

LIGANDENEIGENSCHAFTEN VON $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ (R = ALKYL, ARYL; E = P, As)

ANDREAS WINTER, IBRAHIM JIBRIL und GOTTFRIED HUTTNER*

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, Postfach 5560, D-7750 Konstanz (B.R.D.)

(Eingegangen den 30. November 1982)

Summary

The clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ (E = P, As; R = Alkyl, Aryl) react with $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{THF}$ (M = Cr, W) to give the violet crystalline adducts $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SM}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-ER})$. Spectroscopic data and X-ray structure analyses show that adduct formation occurs via the triply bridging sulfur (S–Cr 242.8(5), S–W 254.7(6) pm).

Zusammenfassung

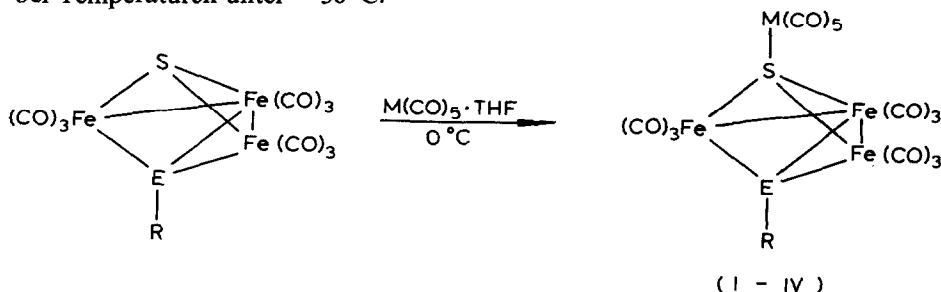
Die Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ (E = P, As; R = Alkyl, Aryl) reagieren mit $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{THF}$ (M = Cr, W) zu violett gefärbten kristallinen Addukten $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SM}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-ER})$. Spektroskopische Daten und Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass die Adduktbildung über den dreifach verbrückenden Schwefel erfolgt (S–Cr 242.8(5), S–W 254.7(6) pm).

Einleitung

Durch die Umsetzung von $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S-t-C}_4\text{H}_9)]^-$ mit RECl_2 (E = P, As) sind die durch zwei verschiedene μ_3 -Brückenliganden verknüpften Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ leicht zugänglich [1]. Für die Identifizierung der $\mu_3\text{-S}$ -Gruppe in diesen Komplexen haben wir mitunter ihre Farbreaktion mit $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ benutzt, bei der aus den orangeroten Edukten die violett gefärbten Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SCr}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-ER})$ (E = P, As) entstehen. Da sich diese Produkte als Ausgangsstoffe für die Synthese heterometallischer Cluster anbieten und da ihre eingehende Untersuchung Aussagen darüber erwarten lässt, wie die Eigenschaften des als Ligand wirkenden Clusters $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ durch die zusätzliche Komplexierung des μ_3 -Schwefels an ein $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragment (M = Cr, W) beeinflusst werden, haben wir einige Komplexe dieser Art isoliert, über deren Darstellung und Eigenschaften wir hier berichten.

Präparative, spektroskopische und strukturanalytische Ergebnisse

$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$) [1] reagiert mit $(\text{CO})_5\text{M} \cdot \text{THF}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) zu $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SM}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-ER})$ I–IV. Die violett gefärbten Addukte lassen sich allerdings erst nach abkondensieren von THF erhalten, da Tetrahydrofuran die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Einheit als $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{THF}$ aus den Addukten verdrängt. Die Reinigung der Addukte, deren Bildung an der intensiven Violett-färbung der Festkörper sowie ihrer Lösungen in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln zu erkennen ist, erfolgt durch Chromatographie und Kristallisation bei Temperaturen unter -30°C .



M	E	R	
Cr	P	C_6H_5	Ia
		$t\text{-C}_4\text{H}_9$	Ib
		CH_3	Ic
Cr	As	C_6H_5	II
W	P	C_6H_5	IIIa
		$t\text{-C}_4\text{H}_9$	IIIb
		CH_3	IIIc
		C_6H_{11}	IIId
W	As	C_6H_5	IVa
		$t\text{-C}_4\text{H}_9$	IVb
		C_6H_{11}	IVc

In kristalliner Form sind die Komplexe I–IV auch bei Raumtemperatur beständig. Sie zersetzen sich thermisch erst ab etwa 90°C (vgl. Tab. 6), wobei IR-spektroskopisch als Zersetzungsprodukte die Eduktcluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ [1] neben $\text{M}(\text{CO})_6$ nachgewiesen werden können.

Die IR-Spektren der Verbindungen I–IV lassen erkennen, dass weder Geometrie noch Elektronendichte am $\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Fragment durch die zusätzliche Koordination des Schwefels stark beeinflusst werden (Tab. 1). Absorptionen um 2090, 2060, 2040, 2020 und 2010 cm^{-1} entsprechen in ihrer Struktur jeweils den Banden der Eduktcluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$. In ihrer Lage sind sie geringfügig ($5\text{--}10\text{ cm}^{-1}$) gegenüber entsprechenden Banden der $\text{M}(\text{CO})_5$ -freien Edukte [1] kurzweilig verschoben, was mit dem erwarteten Abzug von Elektronendichte durch die Komplexbildung im Einklang steht. Von den für die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmente erwarteten Banden wird die kurzweilige A_1 -Schwingung um 2060 cm^{-1} in einigen der Addukte von einer Schwingung des Clusters im selben Wellenlängenbereich überdeckt; meist ist sie jedoch wenigstens als Schulter erkennbar. Die langwelligen A_1 - und E-Absorptionen der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Liganden treten, vom Rest des Spektrums deutlich abge-

