MIT GESCHLOSSENEM CLUSTER (II, V, VII, XI und XV)

| Kom-<br>plex | IR (cm <sup>-1</sup> )<br>( $\nu$ (CO))                                | <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ; 80 MHz) (ppm)                             |                                                                  | <sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ; 22.63 MHz) (ppm) |                                   |                                                                                                                          |
|--------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|              |                                                                        | $\delta$ (Thioketen-<br>ligand)                                                   | $\delta$ (Phosphan)                                              | $\delta$ (CO)                                             | $\delta$ (CS)<br>$\delta$ (CCS)   | $\delta$ (restliches Thioketen;<br>Phosphan)                                                                             |
| IIa          | 2069s, 2027vs,<br>1996vs, 1987s,<br>1968w                              | 1.10, 1.28<br>(s, CH <sub>3</sub> );<br>1.63 (m, CH <sub>2</sub> )                | —                                                                | 211.1                                                     | 118.7<br>219.3                    | 16.8, 32.4, 34.4, 38.5,<br>39.1, 44.6, 45.8; —                                                                           |
|              | (n-Hexan)                                                              |                                                                                   |                                                                  |                                                           |                                   |                                                                                                                          |
| IIb          | 2069s, 2026vs,<br>1996vs, 1988s                                        | 1.22, 1.47<br>(s, CH <sub>3</sub> )                                               | —                                                                | 211.0                                                     | 116.3<br>225.0                    | 33.6(2), 45.5, 47.5;<br>—                                                                                                |
|              | (n-Hexan)                                                              |                                                                                   |                                                                  |                                                           |                                   |                                                                                                                          |
| Va           | 2042s, 2033m,<br>1979vs, 1963m                                         | 1.01, 1.11,<br>1.12, 1.23<br>(s, CH <sub>3</sub> );<br>1.57 (m, CH <sub>2</sub> ) | 7.40 (m, Ph)                                                     | 213.5,<br>216.9(d),<br>219.9(d)                           | 123.8<br>210.4                    | 17.0, 31.3, 32.0, 33.6,<br>35.1, 38.1, 38.9, 43.8,<br>45.9; 128.2 (d), 129.9,<br>133.2 (d), 135.7 (d) (Ph)               |
|              | (n-Hexan)                                                              |                                                                                   |                                                                  |                                                           |                                   |                                                                                                                          |
| VIIa         | 1977vs, 1941s,<br>1909vs, 1870sh<br>(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) | 0.79, 1.16<br>(s, CH <sub>3</sub> );<br>1.55 (m, CH <sub>2</sub> )                | 7.33 (m, Ph)                                                     | 222.5                                                     | 127.2<br>183.7                    | 17.8, 34.1, 35.1, 40.0,<br>42.2, 44.3; 128.5 (d),<br>130.0, 133.9, 136.7<br>(d) (Ph)                                     |
|              |                                                                        |                                                                                   |                                                                  |                                                           |                                   |                                                                                                                          |
| XI           | 1977s, 1942vs,<br>1911s, 1888m<br>(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )   | 1.21, 1.41<br>(s, CH <sub>3</sub> );<br>1.68 (m, CH <sub>2</sub> )                | 7.40 (m, Ph);<br>3.84 (m,<br>PCH <sub>2</sub> P)                 | 214.3,<br>222.7                                           | 137.9<br>(t, J<br>28 Hz)<br>191.8 | 17.5, 33.1, 34.9, 39.5,<br>42.9, 44.2; 128.1 bis<br>134.6 (Ph), 49.0 (t,<br>PCH <sub>2</sub> P, J 22 Hz)                 |
|              |                                                                        |                                                                                   |                                                                  |                                                           |                                   |                                                                                                                          |
| XVa          | 1975s, 1936vs,<br>1909s, 1885m<br>(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )   | 1.06, 1.47<br>(s, CH <sub>3</sub> );<br>1.68 (m, CH <sub>2</sub> )                | 7.43 (m, Ph);<br>2.14 (m,<br>PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P) | 214.6,<br>223.3                                           | — <sup>d</sup>                    | 18.0, 31.4, 35.0, 40.1,<br>43.7, 45.5; 128.2 bis<br>134.5 (Ph), 26.6 (d,<br>PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> P, J 29 Hz) |
|              |                                                                        |                                                                                   |                                                                  |                                                           |                                   |                                                                                                                          |

<sup>a</sup> <sup>31</sup>P-NMR-Daten: IVa 52.2; IVc 38.5; IVd 42.4; IVf 164.8; VIIa 37.1; VIIb 37.0; X 52.4 (d), 62.2 (d); XIIIa 60.1 (d), 80.0 (d); XIIIb 61.4 (d), 80.3 (d); XVIa 49.8 (d), 60.1 (d); Va 69.8; VIIa 70.7; XI 61.1; XVa 74.0 ppm. <sup>b</sup> In Lösung langsame Zersetzung. <sup>c</sup> Nicht vermessen. <sup>d</sup> Nicht beobachtet (zu geringe Löslichkeit der Substanz).

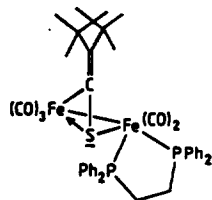
Die Verbindungen X und XI konnten analysenrein dargestellt und spektroskopisch charakterisiert werden (Tab. 1). Vom Komplex X wurde die Struktur auch röntgenographisch bestimmt.

*(b) Mit Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE)*

Bei der Umsetzung des Komplexes IIa mit dem gegenüber DPPM um eine  $\text{CH}_2$ -Einheit längeren Chelatliganden DPPE ist ein auf interessante Weise abweichender Reaktionsablauf zu beobachten (siehe Reaktionsschema 3). Der erste Schritt verläuft analog zur Umsetzung von IIa mit DPPM. Auch hier erfolgt zunächst durch Addition eines P-Atoms des zweizähligen Liganden die Bildung eines roten, dünnschichtchromatographisch nachweisbaren Adduktes XIIa. Die schon bei Raumtemperatur spontan verlaufende CO-Eliminierung führt jedoch, anders als bei IX, zum violetten Komplex XIIIa, bei dem beide P-Atome am selben Eisenatom koordiniert sind. Bei UV-Bestrahlung einer gekühlten Lösung von XIIIa in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bildet sich unter CO-Eliminierung und Schliessung des Clusters der rote, labile Komplex XIVa. Dieser lagert sich schon bei Raumtemperatur unter Wanderung eines P-Atoms und einer CO-Gruppe in wenigen Stunden vollständig in das symmetrische, stabile, oliv-grüne Isomere XVa um. XVa addiert wie der gleichartig gebaute DPPM-Komplex XI ein Molekül CO ( $P$  75 bar, 24 h), wobei der orange-farbene Komplex XVIa entsteht. Dieser ist im Gegensatz zu der analogen DPPM-Verbindung X instabil. Bei Raumtemperatur erfolgt langsam (einige Tage) einerseits CO-Abspaltung unter Rückbildung von XVa, andererseits die irreversible Umlagerung in das Isomere XIIIa.

Die Substanzen XIIIa, XVa, und XVIa wurden analysenrein dargestellt und spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1).

Komplex IIb zeigt gegenüber DPPE erwartungsgemäss ein völlig analoges Reaktionsverhalten. XIIIb wurde analysenrein gewonnen und die Struktur röntgenographisch bestimmt.



(XIIIb)

### Röntgenographische Untersuchungen \*

*Hexacarbonyl( $\mu$ -1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)(triphenylphosphan)di-eisen(Fe-Fe) (IVa)*

Einkristalle von IVa wurden durch Abkühlen einer verdünnten n-Hexanlösung erhalten.

\* Die jeweils vollständigen Datensätze wurden beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter der Nr. CSD-51046 hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

**Kristalldaten.**  $C_{35}H_{33}Fe_2O_6PS$ ; Kristallgrösse  $0.45 \times 0.3 \times 0.2$  mm. Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  1166.5(5),  $b$  1137.7(7),  $c$  2556.0(12) pm,  $\beta$  90.76(5)°,  $V$   $3392 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d$  (ber.)  $1.419$  g cm<sup>-3</sup>, lin. Absorptionskoeff.  $\mu$   $9.4$  cm<sup>-1</sup>; 3568 signifikante Reflexe bis  $\theta_{\max} = 25^\circ$ .

