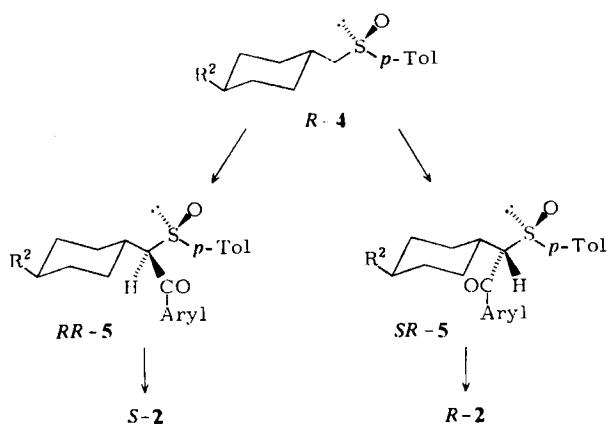


In Tabelle 1 sind Beispiele für racemisches **2** zusammengestellt. **2e** und **2f** sind bemerkenswert, weil sie nicht kristallisieren, aber bei Raumtemperatur und darunter als smektische Mesophasen vorliegen. **2a** weist als einziges Beispiel keine mesomorphen Eigenschaften auf, wahrscheinlich weil die Pentylkette ( $R^1$ ) am „aromatischen Ende“ fehlt. Dagegen bildet **2b**, das keinen Substituenten  $R^2$  am „Cyclohexylende“ hat, interessanterweise eine monotrope Mesophase.

Optisch aktive substituierte Cyclohexylidenethanone **R-2** und **S-2** werden durch stereoselektive Acylierung<sup>[3]</sup> der Sulfoxide **R-4** mit anschließender stereospezifischer Sulfoxid-Eliminierung erhalten<sup>[4]</sup> (Schema 2, Tabelle 2).



Schema 2.  $p$ -Tol =  $p$ -Tolyl.

Tabelle 2. Mesomorphe Eigenschaften von optisch aktiven, substituierten 1-Phenyl- 6 und 1-Biphenyl-2-cyclohexylidenethanonen **2**.

	$R^1$	$R^2$	$[\alpha]_D^{20}$ [a]	Umwandlungstemperatur [°C] [b]
			6, $n = 0$	
			2, $n = 1$	
(-)-S-6a	Cl	$CH_2OEt$	-3.0 (0.9)	Öl
(+)-R-6b	CN	$CH_2OEt$	+4.8 (5)	k 46 i
(+)-R-2j	$n-C_5H_{11}$	$n-C_5H_{11}$	+1.0 (0.6)	k 44 s <sub>A</sub> 105 i
(-)-S-2k	$n-C_5H_{11}$	$CH_2OEt$	-0.6 (0.6)	k 43 s 63 ch 67 i
(-)-S-2l	OCH <sub>3</sub>	$n-C_5H_{11}$	-3.9 (0.2)	k 65 ch 124 i
(+)-R-2m	$n-C_8H_{17}O$	$CH_2OEt$	+2.5 (0.2)	k 102 s <sub>A</sub> 123 i
(-)-S-2n	NC	$n-C_5H_{11}$	-4.4 (0.6)	k 102 s 113 ch 135 i

[a] In Klammern: Konz. in Aceton. [b] Siehe Tabelle 1, Fußnote [a]. ch = cholesterisch.

Aus den Befunden in Tabelle 2 kann man schließen, daß die Biphenylgruppe notwendig für die Entstehung von Flüssigkristallen ist (**6a** und **6b** sind isotrop). Die meisten Verbindungen in Tabelle 2 bilden smektische Phasen. **2k** und **2n** weisen zusätzlich eine cholesterische Phase auf, während **2l** ausschließlich cholesterische Eigenschaften zeigt. **2l** ist auch das erste Beispiel einer Verbindung mit axialer Chiralität, die cholesterische Flüssigkristalle bildet.