TABELLE 1

SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SM}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-ER})$ I–IV (M = Cr, W; E = P, As)

Verbindung	IR($\nu(\text{CO})$ -Strettschwingungen) ^{a,d}	¹ H-FT-NMR (ppm)	³¹ P-FT-NMR (ppm)
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SCr}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)$ (Ia)	2094w, 2061vs, 2058m, 2042s, 2021w, 2005w, 1954s, 1948s	7.53(M, 5H) ^b	362.4
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SCr}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-P-t-C}_4\text{H}_9)$ (Ib)	2092w, 2059vs, 2040s, 2018m, 2008m, 1954s, 1948sh	1.08 (D, 9H, J(PH) 18 Hz) ^c	439.4
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SCr}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-PCH}_3)$ (Ic)	2095w, 2062vs, 2058m, 2043s, 2022w, 2008w, 1954s, 1949s	1.53 (D, 3H, J(PH) 13 Hz) ^c	365.8
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SCr}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-AsC}_6\text{H}_5)$ (II)	2094w, 2060vs, 2058m, 2042s, 2023w, 2010w, 1955s, 1948s	7.54 (M, 5H) ^b	–
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SW}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)$ (IIIa)	2095w, 2062vs, 2042s, 2022w, 2010w, 1950s, 1942m	7.57 (M, 5H) ^b	366.1
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SW}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-P-t-C}_4\text{H}_9)$ (IIIb)	2094w, 2063m, 2059vs, 2040s, 2018w, 2005w, 1951s, 1948s, 1942m	1.06 (D, 9H, J(PH) 18 Hz) ^c	442.8
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SW}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-PCH}_3)$ (IIIc)	2096w, 2063vs, 2043s, 2023w, 2006w, 1950s, 1942m	1.50 (D, 3H, J(PH) 13 Hz) ^c	369.7
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SW}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_{11})$ (IIId)	2094w, 2062sh, 2060vs, 2041s, 2020w, 2007w, 1951s, 1949s, 1942m	0.4–2.9 (M, 11H) ^c	408.9
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SW}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-AsC}_6\text{H}_5)$ (IVa)	2094w, 2062sh, 2060vs, 2041s, 2018w, 2008w, 1949s, 1941m	7.52 (M, 5H) ^b	–
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SW}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-As-t-C}_4\text{H}_9)$ (IVb)	2092w, 2062m, 2056vs, 2038s, 2012w, 2004w, 1949s, 1939m	1.08 (S, 9H) ^c	–
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SW}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-AsC}_6\text{H}_{11})$ (IVc)	2092w, 2062m, 2057vs, 2039s, 2015w, 2006w, 1950s, 1948s, 1940m	0.8–3.0 (M, 11H) ^c	–

^a In n-Pentan. ^b In CCl_4 . ^c In Benzol-*d*₆. ^d vs = sehr stark, m = mittel, w-schwach, sh = Schulter.

TABELLE 2

MASSENSPEKTREN DER VERBINDUNGEN $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SM}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-ER})$ I–IV ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$; $\text{E} = \text{P}, \text{As}$) m/e (rel. Intensität in %) ^a

Ion	Ia	Ib	Ic	II	IIIa
M^+	752(2)	732(3)	690(3)	796(3)	
$\text{M}^+ - 4\text{CO}$	640(2)	620(–)	578(–)	684(–)	
$\text{M}^+ - 5\text{CO}$	612(–)	592(2)	550(2)	656(2)	
$\text{M}^+ - 6\text{CO}$	584(3)	564(3)	522(5)	628(4)	
$\text{M}^+ - 7\text{CO}$	556(6)	536(6)	494(7)	600(7)	
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})(\text{ER})^+$	560(2)	540(1)	498(4)	604(3)	560(1)
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})(\text{ER})^+ - \text{CO}$	532(36)	512(31)	470(58)	576(41)	532(22)
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})(\text{ER})^+ - 2\text{CO}$	504(3)	484(19)	442(33)	548(28)	504(2)
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})(\text{ER})^+ - 3\text{CO}$	476(12)	456(18)	414(16)	520(20)	476(10)
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})(\text{ER})^+ - 4\text{CO}$	448(18)	428(19)	386(22)	492(19)	448(15)
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})(\text{ER})^+ - 5\text{CO}$	420(20)	400(35)	358(65)	464(48)	420(16)
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})(\text{ER})^+ - 6\text{CO}$	392(47)	372(48)	330(78)	436(6)	392(39)
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})(\text{ER})^+ - 7\text{CO}$	364(35)	344(26)	302(27)	408(28)	364(28)
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})(\text{ER})^+ - 8\text{CO}$	336(28)	316(17)	274(34)	380(23)	336(21)
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S})(\text{ER})^+ - 9\text{CO}$	308(100)	288(42)	246(100)	352(100)	308(74)
Fe_3SE^+	231(30)	231(100)	231(75)	275(81)	231(11)
Fe_2SE^+	175(8)	175(23)	175(25)	219(20)	175(11)
Fe_2S^+	144(10)	144(8)	144(29)	144(18)	144(3)

^a Neben den in der Tabelle aufgeführten Fragmentionen treten für alle Verbindungen I–IV im niedrigeren Massenbereich die Ionen $\text{M}(\text{CO})_6^+$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) sowie die durch sukzessive Abspaltung von bis zu 6 CO-Gruppen entstehenden Fragmente auf. Das Signal für $\text{M}(\text{CO})_3^+$ bildet dabei in IIIa, IIIc, IIId und IVc den Basispeak.

setzt, um 1950 cm^{-1} auf (Tab. 1). Die Messungen müssen bei 0°C zügig durchgeführt werden, da selbst bei dieser Temperatur die Addukte langsam unter Bildung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ und $\text{M}(\text{CO})_6$ zerfallen.