*Hexacarbonyl(methylentriphenylphosphoran)( $\mu$ -1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)dieisen(Fe-Fe)-dichlormethan(2/1) (VIIIa)*

Einkristalle von VIIIa wurden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung der Substanz in Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten. Die Verbindung kristallisiert mit Dichlormethan als Kristallsolvens.

**Kristalldaten.**  $C_{36}H_{35}Fe_2O_6PS \cdot 1/2 CH_2Cl_2$ ; Kristallgrösse  $0.6 \times 0.3 \times 0.2$  mm. Monoklin,  $C2/c$ ,  $a$  2479.4(9),  $b$  1177.0(4),  $c$  2528.3(9),  $\beta$  91.26(4)°,  $V$   $7376 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d$  (ber.)  $1.406$  g cm<sup>-3</sup>, lin. Absorptionskoeff.  $\mu$   $9.4$  cm<sup>-1</sup>; 3499 signifikante Reflexe bis  $\theta_{\max} = 25^\circ$ .

*$\mu$ -[Bis(diphenylphosphino)methan]pentacarbonyl( $\mu$ -1,1,3,3-tetramethyl-2-thiocarbonylcyclohexan)dieisen(Fe-Fe)-dichlormethan(1/1) (X)*

Einkristalle von X wurden durch Abkühlen einer Lösung der Substanz in Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> auf  $-40^\circ\text{C}$  erhalten (Kristallsolvens: Dichlormethan).

**Kristalldaten.**  $C_{41}H_{40}Fe_2O_5P_2S \cdot CH_2Cl_2$ ; Kristallgrösse  $0.4 \times 0.2 \times 0.1$  mm. Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  1126.4(4),  $b$  1760.7(6),  $c$  2185.9(7) pm,  $\beta$  102.80(3)°,  $V$   $4228 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $d$  (ber.)  $1.419$  g cm<sup>-3</sup>, lin. Absorptionskoeff.  $\mu$   $9.1$  cm<sup>-1</sup>; 2671 signifikante Reflexe bis  $\theta_{\max} = 20^\circ$ .

*[1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]pentacarbonyl( $\mu$ -di-*t*-butylthioketen)dieisen(Fe-Fe) (XIIIb)*

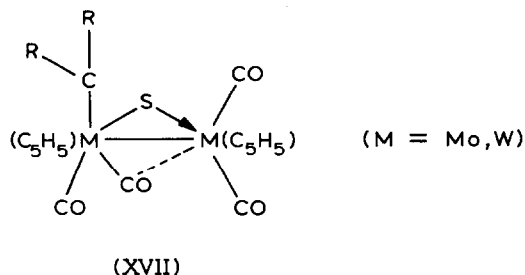
Einkristalle von XIIIb wurden durch vorsichtiges Überschichten einer benzolischen Lösung der Substanz mit Methanol erhalten.

**Kristalldaten.**  $C_{41}H_{42}Fe_2O_5P_2S$ ; Kristallgrösse  $0.3 \times 0.2 \times 0.2$  mm. Monoklin,  $C2/c$ ,  $a$  2731.4(12),  $b$  1290.3(6),  $c$  2241.7(9),  $\beta$  93.56(4)°,  $V$   $7885 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $d$  (ber.)  $1.382$  g cm<sup>-3</sup>, lin. Absorptionskoeff.  $\mu$   $8.5$  cm<sup>-1</sup>; 3410 signifikante Reflexe bis  $\theta_{\max} = 23^\circ$ .

Für die Strukturbestimmungen wurden die Kristalle unter Stickstoff in Lindemann-Röhrchen eingeschmolzen. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 16 bis 20 diffraktometrisch zentrierten Reflexen (Vierkreis-Diffraktometer: Syntex P2<sub>1</sub>, monochromatisierte Mo- $K_\alpha$ -Strahlung), die der Reflexintensitäten durch  $\theta/2\theta$ -Abtastung. Die Lösung der Strukturen erfolgte durch direkte Methoden. Für die abschliessenden Verfeinerungsrechnungen wurden nur die signifikanten Reflexe [ $F_o > 3\sigma(F_o)$ ] herangezogen. Die Positionen von Wasserstoffatomen wurden berechnet (C-H Länge 108 pm) und ihre Beiträge zu den  $F_c$ -Werten berücksichtigt ( $U_{H\text{-Atome}} = 0.10$ ) (Bei VIIIa wurden die H-Atomlagen nicht berücksichtigt). Die anisotropen Verfeinerungen aller Nichtwasserstoffatome bei konstanten Wasserstoffatomparametern konvergierten gegen  $R = 0.064$  (IVa), 0.059 (VIIIa), 0.052 (X) und 0.062 (XIIIb) (Einheitsgewichte). Die Rechnungen basieren auf folgenden Programmen: LSQ-Verfeinerungen, Abstände und Winkel (SHELX [5]), direkte Methoden (SHELX oder MULTAN [6]), LSQ-Ebenen (XANADU) [7], Zeichnungen (SCHAKAL [8]).

# Diskussion der Molekülstrukturen der Komplexe IVa, VIIIa, X und XIIIb

Die Atomkoordinaten von den Komplexen IVa, VIIIa, X und XIIIb finden sich in den Tabellen 2 bis 5. Die Tabellen 6 bis 9 enthalten ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Figuren 2 bis 5 zeigen SCHAKAL-Darstellungen der Moleküle mit



Angabe der Atomnumerierung. In Fig. 1 ist jeweils das zentrale Strukturelement der vier röntgenographisch untersuchten Komplexe schematisch dargestellt.

Man erkennt deutlich, dass der ehemals tetraedrische Cluster II durch das neu hinzugetretene Phosphan bzw. Phosphoran zu einer schmetterlingsartigen Anordnung zu einer schmetterlingsartigen Anordnung der Atome Fe(1), Fe(2), S, C(1) aufgespalten wird. Das S-Atom des Thioke-

(Fortsetzung s. S. 368)

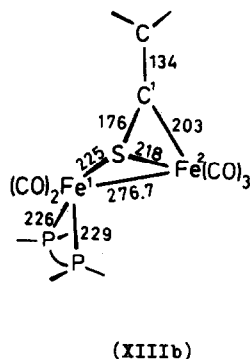
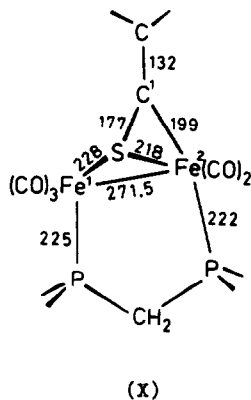
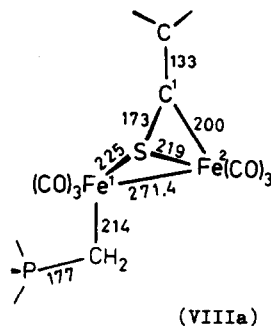
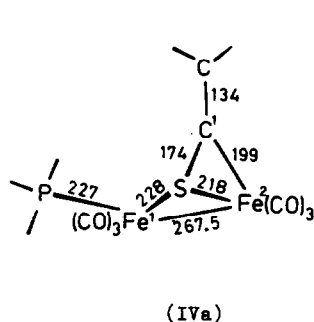


Fig. 1. Zentrales Strukturelement der Komplexe IVa, VIIIa, X und XIIIb.

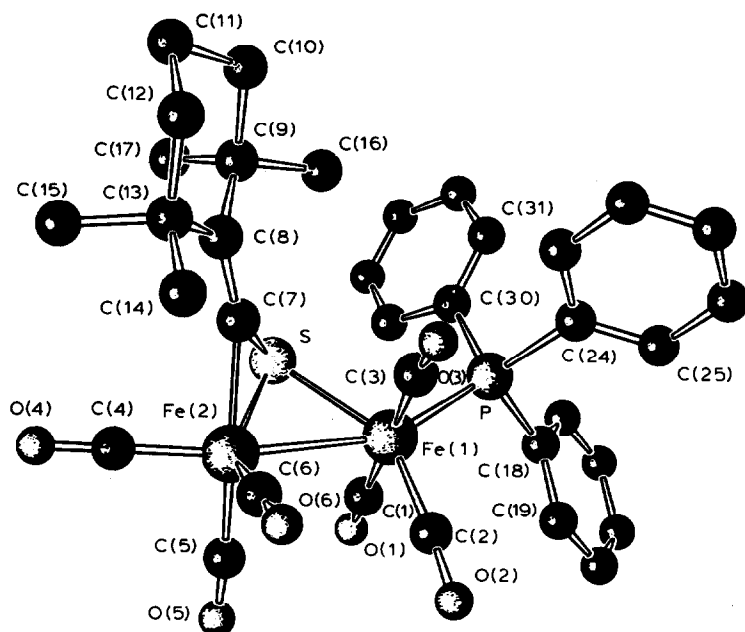


Fig. 2. SCHAKAL-Darstellung von IVa.