Substituierte Cyclohexylidenethanone vom Typ **2** sind zwar wenig lichtbeständig und somit für praktische Anwendungen nicht geeignet, doch ließ sich an ihnen zeigen, daß Moleküle mit axialer Chiralität und in diesem Fall einem Diederwinkel von 90° zwischen den beiden Molekülteilen flüssigkristallines Verhalten aufweisen können.

Eingegangen am 20. September,

in veränderter Fassung am 9. November 1984 [Z 1001]

- [1] H. Kelker, R. Katz: *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim 1980; G. Gray, P. A. Winsor: *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Wiley, New York 1974; G. Solladié, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* 96 (1984) 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 348.
- [2] L. A. Karamysheva, T. A. Geivandova, K. V. Roitman, N. F. Ljukmanov, E. I. Kovshev, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 99 (1983) 169, beschreiben eine flüssigkristalline Verbindung mit Cyclohexylidenfragment, die jedoch nur als racemische Mischung gewonnen wurde.
- [3] G. Solladié, *Synthesis* 1981, 185; G. Solladié, R. Zimmermann, R. Bartsch, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 755.
- [4] G. Solladié, R. Zimmermann, R. Bartsch, H. M. Walborsky, *Synthesis*, im Druck.

## Photooxygenolyse von Vitamin B<sub>12</sub>\*\*

Von Bernhard Kräutler\* und René Stepánek

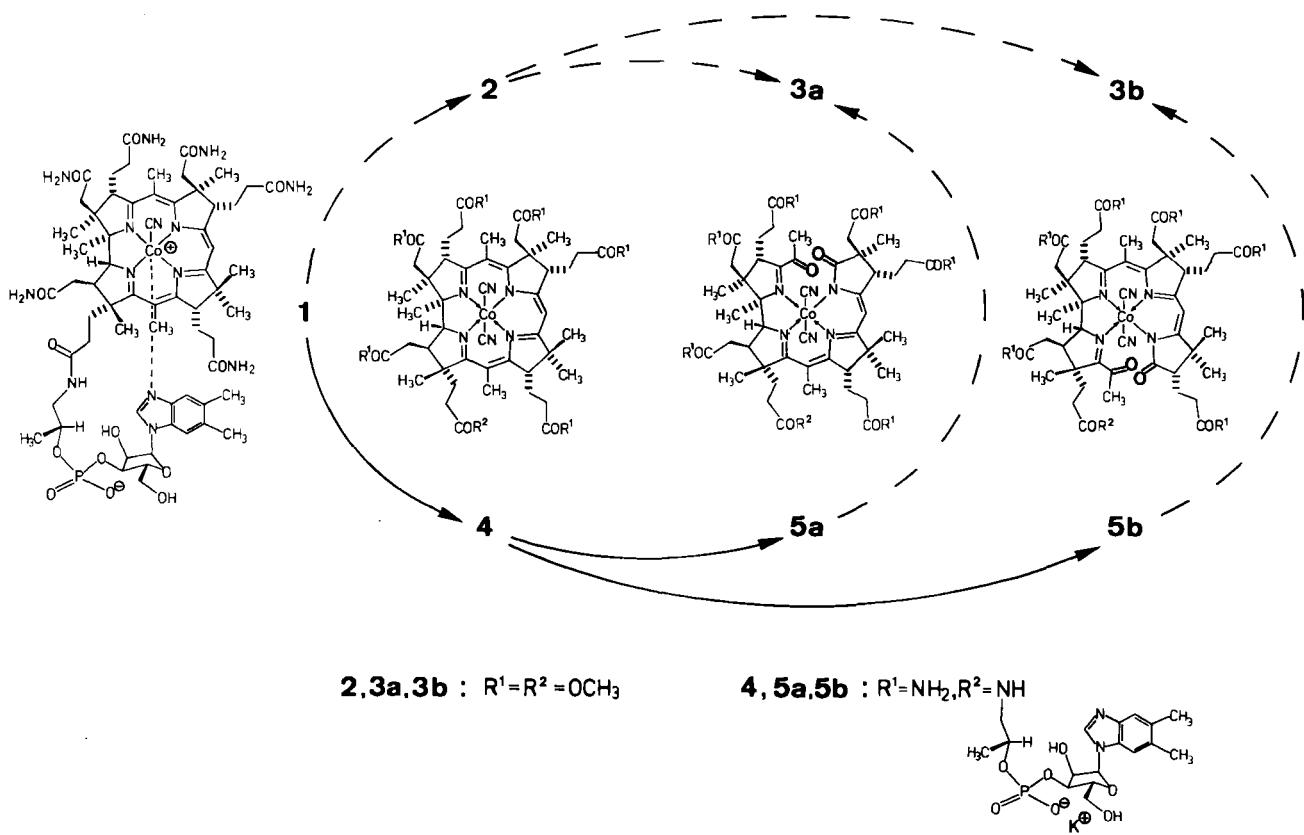
Untersuchungen über die Einwirkung von Singulett-Sauerstoff ( $^1O_2$ ) auf Vitamin B<sub>12</sub> **1** interessieren wegen der medizinischen<sup>[1]</sup>, biologischen<sup>[1,2]</sup> und präparativen<sup>[2,3]</sup> Rolle von  $^1O_2$ . Für das nucleotidfreie Vitamin-B<sub>12</sub>-Methanolyseprodukt Dicyano-Co<sup>III</sup>-cobyrinsäure-heptamethylester **2** („Cobester“<sup>[4]</sup>) fanden wir kürzlich eine selektive, photooxygenolytische Spaltung zu den Dioxosecocobyrinaten **3a** und **3b**<sup>[5]</sup>. Diese Abbaureaktion mit  $^1O_2$ <sup>[5]</sup> eröffnete einen ergiebigen Zugang zu **3a** und **3b**; *Inhoffen* et al.<sup>[6]</sup> hatten **3a** bereits via partielle Ozonolyse von Dicyano-Co<sup>III</sup>-10-bromcobyrinsäure-heptamethylester hergestellt. Wir berichten nun über die photooxygenolytische Spaltung des Corrin-Makrocyclus von Vitamin B<sub>12</sub> (siehe Schema 1).

Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht verhielt sich Vitamin B<sub>12</sub> in einer sauerstoffhaltigen CD<sub>3</sub>OD-Lösung auch bei Anwesenheit des  $^1O_2$ -Sensibilisators Methylenblau (MB) beträchtlich inert. Erst nach Zugabe von KCN (1 mol pro mol **1**) zu einer derartigen Lösung von **1** (entsprechend der Umwandlung **1** → Kaliumdicyanocobalamin **4** wird  $\lambda_{max}$  von 548 nach 584 nm verschoben) und von MB in CD<sub>3</sub>OD führte die Photolyse innerhalb von Stunden zum Abbau des Corrins<sup>[7]</sup>. In CH<sub>3</sub>OH lief die Photolyse unter sonst gleichen Bedingungen etwa 7mal langsamer ab<sup>[8]</sup>. Belichtung<sup>[9]</sup> einer sauerstoffgesättigten Lösung von **1**, KCN und MB (Molverhältnis 1:1:0.005) in CD<sub>3</sub>OD bei ca. -70°C mit einer 150W-Wolfram-Lampe führte nach 45 min zu ca. 50% Abbau des Eduktes unter Bildung von kürzerwellig absorbierenden Produkten ( $\lambda_{max}$  ca. 490 nm). Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit HPL-chromatographischer Feintrennung<sup>[9]</sup> ließ 31% **1** zurückgewinnen und lieferte Kaliumdicyano-5',6'-dimethylbenzimidazolyl-5,6-dioxo-5,6-secocobamid **5a** (10%) und sein Regioisomer **5b** (24%). Die Strukturen der nichtkristallinen Photooxygenolyseprodukte **5a** und **5b** ergaben sich durch Vergleich ihrer UV/VIS-, CD-, IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR- sowie FAB-MS-Spektren mit jenen von **3a**<sup>[5,6]</sup> und **3b**<sup>[5]</sup> (siehe Tabelle 1). Zudem wandelte säurekatalysierte Methanolysen<sup>[10]</sup> **5a** in **3a** und **5b** in **3b** um. Die charakteristische Regioselektivität und das Mengenverhältnis **5a** : **5b** ≈ 0.4 : 1 lassen sich als Resultat eines etwa gleich bevorzugten, elektrophilen Angriffs von  $^1O_2$ <sup>[8]</sup> an den Mesopositionen C-5 und C-15 des Corrinliganden deuten (zum Vergleich: Photooxygenierung von **2** ergab **3a** : **3b** ≈ 2 : 1<sup>[5]</sup>).