Ebenso wie in den IR-Spektren zeigt sich auch in den FT-NMR-Spektren der nur geringe Einfluss, den die Komplexierung des μ_3 -Schwefels auf die Elektronenverteilung im Cluster hat. Die ^1H -FT-NMR-Signale erscheinen praktisch unverändert an den Stellen, wo sie auch für die entsprechenden Edukte gefunden werden (Tab. 1, [1]).

Die ^{31}P -FT-NMR-Resonanzen (Tab. 1) weisen durchwegs Tieffeldverschiebungen gegenüber den Signalen der Eduktcluster [1] auf. Die Verschiebungen sind allerdings klein und betragen für die Pentacarbonylchromderivate I kaum mehr als 2 ppm und liegen für die Pentacarbonylwolframaddukte III bei 6 ppm. Die beobachtete Verschiebungsrichtung lässt sich ebenso wie die bereits diskutierte Verschiebung der IR-Signale mit dem Abzug von Elektronendichte durch die Komplexbildung deuten.

Unter den Bedingungen der Elektronenstoß-Ionisation lassen sich nur für die Pentacarbonylchromderivate I und II die Signale der Moleküllionen beobachten (Tab. 2). Daneben treten jeweils intensive Signale für das Ion $\text{M}(\text{CO})_6^+$ und dessen Decarbonylierungsfragmente auf. Das Moleküllionensignal für die Eduktcluster tritt nur schwach oder gar nicht auf, jedoch werden wie in den Spektren der Eduktcluster selbst [1] alle Fragmentionen $\text{Fe}_3(\text{CO})_n(\text{S})(\text{ER})^+$, $n = 0\text{--}8$, sowie die charakteristischen Bruchstücke Fe_3SE^+ , Fe_2SE^+ und Fe_2S^+ beobachtet (Tab. 2).

IIIb	IIIc	IIId	IVa	IVb	IVc
540(–)	498(2)	566(–)	604(–)	584(7)	610(2)
512(37)	470(15)	538(5)	576(16)	556(48)	582(13)
484(16)	442(24)	510(4)	548(9)	528(21)	554(11)
456(14)	414(12)	482(4)	520(5)	500(5)	526(2)
428(15)	386(17)	454(2)	492(8)	472(24)	498(9)
400(44)	358(13)	426(6)	464(9)	444(42)	470(14)
372(53)	330(42)	398(9)	436(26)	416(57)	442(18)
344(30)	302(24)	370(4)	408(27)	388(51)	414(21)
316(18)	274(25)	342(2)	380(16)	360(30)	386(13)
288(100)	246(60)	314(6)	352(100)	332(51)	358(21)
231(56)	231(17)	231(15)	275(38)	275(100)	275(59)
175(8)	175(8)	175(2)	219(10)	219(42)	219(20)
144(–)	144(5)	144(1)	144(9)	144(21)	144(6)

Für die Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SCr}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-P-t-C}_4\text{H}_9)$ (Ib) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SW}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-P-t-C}_4\text{H}_9)$ (IIIb) wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Geeignete Einkristalle mit maximal 0.5 mm Kantenlänge wurden aus Toluol bei -30°C erhalten. Auf einem Syntex-P3-Diffraktometer wurden die Beugungsdaten bestimmt (Mo- K_α , λ 71.069 pm, Graphitmonochromator; ω -scan, $\Delta\omega = 1.1^\circ$, $2.2 \leq \omega \leq 29.3^\circ \text{ min}^{-1}$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$). Die Lösung (direkte Methoden) und Verfeinerung der Strukturen wurden mit dem Programmsystem SHELXTL durchgeführt.

Ib: $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{CrFe}_3\text{O}_{14}\text{PS}$; Molmasse 731.84, $P\bar{1}$, a 958.2(6), b 1104.5(6), c 1477(1) pm, α 107.1(4), β 98.0(5), γ 109.5(4)°, V $1353 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, d_{ber} 1.79 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 22.1 cm^{-1} , T 233 K, 2167 unabhängige signifikante ($I > 2\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.078$.

IIIb: $\text{C}_{18}\text{H}_9\text{Fe}_3\text{O}_{14}\text{PSW}$, Molmasse 863.69, $P\bar{1}$, a 963.2(5), b 1115.3(6), c 1484.5(6) pm, α 107.3(4), β 98.1(4), γ 109.2(4)°, V $1386 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 2$, d_{ber} 2.07 g cm^{-3} , $\mu(\text{Mo-}K_\alpha)$ 61.4 cm^{-1} , T 243 K, 2818 unabhängige signifikante ($I > 2\sigma$) Reflexe, $R_1 = 0.075$.

Die Strukturparameter sowie die wichtigsten Abstände und Winkel der untersuchten Verbindungen sind in den Tabellen 3, 4 und 5 aufgeführt. Fig. 1 gibt jeweils eine Ansicht der Moleküle.