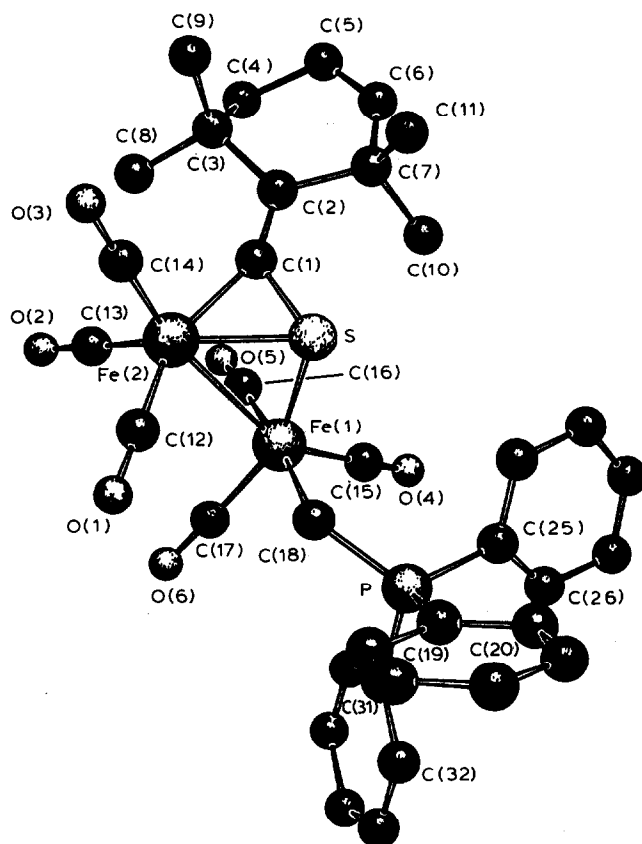


Fig. 3. SCHAKAL-Darstellung von VIIIa.

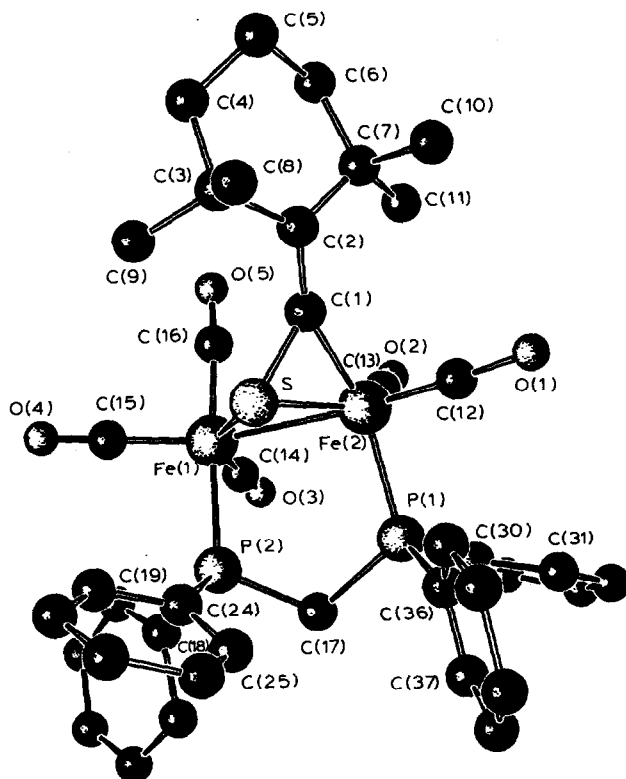


Fig. 4. SCHAKAL-Darstellung von X.

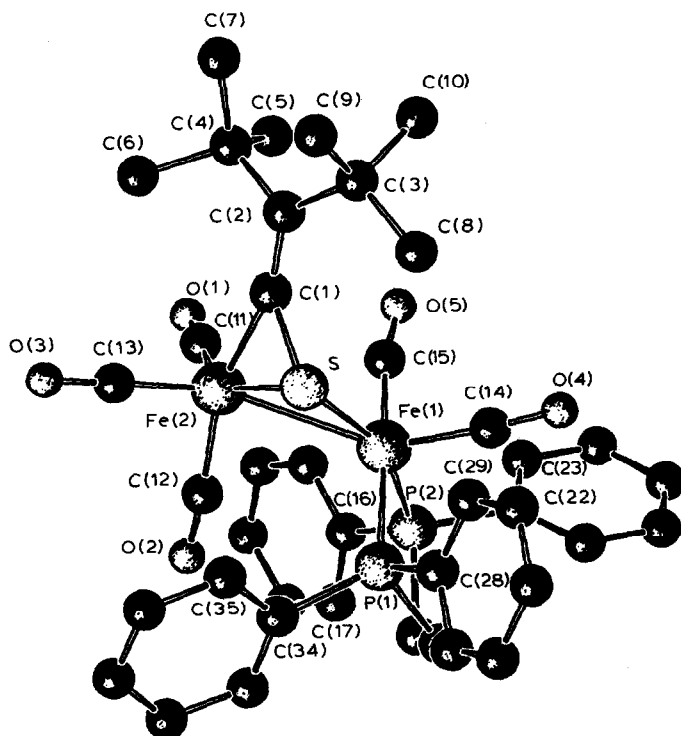


Fig. 5. SCHAKAL-Darstellung von XIIIb.

tenliganden überbrückt beide Fe-Atome, während das Thiocarbonyl-C-Atom nur von einem Eisenatom [Fe(2)] gebunden wird. Eine ähnliche S,S,C-Koordination einer C=S-Gruppierung wird bei den Thioketon- und Thioester-Komplexen XVII beobachtet [9]. Für die Fe-Fe-Bindungen findet man Längen von 267.5(1) [IVa], 271.4(1) [VIIIa], 271.5(2) [X] und 276.7(2) [XIIIa] pm. Die Dreiecksflächen Fe(1),

(Fortsetzung s. S. 373)

TABELLE 2

## ATOMKOORDINATEN VON IVa

| Atom  | x/a         | y/b         | z/c        |
|-------|-------------|-------------|------------|
| Fe(1) | 0.75212(8)  | 0.11712(10) | 0.39955(4) |
| Fe(2) | 0.52728(9)  | 0.15800(10) | 0.38850(5) |
| P     | 0.94130(16) | 0.12636(18) | 0.37944(8) |
| S     | 0.65440(16) | 0.18371(17) | 0.32769(8) |
| C(1)  | 0.7448(7)   | -0.0267(9)  | 0.3700(4)  |
| O(1)  | 0.7444(6)   | -0.1179(6)  | 0.3526(3)  |
| C(2)  | 0.7362(6)   | 0.0523(7)   | 0.4613(4)  |
| O(2)  | 0.7185(5)   | 0.0092(6)   | 0.5016(3)  |
| C(3)  | 0.7505(7)   | 0.2604(8)   | 0.4318(4)  |
| O(3)  | 0.7511(5)   | 0.3423(6)   | 0.4565(3)  |
| C(4)  | 0.3894(7)   | 0.1795(8)   | 0.3613(3)  |
| O(4)  | 0.2998(5)   | 0.1925(7)   | 0.3427(3)  |
| C(5)  | 0.5020(7)   | 0.0013(9)   | 0.3954(4)  |
| O(5)  | 0.4805(6)   | -0.0944(6)  | 0.3980(3)  |
| C(6)  | 0.5018(6)   | 0.1967(8)   | 0.4540(4)  |
| O(6)  | 0.4866(6)   | 0.2208(8)   | 0.4970(3)  |
| C(7)  | 0.5833(6)   | 0.3033(7)   | 0.3541(3)  |
| C(8)  | 0.5769(7)   | 0.4171(7)   | 0.3409(4)  |
| C(9)  | 0.6496(8)   | 0.4671(8)   | 0.2953(4)  |
| C(10) | 0.6636(9)   | 0.5986(9)   | 0.2989(5)  |
| C(11) | 0.5595(12)  | 0.6663(10)  | 0.3081(6)  |
| C(12) | 0.5099(13)  | 0.6212(9)   | 0.3608(7)  |
| C(13) | 0.4844(9)   | 0.4961(8)   | 0.3661(5)  |
| C(14) | 0.4461(13)  | 0.4602(11)  | 0.4178(5)  |
| C(15) | 0.3725(13)  | 0.4877(15)  | 0.3329(7)  |
| C(16) | 0.7736(9)   | 0.4207(10)  | 0.2965(5)  |
| C(17) | 0.5969(10)  | 0.4336(10)  | 0.2441(4)  |
| C(18) | 1.0227(6)   | -0.0089(6)  | 0.3906(3)  |
| C(19) | 0.9970(6)   | -0.0831(7)  | 0.4312(3)  |
| C(20) | 1.0615(7)   | -0.1815(8)  | 0.4419(4)  |
| C(21) | 1.1526(7)   | -0.2084(8)  | 0.4111(4)  |
| C(22) | 1.1809(6)   | -0.1361(8)  | 0.3708(3)  |
| C(23) | 1.1161(6)   | -0.0380(7)  | 0.3600(3)  |
| C(24) | 1.0288(6)   | 0.2349(7)   | 0.4156(3)  |
| C(25) | 1.1187(6)   | 0.2039(7)   | 0.4465(3)  |
| C(26) | 1.1794(7)   | 0.2895(10)  | 0.4739(4)  |
| C(27) | 1.1501(9)   | 0.4040(10)  | 0.4708(5)  |
| C(28) | 1.0615(9)   | 0.4352(9)   | 0.4387(5)  |
| C(29) | 0.9984(7)   | 0.3533(8)   | 0.4118(4)  |
| C(30) | 0.9692(6)   | 0.1587(7)   | 0.3109(3)  |
| C(31) | 1.0498(7)   | 0.2409(7)   | 0.2952(4)  |
| C(32) | 1.0719(9)   | 0.2581(9)   | 0.2432(5)  |
| C(33) | 1.0144(10)  | 0.1988(11)  | 0.2062(4)  |
| C(34) | 0.9343(9)   | 0.1184(10)  | 0.2201(4)  |
| C(35) | 0.9113(7)   | 0.0984(8)   | 0.2720(3)  |