Die Strukturanalysen der Verbindungen Ib und IIIb belegen, dass die $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppen terminal an den μ_3 -Schwefel gebunden sind, wobei die Geometrie der als Donor auftretenden Clustereinheit $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-P-t-C}_4\text{H}_9)$ gegenüber der-

TABELLE 3

STRUKTURPARAMETER VON Ib

Atom-Parameter ^a

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i>
Fe(1)	0.6411(3)	−0.1727(2)	0.1242(2)	
Fe(2)	0.6207(3)	−0.0051(2)	0.2917(2)	
Fe(3)	0.9056(3)	−0.1266(2)	0.2399(2)	
Cr	0.5508(3)	−0.3844(2)	0.3239(2)	
S	0.6735(5)	−0.1941(4)	0.2730(3)	
P	0.8201(5)	0.0329(4)	0.2273(3)	
C(1)	0.567(2)	−0.511(2)	0.212(1)	0.031(4)
O(1)	0.571(1)	−0.594(1)	0.1450(9)	0.047(3)
C(2)	0.457(2)	−0.523(2)	0.367(1)	0.038(5)
O(2)	0.394(1)	−0.612(1)	0.3928(9)	0.047(3)
C(3)	0.536(2)	−0.258(2)	0.435(1)	0.033(4)
O(3)	0.531(2)	−0.182(1)	0.5055(9)	0.055(4)
C(4)	0.355(2)	−0.418(2)	0.251(1)	0.037(5)
O(4)	0.229(2)	−0.446(1)	0.210(1)	0.056(4)
C(5)	0.739(2)	−0.370(2)	0.396(1)	0.042(5)
O(5)	0.850(2)	−0.368(1)	0.440(1)	0.067(4)
C(6)	0.928(2)	0.196(2)	0.210(1)	0.035(4)
C(7)	0.994(2)	0.309(2)	0.315(1)	0.054(6)
C(8)	1.057(2)	0.187(2)	0.168(2)	0.067(6)
C(9)	0.821(2)	0.236(2)	0.146(1)	0.052(5)
C(11)	0.437(2)	−0.241(2)	0.092(1)	0.035(4)
O(11)	0.303(2)	−0.288(1)	0.0696(9)	0.050(4)
C(12)	0.646(2)	−0.108(2)	0.030(1)	0.042(5)
O(12)	0.647(2)	−0.073(2)	−0.039(1)	0.076(5)
C(13)	0.672(2)	−0.318(2)	0.058(1)	0.034(4)
O(13)	0.686(2)	−0.416(1)	0.0099(9)	0.056(4)
C(21)	0.566(2)	0.121(2)	0.267(1)	0.034(4)
O(21)	0.523(2)	0.207(1)	0.258(1)	0.062(4)
C(22)	0.429(2)	−0.087(2)	0.306(1)	0.033(4)
O(22)	0.311(2)	−0.132(1)	0.3187(9)	0.049(3)
C(23)	0.724(2)	0.094(2)	0.416(1)	0.032(4)
O(23)	0.795(2)	0.161(1)	0.4980(9)	0.055(4)
C(31)	0.925(2)	−0.285(2)	0.232(1)	0.034(4)
O(31)	0.937(2)	−0.387(1)	0.229(1)	0.057(4)
C(32)	1.027(2)	−0.023(2)	0.359(1)	0.033(4)
O(32)	1.111(2)	0.051(1)	0.436(1)	0.055(4)
C(33)	1.039(2)	−0.105(2)	0.165(1)	0.039(5)
O(33)	1.124(2)	−0.095(2)	0.118(1)	0.078(5)

Anisotrope Temperaturfaktoren ^{a, b}

Atom	<i>U</i> ₁₁	<i>U</i> ₂₂	<i>U</i> ₃₃	<i>U</i> ₂₃	<i>U</i> ₁₃	<i>U</i> ₁₂
Fe(1)	0.030(2)	0.022(1)	0.021(1)	0.007(1)	0.003(1)	0.010(1)
Fe(2)	0.032(2)	0.025(1)	0.023(1)	0.009(1)	0.006(1)	0.013(1)
Fe(3)	0.028(2)	0.027(1)	0.030(1)	0.013(1)	0.006(1)	0.011(1)
Cr	0.030(2)	0.021(1)	0.024(1)	0.009(1)	0.004(1)	0.009(1)
S	0.020(3)	0.025(2)	0.027(2)	0.011(2)	0.007(2)	0.011(2)
P	0.028(3)	0.024(2)	0.024(2)	0.010(2)	0.012(2)	0.012(2)

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. ^b Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} bezeichnen sich auf: $T = \exp(-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots 2hka^*b^*U_{12} + \dots])$; $U_{(ij)}$ in 10^4 pm^2 .