TABELLE 3  
ATOMKOORDINATEN VON VIIIa

| Atom                                                     | $x/a$     | $y/b$       | $z/c$      |
|----------------------------------------------------------|-----------|-------------|------------|
| Fe(1)                                                    | 0.7362(1) | -0.0409(1)  | 0.4306(1)  |
| Fe(2)                                                    | 0.6744(1) | 0.0989(1)   | 0.3692(1)  |
| S                                                        | 0.7442(1) | 0.0008(2)   | 0.3443(1)  |
| P                                                        | 0.8683(1) | 0.0395(2)   | 0.4605(1)  |
| O(1)                                                     | 0.7165(2) | 0.2811(5)   | 0.4376(3)  |
| O(2)                                                     | 0.5722(2) | 0.0742(6)   | 0.4236(3)  |
| O(3)                                                     | 0.6350(2) | 0.2483(6)   | 0.2851(2)  |
| O(4)                                                     | 0.7902(2) | -0.2569(5)  | 0.4496(3)  |
| O(5)                                                     | 0.6389(2) | -0.1796(5)  | 0.4207(3)  |
| O(6)                                                     | 0.6985(3) | 0.0279(6)   | 0.5349(3)  |
| C(1)                                                     | 0.6808(2) | -0.0301(6)  | 0.3184(3)  |
| C(2)                                                     | 0.6639(3) | -0.0977(7)  | 0.2796(3)  |
| C(3)                                                     | 0.6045(3) | -0.0983(7)  | 0.2599(3)  |
| C(4)                                                     | 0.5859(4) | -0.2202(9)  | 0.2459(4)  |
| C(5)                                                     | 0.6199(5) | -0.2800(11) | 0.2063(5)  |
| C(6)                                                     | 0.6778(5) | -0.2850(17) | 0.2296(8)  |
| C(7)                                                     | 0.7038(4) | -0.1762(9)  | 0.2497(4)  |
| C(8)                                                     | 0.5668(3) | -0.0569(10) | 0.3041(4)  |
| C(9)                                                     | 0.5977(4) | -0.0162(10) | 0.2122(4)  |
| C(10)                                                    | 0.7438(5) | -0.2372(9)  | 0.2871(4)  |
| C(11)                                                    | 0.7376(5) | -0.1017(11) | 0.2124(4)  |
| C(12)                                                    | 0.7008(3) | 0.2102(7)   | 0.4113(3)  |
| C(13)                                                    | 0.6120(3) | 0.0813(7)   | 0.4025(3)  |
| C(14)                                                    | 0.6508(3) | 0.1905(8)   | 0.3176(3)  |
| C(15)                                                    | 0.7729(3) | -0.1695(7)  | 0.4422(3)  |
| C(16)                                                    | 0.6757(3) | -0.1233(7)  | 0.4219(3)  |
| C(17)                                                    | 0.7137(3) | 0.0034(7)   | 0.4947(3)  |
| C(18)                                                    | 0.8019(3) | 0.0756(6)   | 0.4391(3)  |
| C(19)                                                    | 0.9137(3) | 0.1513(7)   | 0.4425(3)  |
| C(20)                                                    | 0.9637(3) | 0.1272(8)   | 0.4215(3)  |
| C(21)                                                    | 0.9984(4) | 0.2167(10)  | 0.4085(4)  |
| C(22)                                                    | 0.9825(4) | 0.3280(11)  | 0.4174(4)  |
| C(23)                                                    | 0.9324(4) | 0.3533(9)   | 0.4388(4)  |
| C(24)                                                    | 0.8981(3) | 0.2628(7)   | 0.4511(3)  |
| C(25)                                                    | 0.8935(3) | -0.0886(7)  | 0.4323(3)  |
| C(26)                                                    | 0.9252(4) | -0.1626(8)  | 0.4616(3)  |
| C(27)                                                    | 0.9453(4) | -0.2622(9)  | 0.4393(4)  |
| C(28)                                                    | 0.9331(5) | -0.2855(10) | 0.3866(5)  |
| C(29)                                                    | 0.9007(4) | -0.2117(10) | 0.3559(4)  |
| C(30)                                                    | 0.8810(3) | -0.1110(8)  | 0.3782(3)  |
| C(31)                                                    | 0.8737(3) | 0.0270(7)   | 0.5313(3)  |
| C(32)                                                    | 0.9134(3) | 0.0883(8)   | 0.5596(3)  |
| C(33)                                                    | 0.9165(4) | 0.0806(10)  | 0.6147(4)  |
| C(34)                                                    | 0.8802(5) | 0.0094(10)  | 0.6404(4)  |
| C(35)                                                    | 0.8411(4) | -0.0510(8)  | 0.6122(4)  |
| C(36)                                                    | 0.8378(4) | -0.0438(7)  | 0.5571(3)  |
| <i>Kristall - Methylenchlorid (Besetzungsfaktor 1/2)</i> |           |             |            |
| C(37)                                                    | 0.4622(8) | 0.3953(6)   | 0.2719(11) |
| Cl(1)                                                    | 0.5000    | 0.2774(7)   | 0.2500     |
| Cl(2)                                                    | 0.5000    | 0.5132(10)  | 0.2500     |

TABELLE 4. ATOMKOORDINATEN VON X

| Atom                              | $x/a$      | $y/b$      | $z/c$      |
|-----------------------------------|------------|------------|------------|
| Fe(2)                             | 0.7215(1)  | 0.2752(1)  | 0.1252(1)  |
| Fe(1)                             | 0.4921(1)  | 0.3241(1)  | 0.0747(1)  |
| S                                 | 0.6185(2)  | 0.3572(1)  | 0.1676(1)  |
| P(1)                              | 0.6585(2)  | 0.1648(1)  | 0.1555(1)  |
| P(2)                              | 0.4058(2)  | 0.2380(1)  | 0.1276(1)  |
| O(1)                              | 0.9688(6)  | 0.2439(5)  | 0.1917(4)  |
| O(2)                              | 0.7506(6)  | 0.2372(4)  | -0.0003(3) |
| O(3)                              | 0.4509(7)  | 0.2156(4)  | -0.0281(3) |
| O(4)                              | 0.2847(6)  | 0.4280(4)  | 0.0604(3)  |
| O(5)                              | 0.6021(6)  | 0.4246(4)  | -0.0047(3) |
| C(1)                              | 0.7436(7)  | 0.3866(5)  | 0.1370(4)  |
| C(2)                              | 0.8002(8)  | 0.4519(5)  | 0.1363(4)  |
| C(3)                              | 0.7576(9)  | 0.5258(5)  | 0.1636(5)  |
| C(4)                              | 0.7939(16) | 0.5953(7)  | 0.1318(11) |
| C(5)                              | 0.9116(13) | 0.6002(7)  | 0.1153(7)  |
| C(6)                              | 0.9341(10) | 0.5306(7)  | 0.0789(6)  |
| C(7)                              | 0.9195(8)  | 0.4561(6)  | 0.1121(4)  |
| C(8)                              | 0.8075(18) | 0.5319(10) | 0.2317(7)  |
| C(9)                              | 0.6226(11) | 0.5321(7)  | 0.1508(8)  |
| C(10)                             | 1.0289(9)  | 0.4455(7)  | 0.1679(5)  |
| C(11)                             | 0.9270(9)  | 0.3936(7)  | 0.0637(5)  |
| C(12)                             | 0.8716(8)  | 0.2563(5)  | 0.1657(4)  |
| C(13)                             | 0.7396(8)  | 0.2524(5)  | 0.0494(4)  |
| C(14)                             | 0.4655(9)  | 0.2575(5)  | 0.0125(4)  |
| C(15)                             | 0.3645(7)  | 0.3871(5)  | 0.0672(4)  |
| C(16)                             | 0.5639(7)  | 0.3880(6)  | 0.0278(4)  |
| C(17)                             | 0.4927(7)  | 0.1486(5)  | 0.1363(4)  |
| C(18)                             | 0.2542(8)  | 0.2052(6)  | 0.0903(4)  |
| C(19)                             | 0.1843(9)  | 0.2358(7)  | 0.0359(5)  |
| C(20)                             | 0.0655(10) | 0.2085(7)  | 0.0119(5)  |
| C(21)                             | 0.0216(11) | 0.1501(8)  | 0.0399(6)  |
| C(22)                             | 0.0899(11) | 0.1183(9)  | 0.0920(7)  |
| C(23)                             | 0.2059(10) | 0.1448(7)  | 0.1181(5)  |
| C(24)                             | 0.3862(8)  | 0.2659(6)  | 0.2054(4)  |
| C(25)                             | 0.4371(9)  | 0.2271(6)  | 0.2592(4)  |
| C(26)                             | 0.4137(9)  | 0.2529(6)  | 0.3158(4)  |
| C(27)                             | 0.3409(10) | 0.3136(6)  | 0.3188(5)  |
| C(28)                             | 0.2913(11) | 0.3507(7)  | 0.2644(5)  |
| C(29)                             | 0.3109(11) | 0.3273(7)  | 0.2079(5)  |
| C(30)                             | 0.7128(10) | 0.0813(5)  | 0.1214(5)  |
| C(31)                             | 0.8138(11) | 0.0406(7)  | 0.1566(6)  |
| C(32)                             | 0.8562(12) | -0.0218(8) | 0.1296(8)  |
| C(33)                             | 0.8104(14) | -0.0436(7) | 0.0706(9)  |
| C(34)                             | 0.7129(14) | -0.0039(8) | 0.0361(6)  |
| C(35)                             | 0.6674(12) | 0.0576(7)  | 0.0617(6)  |
| C(36)                             | 0.6966(8)  | 0.1431(5)  | 0.2384(4)  |
| C(37)                             | 0.6585(8)  | 0.0740(6)  | 0.2599(5)  |
| C(38)                             | 0.6759(10) | 0.0586(7)  | 0.3227(6)  |
| C(39)                             | 0.7348(11) | 0.1108(9)  | 0.3656(5)  |
| C(40)                             | 0.7731(10) | 0.1791(8)  | 0.3467(5)  |
| C(41)                             | 0.7534(8)  | 0.1957(7)  | 0.2825(4)  |
| <i>Kristall - Methylenchlorid</i> |            |            |            |
| Cl(1)                             | 0.8215(4)  | 0.3955(3)  | 0.3765(3)  |
| Cl(2)                             | 0.5787(5)  | 0.4517(3)  | 0.3662(3)  |
| C                                 | 0.6686(13) | 0.3759(8)  | 0.3592(8)  |

TABELLE 5  
ATOMKOORDINATEN VON XIIIb

| Atom  | $x/a$      | $y/b$       | $z/c$      |
|-------|------------|-------------|------------|
| Fe(1) | 0.1504(1)  | 0.0005(1)   | 0.1276(1)  |
| Fe(2) | 0.0848(1)  | 0.1296(1)   | 0.1807(1)  |
| S     | 0.1620(1)  | 0.1596(2)   | 0.1669(1)  |
| P(1)  | 0.2027(1)  | -0.0594(2)  | 0.2039(1)  |
| P(2)  | 0.1221(1)  | -0.1642(2)  | 0.1204(1)  |
| C(1)  | 0.1168(3)  | 0.2366(6)   | 0.1293(4)  |
| C(2)  | 0.1179(3)  | 0.3180(6)   | 0.0924(4)  |
| C(3)  | 0.1659(4)  | 0.3522(7)   | 0.0619(4)  |
| C(4)  | 0.0675(4)  | 0.3748(7)   | 0.0754(5)  |
| C(5)  | 0.0389(4)  | 0.3129(8)   | 0.0268(5)  |
| C(6)  | 0.0362(4)  | 0.3826(8)   | 0.1306(5)  |
| C(7)  | 0.0714(5)  | 0.4874(8)   | 0.0548(6)  |
| C(8)  | 0.2101(4)  | 0.2791(9)   | 0.0735(6)  |
| C(9)  | 0.1835(4)  | 0.4605(8)   | 0.0849(5)  |
| C(10) | 0.1569(5)  | 0.3573(9)   | -0.0064(4) |
| C(11) | 0.0250(4)  | 0.1192(7)   | 0.1426(5)  |
| C(12) | 0.0791(3)  | 0.0139(8)   | 0.2269(4)  |
| C(13) | 0.0710(4)  | 0.2126(8)   | 0.2408(5)  |
| C(14) | 0.1962(3)  | -0.0106(6)  | 0.0755(4)  |
| C(15) | 0.1063(3)  | 0.0409(7)   | 0.0691(4)  |
| O(1)  | -0.0133(3) | 0.1136(6)   | 0.1196(4)  |
| O(2)  | 0.0714(3)  | -0.0562(6)  | 0.2560(3)  |
| O(3)  | 0.0613(3)  | 0.2656(7)   | 0.2799(4)  |
| O(4)  | 0.2235(2)  | -0.0157(5)  | 0.0382(3)  |
| O(5)  | 0.0831(2)  | 0.0591(5)   | 0.0263(3)  |
| C(16) | 0.0581(4)  | -0.1980(7)  | 0.1312(4)  |
| C(17) | 0.0462(4)  | -0.2916(8)  | 0.1583(5)  |
| C(18) | -0.0027(5) | -0.3155(10) | 0.1658(6)  |
| C(19) | -0.0391(4) | -0.2463(11) | 0.1468(6)  |
| C(20) | -0.0287(4) | -0.1585(9)  | 0.1178(5)  |
| C(21) | 0.0200(3)  | -0.1341(8)  | 0.1110(5)  |
| C(22) | 0.1324(3)  | -0.2258(6)  | 0.0477(4)  |
| C(23) | 0.0957(4)  | -0.2269(8)  | 0.0018(5)  |
| C(24) | 0.1038(4)  | -0.2734(9)  | -0.0530(5) |
| C(25) | 0.1479(5)  | -0.3187(8)  | -0.0616(5) |
| C(26) | 0.1836(4)  | -0.3170(9)  | -0.0181(6) |
| C(27) | 0.1768(3)  | -0.2691(8)  | 0.0375(5)  |
| C(28) | 0.2675(3)  | -0.0223(6)  | 0.2043(4)  |
| C(29) | 0.2852(3)  | 0.0568(7)   | 0.1694(4)  |
| C(30) | 0.3351(4)  | 0.0777(8)   | 0.1702(5)  |
| C(31) | 0.3678(4)  | 0.0259(9)   | 0.2072(5)  |
| C(32) | 0.3508(4)  | -0.0515(9)  | 0.2439(5)  |
| C(33) | 0.3012(4)  | -0.0749(8)  | 0.2421(4)  |
| C(34) | 0.1906(3)  | -0.0402(8)  | 0.2823(4)  |
| C(35) | 0.1949(4)  | 0.0593(9)   | 0.3047(4)  |
| C(36) | 0.1841(5)  | 0.0807(12)  | 0.3628(6)  |
| C(37) | 0.1671(5)  | 0.0063(17)  | 0.3983(6)  |
| C(38) | 0.1638(4)  | -0.0942(13) | 0.3775(6)  |
| C(39) | 0.1753(4)  | -0.1173(10) | 0.3193(5)  |
| C(40) | 0.2066(4)  | -0.2014(6)  | 0.1932(5)  |
| C(41) | 0.1563(3)  | -0.2459(7)  | 0.1770(4)  |