TABELLE 4

STRUKTURPARAMETER VON IIIb

Atom-Parameter^a

Atom	x/a	y/b	z/c	U
W	0.5484(1)	0.61133(9)	0.32237(6)	
Fe(1)	0.6451(3)	0.8306(3)	0.1243(2)	
Fe(2)	0.9083(4)	0.8768(3)	0.2401(2)	
Fe(3)	0.6240(4)	0.9953(3)	0.2901(2)	
S	0.6778(6)	0.8099(6)	0.2712(4)	
P	0.8216(6)	1.0339(6)	0.2272(4)	
C(1)	0.751(3)	0.626(2)	0.400(2)	0.046(6)
O(1)	0.860(2)	0.625(2)	0.440(1)	0.081(6)
C(2)	0.565(2)	0.473(2)	0.205(2)	0.036(5)
O(2)	0.575(2)	0.394(2)	0.138(1)	0.056(4)
C(3)	0.445(2)	0.465(2)	0.364(1)	0.034(5)
O(3)	0.386(2)	0.377(2)	0.396(1)	0.065(5)
C(4)	0.335(3)	0.575(2)	0.245(2)	0.038(5)
O(4)	0.213(2)	0.550(2)	0.201(1)	0.064(5)
C(5)	0.532(3)	0.749(2)	0.443(2)	0.045(6)
O(5)	0.529(2)	0.827(2)	0.514(1)	0.068(5)
C(6)	0.928(2)	1.195(2)	0.210(2)	0.040(6)
C(7)	1.063(3)	1.189(3)	0.168(2)	0.080(9)
C(8)	0.995(3)	1.307(3)	0.314(2)	0.074(8)
C(9)	0.826(4)	1.237(3)	0.147(2)	0.079(9)
C(11)	0.436(3)	0.763(2)	0.091(2)	0.037(5)
O(11)	0.309(2)	0.716(2)	0.069(1)	0.062(5)
C(12)	0.653(3)	0.896(3)	0.032(2)	0.053(7)
O(12)	0.647(3)	0.933(2)	−0.036(2)	0.096(7)
C(13)	0.671(3)	0.679(3)	0.056(2)	0.058(7)
O(13)	0.690(2)	0.585(2)	0.011(1)	0.075(6)
C(21)	1.037(3)	0.978(3)	0.358(2)	0.050(6)
O(21)	1.111(2)	1.050(2)	0.435(1)	0.073(5)
C(22)	1.045(3)	0.904(2)	0.172(2)	0.049(6)
O(22)	1.126(2)	0.904(2)	0.120(2)	0.082(6)
C(23)	0.921(3)	0.713(3)	0.230(2)	0.058(7)
O(23)	0.940(2)	0.617(2)	0.227(1)	0.068(5)
C(31)	0.566(3)	1.122(3)	0.266(2)	0.060(7)
O(31)	0.517(2)	1.198(2)	0.253(1)	0.073(5)
C(32)	0.728(3)	1.095(2)	0.415(2)	0.044(6)
O(32)	0.798(2)	1.160(2)	0.495(1)	0.067(5)
C(33)	0.435(3)	0.914(2)	0.305(2)	0.044(6)
O(33)	0.315(2)	0.870(2)	0.317(1)	0.057(4)

Anisotrope Temperaturfaktoren^{a, b}

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
W	0.0357(6)	0.0367(6)	0.0259(5)	0.0144(4)	0.0082(4)	0.0129(4)
Fe(1)	0.038(2)	0.040(2)	0.025(2)	0.012(1)	0.008(1)	0.012(2)
Fe(2)	0.038(2)	0.043(2)	0.037(2)	0.018(2)	0.012(2)	0.016(2)
Fe(3)	0.040(2)	0.039(2)	0.029(2)	0.015(2)	0.010(1)	0.018(2)
S	0.033(3)	0.040(3)	0.028(3)	0.012(3)	0.007(2)	0.013(3)
P	0.033(3)	0.042(4)	0.030(3)	0.015(3)	0.009(3)	0.013(3)

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle. ^b Die anisotropen Temperaturfaktoren U_{ij} beziehen sich auf: $T = \exp(-2\pi^2[U_{11}h^2a^{*2} + \dots 2hka^*b^*U_{12} + \dots])$; U_{ij} in 10^4 pm^2 .

TABELLE 5

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) ^a DER VERBINDUNGEN $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SCr}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-P-t-C}_4\text{H}_9)$ (Ib) UND $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SW}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-P-t-C}_4\text{H}_9)$ (IIIb)

Abstände/Winkel	Ib	IIIb
Fe(1)–Fe(2)	269.6(4)	265.4(5)
Fe(1)–Fe(3)	265.2(4)	267.7(4)
Fe(3)···Fe(2)	350.1(5)	348.8(6)
Fe(1)–S	226.9(5)	225.0(7)
Fe(2)–S	225.7(6)	225.9(7)
Fe(3)–S	226.9(5)	224.1(8)
Fe(1)–P	225.1(4)	224.4(5)
Fe(2)–P	222.2(6)	221.9(8)
Fe(3)–P	221.9(6)	220.7(7)
P···S	276.2(6)	274.7(8)
P–C(6)	186(2)	187(3)
S–Cr	242.8(5)	–
S–W	–	254.7(6)
Fe–C _{CO} (Mittelwert)	178	180
Cr–C _{CO}	184(2)–190(2)	–
W–C _{CO}	–	194(2)–205(2)
(C–O) _{Fe} (Mittelwert)	117	116
(C–O) _{Cr} (Mittelwert)	116	–
(C–O) _W (Mittelwert)	–	117
Fe(2)–Fe(1)–Fe(3)	81.8(1)	81.7(1)
Fe(1)–Fe(2)···Fe(3)	48.6(1)	49.4(1)
Fe(1)–Fe(3)···Fe(2)	49.7(1)	48.8(1)
Fe–P–C(6)	125.8(7)–133.2(5)	126.4(9)–132.8(7)
Fe–S–Cr	127.2(2)–131.5(2)	–
Fe–S–W	–	126.9(3)–130.8(2)
Fe–C–O	174(2)–179(2)	171(2)–178(2)
Cr–C–O	174(2)–178(1)	–
W–C–O	–	175(2)–179(2)
C _{CO} –Fe–C _{CO}	87.0(9)–101.7(8)	89(1)–100(1)
C _{CO} –Cr–C _{CO}	86.6(9)–92.0(8)	–
C _{CO} –W–C _{CO}	–	86(1)–89(1)

^a In Klammern: Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

jenigen der unkomplexierten Cluster, die am Beispiel von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)$ strukturanalytisch belegt ist [1], kaum verändert wird.