TABELLE 6

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON IVa

| Atome         |           | Atome           |           |
|---------------|-----------|-----------------|-----------|
| Fe(1)–Fe(2)   | 267.5(1)  | Fe(1)–S         | 227.9(2)  |
| Fe(2)–S       | 218.2(2)  | Fe(2)–C(7)      | 198.6(8)  |
| Fe(1)–P       | 227.1(2)  | Fe(1)–C(1)      | 180.4(10) |
| Fe(1)–C(2)    | 175.3(9)  | Fe(1)–C(3)      | 182.6(9)  |
| Fe(2)–C(4)    | 176.1(9)  | Fe(2)–C(5)      | 181.6(10) |
| Fe(2)–C(6)    | 176.1(10) | S–C(7)          | 173.5(8)  |
| C(7)–C(8)     | 134.0(12) |                 |           |
| Fe(2)–Fe(1)–P | 157.0(1)  | S–Fe(1)–P       | 106.2(1)  |
| Fe(2)–Fe(1)–S | 51.5(1)   | Fe(1)–Fe(2)–S   | 54.8(1)   |
| Fe(1)–S–Fe(2) | 73.7(1)   | S–Fe(2)–C(7)    | 48.9(2)   |
| Fe(2)–S–C(7)  | 59.7(3)   | Fe(2)–C(7)–S    | 71.4(3)   |
| Fe(1)–S–C(7)  | 100.6(3)  | Fe(2)–C(7)–C(8) | 153.9(6)  |
| S–C(7)–C(8)   | 133.3(7)  |                 |           |

TABELLE 7

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON VIIIa

| Atome             |          | Atome         |           |
|-------------------|----------|---------------|-----------|
| Fe(1)–Fe(2)       | 271.4(1) | Fe(1)–S       | 224.8(2)  |
| Fe(2)–S           | 218.5(2) | Fe(2)–C(1)    | 199.7(7)  |
| Fe(1)–C(18)       | 213.7(7) | P–C(18)       | 177.3(7)  |
| Fe(1)–C(15)       | 178.6(8) | Fe(1)–C(16)   | 179.7(8)  |
| Fe(1)–C(17)       | 180.3(9) | Fe(2)–C(12)   | 180.2(8)  |
| Fe(2)–C(13)       | 178.8(8) | Fe(2)–C(14)   | 178.0(9)  |
| S–C(1)            | 172.9(6) | C(1)–C(2)     | 132.5(10) |
| Fe(2)–Fe(1)–C(18) | 95.1(2)  | S–Fe(1)–C(18) | 82.8(2)   |
| Fe(1)–C(18)–P     | 125.3(4) | Fe(2)–Fe(1)–S | 51.2(1)   |
| Fe(1)–Fe(2)–S     | 53.3(1)  | Fe(1)–S–Fe(2) | 75.5(1)   |
| S–Fe(2)–C(1)      | 48.6(2)  | Fe(2)–S–C(1)  | 60.0(2)   |
| Fe(2)–C(1)–S      | 71.4(3)  | Fe(1)–S–C(1)  | 102.9(2)  |
| Fe(2)–C(1)–C(2)   | 154.9(5) | S–C(1)–C(2)   | 132.6(5)  |

TABELLE 8

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON X

| Atome            |           | Atome            |           |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| Fe(1)–Fe(2)      | 271.5(2)  | Fe(1)–S          | 228.2(2)  |
| Fe(2)–S          | 218.2(3)  | Fe(2)–C(1)       | 198.7(10) |
| Fe(2)–P(1)       | 222.0(3)  | Fe(1)–P(2)       | 225.4(3)  |
| P(1)–C(17)       | 184.3(8)  | P(2)–C(17)       | 184.1(9)  |
| Fe(1)–C(14)      | 177.0(9)  | Fe(1)–C(15)      | 179.5(9)  |
| Fe(1)–C(16)      | 182.8(10) | Fe(2)–C(12)      | 175.8(9)  |
| Fe(2)–C(13)      | 176.1(9)  | S–C(1)           | 176.6(10) |
| C(1)–C(2)        | 131.6(13) |                  |           |
| Fe(2)–Fe(1)–P(2) | 93.3(1)   | Fe(1)–Fe(2)–P(1) | 93.5(1)   |
| Fe(2)–P(1)–C(17) | 116.2(3)  | Fe(1)–P(2)–C(17) | 110.4(3)  |
| P(1)–C(17)–P(2)  | 112.3(5)  | S–Fe(1)–P(2)     | 88.3(1)   |
| S–Fe(2)–P(1)     | 102.6(1)  | Fe(2)–Fe(1)–S    | 50.9(1)   |
| Fe(1)–Fe(2)–S    | 54.2(1)   | Fe(1)–S–Fe(2)    | 74.9(1)   |
| S–Fe(2)–C(1)     | 49.9(3)   | Fe(2)–S–C(1)     | 59.3(3)   |
| Fe(2)–C(1)–S     | 70.8(3)   | Fe(1)–S–C(1)     | 97.5(3)   |
| Fe(2)–C(1)–C(2)  | 155.2(8)  | S–C(1)–C(2)      | 133.6(8)  |

TABELLE 9

AUSGEWÄHLTE BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND -WINKEL (°) VON XIIIb

| Atome            |           | Atome            |           |
|------------------|-----------|------------------|-----------|
| Fe(1)–Fe(2)      | 276.7(2)  | Fe(1)–S          | 224.8(2)  |
| Fe(2)–S          | 218.4(2)  | Fe(2)–C(1)       | 202.9(8)  |
| Fe(1)–P(1)       | 229.4(2)  | Fe(1)–P(2)       | 226.3(2)  |
| Fe(1)–C(14)      | 176.9(9)  | Fe(1)–C(15)      | 180.1(9)  |
| Fe(2)–C(11)      | 180.0(10) | Fe(2)–C(12)      | 182.9(10) |
| Fe(2)–C(13)      | 178.1(12) | S–C(1)           | 175.8(8)  |
| C(1)–C(2)        | 133.9(11) |                  |           |
| Fe(2)–Fe(1)–P(1) | 105.8(1)  | Fe(2)–Fe(1)–P(2) | 111.7(1)  |
| P(1)–Fe(1)–P(2)  | 86.0(1)   | S–Fe(1)–P(1)     | 87.1(1)   |
| S–Fe(1)–P(2)     | 157.6(1)  | Fe(2)–Fe(1)–S    | 50.3(1)   |
| Fe(1)–Fe(2)–S    | 52.4(1)   | Fe(1)–S–Fe(2)    | 77.3(1)   |
| S–Fe(2)–C(1)     | 49.2(2)   | Fe(2)–S–C(1)     | 60.8(3)   |
| Fe(2)–C(1)–S     | 70.0(3)   | Fe(1)–S–C(1)     | 104.5(3)  |
| Fe(2)–C(1)–C(2)  | 155.6(6)  | S–C(1)–C(2)      | 134.2(6)  |

Fe(2), S und Fe(2), S, C(1) sind um einen Winkel von ca.  $113^\circ$  gegeneinander geneigt. Die nichtbindenden Abstände C(1)  $\cdots$  Fe(1) liegen zwischen 306.3(10) [X] und 318.2(8) [XIIIb] pm. Die Differenz zwischen Fe(1)–S- und Fe(2)–S-Bindungslänge beträgt 6 bis 10 pm.

In allen vier Komplexen wird durch die  $\eta^2$ -Koordination der CS-Gruppe das ursprünglich lineare Thioketensystem des Liganden abgewinkelt (133.3(7) [IVa], 132.6(5) [VIIIa], 133.6(8) [X], 134.2(6) $^\circ$  [XIIIb]). Eine ähnliche Abknickung des Heteroallensystems wird stets in  $\eta^2$ (CS)-koordinierten Thioketenkomplexen beobachtet [3] und ist z.B. auch für  $\eta^2$ -CS<sub>2</sub>-Komplexe charakteristisch [2]. Verbunden mit der  $\eta^2$ -Koordination ist ferner eine starke Aufweitung der CS-Abstände (von 156.6(3) pm im freien Thioketen [10] auf 173.5(8) [IVa], 172.9(6) [VIIa], 176.6(10) [X] bzw. 175.8(8) [XIIIb] pm) sowie eine geringfügige Verlängerung der C=C-Doppelbindung (128.7(3) pm im freien Thioketen [10], 133(1) pm in den Komplexen). Die gleichen Effekte beobachtet man für den  $\eta^2$ -koordinierten CS<sub>2</sub>-Liganden.

Beide Eisenatome sind in den Komplexen verzerrt oktaedrisch koordiniert. In IVa steht der PPh<sub>3</sub>-Ligand in *trans*-Stellung zur Fe–Fe-Bindung. Dagegen nehmen in X und XIIIb die P-Atome mehr eine *cis*-Position zur Fe–Fe-Gruppe ein. Das gleiche gilt für den Phosphoran-Liganden des Komplexes VIIIa.

### Experimenteller Teil

Die Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Verfahren synthetisiert: Thioketene [11], Komplexe II [12], Komplexe IVa, Va, VIa, VIIa [4].

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff und in N<sub>2</sub>-gesättigten, getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. IR: Perkin–Elmer 325. NMR: Bruker WH 90 und WP 80. Röntgen: Syntex P2<sub>1</sub>.

#### (a) (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>S)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>7</sub> (IIIa)

Eine Lösung von 1.50 g (3.25 mmol) (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>S)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> (IIa) in 100 ml n-Pentan wird in einem 200 ml-Laborautoklaven 24 h unter CO-Atmosphäre (P(CO) 75 bar)

gerührt. Anschliessend wird filtriert und darauf das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum abgedampft. Letzte Lösungsmittelreste entfernt man durch 10-minütiges Anlegen von Hochvakuum. Ausbeute: 1.53 g (96%).

Eigenschaften: Blutrotes Öl, sehr leicht löslich in Pentan. Die Verbindung kristallisiert aus Methanol bei  $-40^{\circ}\text{C}$  in Form dunkelroter Kristalle, die jedoch bereits unterhalb Raumtemperatur schmelzen. Die Substanz ist bei  $-40^{\circ}\text{C}$  längere Zeit haltbar, darüber erfolgt allmähliche CO-Abspaltung.  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Fe}_2\text{O}_7\text{S}$  (490.1). Auf eine Elementaranalyse wurde wegen der öligen Konsistenz und der Instabilität der Substanz verzichtet.

(b)  $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{EPh}_3$  ( $\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) (IVa, IVg, IVh)

Eine Lösung von 1.50 g (3.25 mmol)  $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (IIa) in 40 ml Hexan wird mit 0.85 g  $\text{PPh}_3$  bzw. 1.00 g  $\text{AsPh}_3$  bzw. 1.15 g  $\text{SbPh}_3$  (jeweils 3.25 mmol) versetzt. Es wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend 3 d bei  $-40^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Das auskristallisierte Produkt wird jeweils abgesaugt und mit 20 ml eiskaltem Pentan gewaschen.

Rot-violette Kristallpulver, leicht löslich in Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , schwerer löslich in Hexan.

IVa: Ausbeute 2.00 g (85%), F.p.  $135\text{--}138^{\circ}\text{C}$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 58.63; H, 4.62; P, 4.16; Fe, 15.57.  $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}$  (724.4) ber.: C, 58.03; H, 4.59; P, 4.28; Fe, 15.42%.

IVg: Ausbeute: 1.23 g (49%), F.p.  $100\text{--}105^{\circ}\text{C}$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 55.23; H, 4.55; As, 9.71; Fe, 14.76.  $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{AsFe}_2\text{O}_6\text{S}$  (768.3) ber.: C, 54.71; H, 4.33; As, 9.75; Fe, 14.54%.

IVh: Ausbeute: 1.61 g (61%), F.p.  $117\text{--}119^{\circ}\text{C}$ . Elementaranalyse: Gef. C, 52.23; H, 4.09; Fe, 13.86.  $\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{SSb}$  (851.1) ber.: C, 51.57; H, 4.08; Fe, 13.70%.

(c)  $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{PPh}_3$  (IVb)

Die Darstellung geschieht analog (b) aus 1.46 g (3.25 mmol)  $(\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (IIb) und 0.85 g (3.25 mmol)  $\text{PPh}_3$ . Gleiche Eigenschaften wie IVa. Ausbeute: 1.92 g (83%), F.p.  $130^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 57.15; H, 4.82.  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}$  (712.4) ber.: C, 57.33; H, 4.67%.

(d)  $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{PMe}_3$  (IVc),  $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{PEt}_3$  (IVd),  $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{AsMe}_3$  (IVe)

Zu einer Lösung von 1.50 g (3.25 mmol)  $(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{S})\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (IIa) in 40 ml Hexan wird unter Rühren sehr langsam tropfenweise  $\text{PMe}_3$  bzw.  $\text{PEt}_3$  bzw.  $\text{AsMe}_3$  gegeben, bis dünnschichtchromatographisch (n-Hexan/Kieselgel) keine Ausgangssubstanz IIa mehr nachzuweisen ist. Es wird i. Vak. auf 10 ml Volumen eingengt, und die Substanz über Nacht bei  $-78^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert.

IVc: Ausbeute: 1.26 g (72%), rot-braunes Kristallpulver, F.p.  $78\text{--}81^{\circ}\text{C}$ . Elementaranalyse: Gef.: C, 44.46; H, 5.02; Fe, 20.87.  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}$  (538.2) ber.: C, 44.64; H, 5.06; Fe, 20.75%.

IVd: Ausbeute: 1.41 g (75%), schwarze Kristalle, F.p.  $86\text{--}90^{\circ}\text{C}$ . Elementaranalyse: Gef. C, 47.54; H, 5.87; P, 5.30; Fe, 19.40.  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PS}$  (580.2) ber.: C, 47.61; H, 5.73; P, 5.34; Fe, 19.25%.

IVe: Ausbeute: 1.46 g (77%), schwarze Kristalle, F.p.  $90\text{--}93^{\circ}\text{C}$ . Elementarana-

lyse: Gef.: C, 41.20; H, 4.68; Fe, 19.43.  $C_{20}H_{27}AsFe_2O_6S$  (582.1) ber.: C, 41.27; H, 4.68; Fe, 19.19%.

(e)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6P(OMe)_3$  (IVf)

Eine Mischung aus 1.50 g (3.25 mmol)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$  (IIa) und 0.44 g (3.55 mmol)  $P(OMe)_3$  in 30 ml Hexan wird 1 d lang bei 22°C gerührt. Man engt i. Vak. auf 15 ml ein und lässt bei -40°C auskristallisieren.

Ausbeute: 1.61 g (85%), schwarze Kristalle, F.p. 73–76°C. Elementaranalyse: Gef. C, 41.08; H, 4.72; P, 5.17; Fe, 19.31.  $C_{20}H_{27}Fe_2O_9PS$  (586.2) ber.: C 40.98; H, 4.64; P, 5.28; Fe, 19.06%.

(f)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6(H_2C=PPh_3)$  (VIIIa)

2.10 g (4.54 mmol)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$  (IIa) werden in 150 ml Benzol gelöst und unter Rühren portionsweise mit insgesamt 2.60 g (9.41 mmol)  $CH_2PPh_3$  versetzt. Danach engt man den Ansatz i. Vak. auf 25 ml ein und arbeitet säulenchromatographisch auf (Laufmittel: Petrolether/ $CH_2Cl_2$ ). Das durch Eindampfen der Hauptfraktion gewonnene Produkt wird aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert. Die Substanz kristallisiert mit 1/2 mol  $CH_2Cl_2$ .

Ausbeute: 1.26 g (36%), violette Kristalle, F.p. 120–126°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 56.33; H, 4.71; P, 4.08; Fe, 14.95.  $C_{36}H_{35}Fe_2O_6PS \cdot 1/2 CH_2Cl_2$  (780.9) ber.: C, 56.14; H, 4.65; P, 3.97; Fe, 14.30%.

(g)  $(C_{10}H_{18}S)Fe_2(CO)_6(H_2C=PPh_3)$  (VIIIb)

Die Verbindung wird analog VIIIa aus 2.00 g (4.44 mmol)  $(C_{10}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$  (IIb) und 2.60 g (9.41 mmol)  $CH_2PPh_3$  dargestellt. Die Substanz kristallisiert ohne  $CH_2Cl_2$ .