Wie dort besteht das Clustergerüst aus einem aus drei $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten aufgebauten, einseitig offenen Dreieck, das auf der einen Seite durch das μ_3 -PR-Fragment und auf der anderen durch den μ_3 -S-Liganden zusammengehalten wird. Diese Gerüstgeometrie wird auch im Quantitativen durch die Bindung eines $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Fragments (Ib) oder einer $(\text{CO})_5\text{W}$ -Gruppe (IIIb) an den μ_3 -Schwefel kaum beeinflusst (Tab. 5, [1]). Ein detaillierter Vergleich der für $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)$ erhaltenen Daten [1] mit den Abständen in Ib und IIIb ist wegen der unterschiedlichen Substituenten am Phosphor (C_6H_5 statt $\text{t-C}_4\text{H}_9$ in Ib, IIIb) nur mit Vorsicht möglich. Im ganzen erscheinen jedoch die Gerüstabstände geringfügig länger als in $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)$. Eine Deutung hierfür findet man in der Vorstellung, dass das für die Komplexbildung verwendete "freie Elektronenpaar am Schwefel"

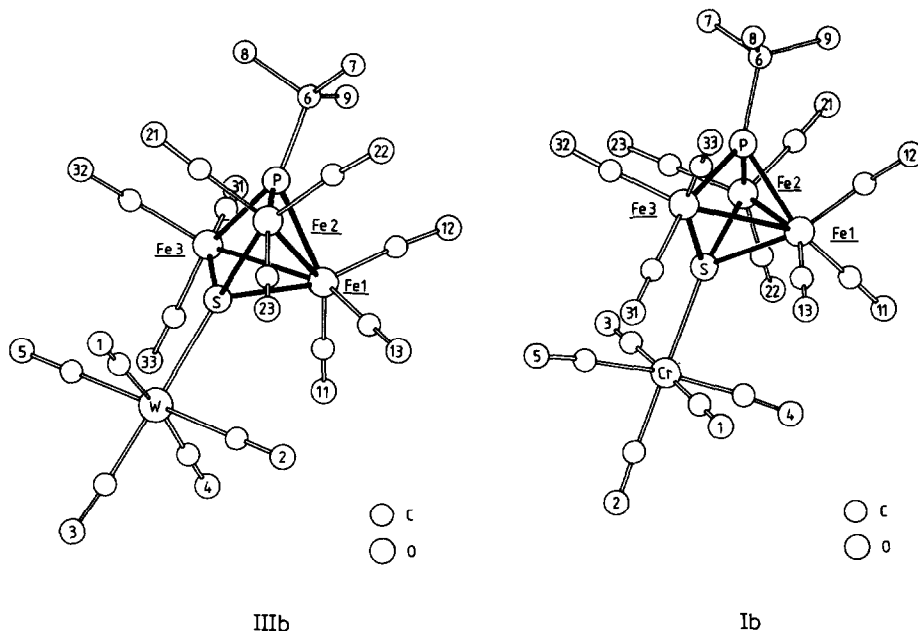


Fig. 1. Ansichten der Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SCr}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-P-}t\text{-C}_4\text{H}_9)$ (Ib) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SW}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-O-}t\text{-C}_4\text{H}_9)$ (IIIb).

einem Orbital zuzuordnen ist, das bezüglich des Clustergerüsts bindenden Charakter hat, so dass ein Abzug von Elektronendichte durch die Komplexbildung die Bindungen im Cluster schwächt. Im Vergleich zu $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SCr}(\text{CO})_5)$ [2], wo der Cluster $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$ über den μ_3 -Schwefel ein Pentacarbonylchromfragment koordiniert, scheint der Komplex $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-P-}t\text{-C}_4\text{H}_9)$ der schwächere Ligand zu sein, da die S–Cr-Bindung in Ib mit 242.8(5) pm [3] deutlich länger ist als der S–Cr-Abstand in $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SCr}(\text{CO})_5)$ mit 235.1 pm [2].

Auf sterische Faktoren lässt sich dieser Abstandsunterschied kaum zurückführen, da die Pentacarbonylchromgruppe in beiden Verbindungen ähnliche Umgebungen sieht; die sterisch anspruchsvolle $(\mu_3\text{-P-}t\text{-C}_4\text{H}_9)$ -Gruppe in Ib liegt auf der dem Schwefel abgewandten Seite des Metalldreiecks.

Dies könnte heissen, dass das "freie Elektronenpaar" mehr als in $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})$ [2] über den Cluster delocalisiert ist. Feinere Effekte, wie sie die unterschiedlichen Akzeptorqualitäten von $\text{W}(\text{CO})_5$ (IIIb) und $\text{Cr}(\text{CO})_5$ (Ib) erwarten liessen, liegen bei den vorliegenden Strukturbestimmungen weitgehend im Bereich experimenteller Unsicherheit und lassen sich daher nicht konsistent diskutieren (Tab. 5).