Ausbeute: 0.95 g (29%), violette Kristalle, F.p. 125–130°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 58.46; H, 5.20; P, 4.28; Fe, 15.63.  $C_{35}H_{35}Fe_2O_6PS$  (726.4) ber.: C, 57.87; H, 4.86; P, 4.26; Fe, 15.38%.

(h)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_5(\mu-DPPM)$  (X)

1.50 g (3.25 mmol)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$  (IIa) und 1.30 g (3.38 mmol) DPPM werden in 300 ml Toluol unter CO-Atmosphäre (Normaldruck) 7 d bei 40°C gerührt. Danach wird der Ansatz i. Vak. auf 20 ml eingengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet. (Laufmittel: Hexan/ $CH_2Cl_2$ ). Man engt die Hauptfraktion i. Vak. auf 15 ml ein, versetzt mit 15 ml Hexan und lässt 2 d bei -40°C stehen, wobei die Substanz auskristallisiert. Die Verbindung kristallisiert mit 1 mol  $CH_2Cl_2$ .

Ausbeute: 2.12 g (72%), braunviolette Kristalle, F.p. 138–140°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 56.04; H, 4.72; Fe, 12.44.  $C_{41}H_{40}Fe_2O_5P_2S \cdot CH_2Cl_2$  (903.4) ber.: C, 55.84; H, 4.69; Fe, 12.36%.

(i)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_4(\mu-DPPM)$  (XI)

Eine Lösung von 1.50 g (3.25 mmol)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$  (IIa) und 1.30 g (3.38 mmol) DPPM in 250 ml Benzol wird 8 h unter Rückfluss gekocht, wobei man gelegentlich  $N_2$  durch die Mischung leitet. Anschliessend wird i. Vak. auf 20 ml eingengt und säulenchromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel: Petrolether/Toluol). Die Hauptfraktion wird i. Vak. eingedampft, das Produkt aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.85 g (72%), braun-violette Kristalle, F.p. 193–196°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 60.96; H, 5.15; Fe, 14.61.  $C_{40}H_{40}Fe_2O_4P_2S$  (790.5) ber.: C, 60.78; H, 5.10; Fe, 14.13%.

(j)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_5(DPPE)$  (XIIIa)

1.50 g (3.25 mmol)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$  (IIa) und 1.30 g (3.26 mmol) DPPE werden in 500 ml Toluol gelöst und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die Mischung i. Vak. auf 30 ml eingengt und das Produkt säulenchromatographisch abgetrennt (Laufmittel: Hexan/Toluol). Die Hauptfraktion wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.75 g (65%), violette Nadeln, F.p. 135–137°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 60.58; H, 5.19; Fe, 13.35.  $C_{42}H_{42}Fe_2O_5P_2S$  (832.5) ber.: C, 60.60; H, 5.09; Fe, 13.42%.

(k)  $(C_{10}H_{18}S)Fe_2(CO)_5(DPPE)$  (XIIIb)

Die Verbindung wird analog XIIIa aus 1.50 g (3.33 mmol)  $(C_{10}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$  (IIb) und 1.35 g (3.39 mmol) DPPE dargestellt. Die Reaktion beansprucht mehr Zeit (14 d).

Ausbeute: 1.60 g (59%), violette Kristalle, F.p. 110–115°C (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 59.13; H, 5.03, P, 7.05; Fe, 13.46.  $C_{41}H_{42}Fe_2O_5P_2S$  (820.5) ber.: C, 60.00, H, 5.16; P, 7.55; Fe, 13.61%.

(l)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_4(DPPE)$  (XIVa)

Kleine Mengen der instabilen Substanz XIVa können nach folgender Methode dargestellt werden: Eine Lösung von 100 mg  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_5(DPPE)$  (XIIIa) in 10 ml  $CH_2Cl_2$  wird in einem Schlenkrohr unter Durchleiten von  $N_2$  1 h mit einer 125W-Hg-Hochdrucklampe (Tauchlampe) bestrahlt. Schlenkrohr und Lampe hängen dabei dicht nebeneinander in einem Eiswasserbad und sind gemeinsam mit Alu-Folie umwickelt (Bündelung der Strahlung). Anschliessend wird die Lösung schnell filtriert und i. Vak. eingedampft. Das rote Produkt ist bei Trockeneis-Temperatur längere Zeit haltbar. Bei Raumtemperatur erfolgt in wenigen Stunden die Isomerisierung zu XVa. Die Umwandlung wird durch Kieselgel katalysiert, so dass eine chromatographische Reinigung nicht möglich ist.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.47, 0.89, 2.16(2) (4 $CH_3$ ). Die übrigen Signale sind durch die Resonanzen von XIIIa und XVa verdeckt.

(m)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_4(\mu-DPPE)$  (XVa)

1.50 g (3.25 mmol)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_6$  (IIa) und 1.30 g (3.26 mmol) DPPE werden in 500 ml Toluol gelöst, 8 d bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend 1/2 h unter Rückfluss gekocht. Man engt i. Vak. auf 50 ml ein und trennt das Hauptprodukt säulenchromatographisch ab (Laufmittel: Hexan/Toluol). Das Eluat wird i. Vak. eingedampft, das Produkt aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.42 g (54%), dunkelgrünes Kristallpulver, F.p. 208–210°C. Elementaranalyse: Gef.: C, 61.34; H, 5.27; Fe, 13.76.  $C_{41}H_{42}Fe_2O_4P_2S$  (804.5) ber.: C, 61.21; H, 5.26; Fe, 13.88%.

(n)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_5(\mu-DPPE)$  (XVIa)

Eine Suspension/Lösung von 1.00 g (1.24 mmol)  $(C_{11}H_{18}S)Fe_2(CO)_4(\mu-DPPE)$  (XVa) in 80 ml Benzol wird in einem 200 ml-Laborautoklaven 24 h unter  $CO$ -



Atmosphäre ( $P(\text{CO})$  75 bar) gerührt. Die orangefarbene Lösung wird filtriert und i. Vak. bei Raumtemperatur eingedampft. Das Produkt wird bei  $-40^{\circ}\text{C}$  aus Toluol/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.96 g (93%), orange-braunes Kristallpulver. In Lösung erfolgt allmählich Umsetzung zu XVa und XIIIa. F.p.  $125-135^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Elementaranalyse: Gef.: C, 59.87; H, 5.03; P, 6.89; Fe, 13.07.  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{S}$  (832.5) ber.: C, 60.60; H, 5.09, P, 7.44, Fe, 13.42%.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Personal- und Sachmittel.

## Literatur

- 1 H. Umland und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) C39.
- 2 I.S. Butler und A.E. Fenster, *J. Organomet. Chem.*, 66 (1974) 161; P.V. Yaneff, *Coord. Chem. Rev.*, 23 (1977) 183; H. Werner, *Coord. Chem. Rev.*, 43 (1982) 165.
- 3 D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 153; idem, *ibid.*, 115 (1982) 1332; D. Wormsbächer, R. Drews, F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 270 (1984) 93; R. Drews, D. Wormsbächer und U. Behrens, *J. Organomet. Chem.*, 272 (1984) C40.
- 4 H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer und U. Behrens, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 148; *Angew. Chem. Suppl.*, (1983) 156.
- 5 G. Sheldrick, *SHELX: Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1975.
- 6 P. Main, *MULTAN 80*, Dep. of Physics, University of York, York, England.
- 7 P. Roberts und G. Sheldrick, *XANADU: Programs for Crystallographic Calculations*, Cambridge 1975.
- 8 E. Keller, *SCHAKAL*, ein Programm für die graphische Darstellung von Molekülmodellen, Universität Freiburg, 1981.
- 9 H. Alper, N.D. Silavwe, G. Birnbaum und F.R. Ahmed, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 6582; H. Alper, F.W.B. Einstein, R. Nagai, J.-F. Petrignani und A.C. Willis, *Organometallics*, 2 (1983) 1291.
- 10 E. Schaumann, S. Harto und G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2698.
- 11 E.U. Elam, F.H. Rash, J.T. Dougherty, V.W. Goodlett und K.C. Brannock, *J. Org. Chem.*, 33 (1968) 2738; E. Schumann, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2755.
- 12 U. Behrens und F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.*, 118 (1976) C41; D. Wormsbächer, F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 153.