Aus den bislang vorliegenden Daten lässt sich entnehmen, dass pyramidale μ_3 -Schwefelfunktionen (l.c. [2]) schwächere Ligandeneigenschaften aufweisen als pyramidale μ_3 -As- [4] oder μ_3 -P-Gruppen [5]. Die vergleichsweise schwache Basizität des μ_3 -S-Liganden zeigt sich auch bei der Reaktivität von $\text{Cp}_3\text{Co}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-CS})$, das mit $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ ebenso wie mit Methyljodid an der μ_3 -CS-Gruppe und nicht am μ_3 -Schwefelatom angegriffen wird [6].

Die hier untersuchten Cluster $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ [1] reagieren zwar mit $(\text{CO})_5\text{Cr} \cdot \text{THF}$ oder $(\text{CO})_5\text{W} \cdot \text{THF}$ zu den entsprechenden in Lösung nur bei tiefen

Temperaturen stabilen Addukten I–IV, mit $\text{Fe}(\text{CO})_4 \cdot \text{THF}$, das aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und THF leicht zugänglich ist [7], ergeben diese Cluster jedoch auch nach Abziehen des Lösungsmittels keine Addukte. Auch mit den organischen Elektrophilen Et_3O^+ oder MeI tritt keine Reaktion ein. Offenbar kann die elektrophile Alkylierung des μ_3 -Schwefels erst dann beobachtet werden, wenn seine Nukleophilie durch die negative Ladung in einem Clusteranion erhöht wird: So reagiert $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_2\text{-H})(\mu_3\text{-S})]^-$ mit Triäthylxoniumsalzen unter Alkylierung am Schwefel und Bildung stabiler Neutralverbindungen [8].

Die Addukte I–IV dagegen zerfallen leicht in ihre Komponenten. Aus den $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragmenten bilden sich dabei in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln die Komplexe $\text{M}(\text{CO})_6$ als Endprodukte. Diese Labilität der Addukte lässt an ihre Verwendung als $\text{M}(\text{CO})_5$ -Überträger auf thermisch oder photochemisch empfindliche Substanzen denken.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoff in wasserfreien Lösungsmitteln bei Temperaturen unter 0°C durchgeführt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (70–230 mesh) wurde am Hochvakuum (10^{-2} bar) von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Ausgangsverbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$, ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) wurden nach l.c. [1] hergestellt. Die IR-Spektren wurden in CaF_2 -Küvetten in n-Pentan als Lösungsmittelspektren an einem Zeiss IR-Gerät Typ IMR 40 aufgenommen. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an einem Varian MAT 312 Massenspektrometer. Die ^1H -FT-NMR-Spektren wurden bei 0°C an einem Bruker Multikernspektrometer Typ WP 80 FT (80 MHz) aufgenommen (Standard: TMS bei Spektren in CCl_4 bzw. bei Spektren in Benzol- d_6 interner Standard durch das Lösungsmittel; Benzol = 7.27 ppm rel. TMS). Die ^{31}P -FT-NMR-Spektren wurden in Toluol bei 0°C an einem Bruker Multikern-Spektrometer Typ WP 80 FT (32.38 MHz) gemessen (Standard: $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ mit $\delta(\text{P}(\text{OCH}_3)_3)$ 139 ppm rel. H_3PO_4). Bei ^1H -FT-NMR- und ^{31}P -FT-NMR-Daten sind die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung δ -Werte in ppm (positiv = tieferes Feld, negativ = höheres Feld). Die CH-Elementaranalysen wurden an einem CHN-Analysator der Fa. Carlo Erba durchgeführt. Die Phosphoranalysen erfolgten colorimetrisch.

Darstellung der Verbindungen Ia–Ic, II, IIIa–IIIc und IVa–IVc

0.35 mmol Hexacarbonylchrom (77 mg) zur Darstellung der Verbindungen I und II bzw. Hexacarbonylwolfram (123 mg) zur Darstellung der Verbindungen III und IV werden bei 10°C nach W. Strohmeier et al. [9] 3 h in 25 ml Tetrahydrofuran bestrahlt. Die sich dabei bildende $\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}$ -Lösung ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) gibt man bei 0°C zu 0.3 mmol $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-ER})$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) [1] (genau Mengenangaben siehe Tab. 6) in 25 ml Toluol. Am Hochvakuum wird das Lösungsmittel entfernt, wobei eine Farbänderung von orange nach violettbraun auftritt. Der Rückstand wird mit wenig kaltem Toluol gelöst, mit 5 g silanisiertem Kieselgel versetzt und am Hochvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei -30°C wird über eine mit Kieselgel gefüllte Säule (50×3 cm) chromatographiert. Mit n-Pentan erhält man zunächst unumgesetzte Ausgangsverbindung als orangefarbene Zone, mit n-Pentan/Toluol 3/1 wird die violettfarbene Produktzone eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus wenig Toluol bei -30°C erhält man die

TABELLE 6

DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SM}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-ER})$ (M = Cr, E = As (II); M = W, E = P (III); M = W, E = As (IV))

Produkt	Ausgangsverbindung	Ausbeute mg (%)	Zers.P. ^a (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef.(ber.) (%))		
					C	H	P
Ia	170 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{PC}_6\text{H}_5))$	135(60)	101	$\text{C}_{20}\text{H}_5\text{CrFe}_3\text{O}_{14}\text{PS}$ (751.83)	32.05 (31.95)	0.50 (0.67)	3.93 (4.12)
Ib	160 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{P-t-C}_4\text{H}_9))$	160(73)	94	$\text{C}_{18}\text{H}_9\text{CrFe}_3\text{O}_{14}\text{PS}$ (731.84)	29.53 (29.54)	0.99 (1.24)	3.68 (4.23)
Ic	150 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{PCH}_3))$	140(68)	112	$\text{C}_{15}\text{H}_3\text{CrFe}_3\text{O}_{14}\text{PS}$ (689.76)	26.46 (26.12)	0.40 (0.44)	4.59 (4.49)
II	180 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{AsC}_6\text{H}_5))$	130(54)	105	$\text{C}_{20}\text{H}_5\text{AsCrFe}_3\text{O}_{14}\text{S}$ (795.77)	30.56 (30.19)	0.65 (0.63)	— —
IIIa	170 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{PC}_6\text{H}_5))$	150(57)	90	$\text{C}_{20}\text{H}_5\text{Fe}_3\text{O}_{14}\text{PSW}$ (883.68)	25.99 (27.18)	0.51 (0.57)	3.50 (3.50)
IIIb	160 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{P-t-C}_4\text{H}_9))$	210(81)	108	$\text{C}_{18}\text{H}_9\text{Fe}_3\text{O}_{14}\text{PSW}$ (863.69)	24.96 (25.03)	0.89 (1.05)	3.97 (3.59)
IIIc	150 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{PCH}_3))$	185(75)	105	$\text{C}_{15}\text{H}_3\text{Fe}_3\text{O}_{14}\text{PSW}$ (821.61)	21.83 (21.93)	0.40 (0.37)	4.53 (3.77)
IIId	170 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{PC}_6\text{H}_{11}))$	165(62)	95	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{Fe}_3\text{O}_{14}\text{PSW}$ (889.72)	27.45 (27.00)	1.14 (1.25)	3.04 (3.48)
IVa	180 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{AsC}_6\text{H}_5))$	205(74)	112	$\text{C}_{20}\text{H}_5\text{AsFe}_3\text{O}_{14}\text{SW}$ (927.62)	26.28 (25.90)	0.75 (0.54)	— —
IVb	175 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{As-t-C}_4\text{H}_9))$	210(77)	97	$\text{C}_{18}\text{H}_9\text{AsFe}_3\text{O}_{14}\text{SW}$ (907.63)	23.73 (23.82)	0.84 (1.00)	— —
IVc	185 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{S}(\text{AsC}_3\text{H}_{11}))$	230(82)	101	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{AsFe}_3\text{O}_{14}\text{SW}$ (933.67)	25.63 (25.73)	1.05 (1.19)	— —

^a Es erfolgt Zersetzung in die Ausgangsverbindung.

Produkte $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-SM}(\text{CO})_5)(\mu_3\text{-ER})$, $\text{M} = \text{Cr, W}$; $\text{E} = \text{P, As (I-IV)}$ in Form grosser violettschwarzer Kristalle. Während die Verbindungen in Lösung bei Raumtemperatur instabil sind und sich (besonders die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addukte I und II) nach wenigen Minuten bereits unter Wiederabspaltung des schwefelständigen Penta-carbonylmetallrestes merklich zersetzen, erweisen sie sich in fester Form als stabil und als bei -30°C unbegrenzt haltbar. Ausbeuten, Analysendaten, Zersetzungspunkte und Molmassen sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt/M., für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Chem. K. Knoll danken wir für die Aufnahme der Massenspektren und Frau R. Naserke für die Durchführung der Mikroanalysen.

Literatur

- 1 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organometal. Chem.*, 234 (1982) 337.
- 2 F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 474; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 444.
- 3 Im Thioetherderivat $\text{BzEtSc}(\text{CO})_5$ wird mit 245.8(2) pm ein sehr ähnlicher Abstandswert gefunden: H.G. Raubenheimer, J.C.A. Boeyens und S. Lotz, *J. Organometal. Chem.*, 112 (1976) 145.
Wesentlich länger ist dagegen der Cr-S-Abstand (251.0(2) pm) im Thiophosphoranderivat $\text{Me}_3\text{PSCr}(\text{CO})_5$; E.N. Baker und B.R. Reay, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2205.
- 4 A. Vizi-Orosz, V. Galamb, I. Ötvös, G. Pályi und L. Markó, *Transition Met. Chem.*, 4 (1979) 294; *J. Organometal. Chem.*, 216 (1981) 105.
- 5 A. Vizi-Orosz, *J. Organometal. Chem.*, 111 (1976) 61.
- 6 H. Werner und K. Leonhard, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 663; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 627.
- 7 F.A. Cotton und J.M. Troup, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3438; G. Natile und G. Bor, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) 185.
- 8 B.F.G. Johnson, J. Lewis und D.A. Pippard, *J. Organometal. Chem.*, 213 (1981) 249; B.F.G. Johnson, J. Lewis, D. Pippard und P.R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1978) 551.
- 9 W. Strohmeier und K. Gerlach, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 398; W. Strohmeier, J.F. Guttenberger und G. Popp, *Chem. Ber.*, 98 (1965) 2248; W. Strohmeier, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 873; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 730.