[\*] Dr. B. Kräutler, R. Stepánek

Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. (Basel) und durch einen ETH-Zürich-Forschungskredit unterstützt. Wir danken Prof. Dr. A. Eschenmoser für seine Unterstützung sowie Dr. J. Schreiber für Hilfe bei der HPL-Chromatographie.



Schema 1. 1 → 2: Methanolysen [4]; 2 → 3a + 3b: Photooxygenolyse [5]; 1 → 4: siche Text; 4 → 5a + 5b: Photooxygenolyse [9]; 5a → 3a und 5b → 3b: Methanolysen [10].

Tabelle 1. Ausgewählte Spektraldaten von 5a und 5b.

**5a, Fp > 205°C (Zers.)**

UV/VIS [a]:  $\lambda_{max} (\log \epsilon) = 278 (4.08), 288 (4.07), 324 (3.92), 360 \text{ sh} (3.46), 477 (3.88) \text{ nm}$

CD [a]:  $\lambda_{max} (\Delta \epsilon) = 269 (-9.9), 296 \text{ sh} (3.1), 328 (25.9), 356 \text{ sh} (12.1), 421 (-19.6), 466 (-22.4), 550 (6.3) \text{ nm}; \lambda_0 \text{ bei } 289, 378, 522 \text{ nm}$

IR [b]:  $\nu = 2130 (\text{w}), 1715 (\text{m}), 1665 (\text{s}), 1620 (\text{s}), 1555 (\text{m}), 1495 (\text{m}), 1455 (\text{m}), 1400 (\text{s}), 1225 (\text{m}), 1185 (\text{m}) \text{ cm}^{-1}$ , etc.

<sup>1</sup>H-NMR [c]:  $\delta = 0.97, 1.19 (2\text{s}, 6\text{H}); 1.25 (\text{d}, J=6, 3\text{H}); 1.28, 1.36, 1.39, 1.75, 2.24, 2.46, 2.69 (8\text{s}); \text{überlagert von } 1.4-2.8 (\text{m}), \text{insgesamt ca. } 61\text{ H}; 3.01 (\text{m}, 1\text{H}), 3.15 (\text{m}, 2\text{H}), 3.3 (\text{m}, 2\text{H}), 3.7-4.0 (\text{m}, 4\text{H}), 4.36 (\text{m}, 1\text{H}), 4.54-4.9 (\text{m}, \text{ca. } 2\text{H}); 4.97 (\text{t}, J=5, 1\text{H}); 5.90 (\text{s}, 1\text{H}); 6.60 (\text{d}, J=5, 1\text{H}); 7.64, 7.68, 9.19 (3\text{s}, 3\text{H})$

<sup>13</sup>C-NMR [d]:  $\delta = 17.7, 19.0, 20.3, 20.6 (4\text{q}); 21.3 (\text{q}, \text{doppelte Intensität}); 22.0, 22.4, 22.7 (3\text{q}); 24.7, 26.9, 28.7 (3\text{t}); 29.5, 31.9 (2\text{q}); 34.4, 34.6, 35.2, 36.1, 36.7, 37.2 (6\text{t}); 42.4 (\text{d}); 44.2, 44.6, 47.5 (3\text{t}); 49.6, 51.0, 51.8 (3\text{s}); 55.2, 56.3, 61.8 (3\text{d}); 61.9 (\text{s}); 63.9 (\text{t}); 74.3, 74.8, 77.4, 77.5, 88.5, 89.9 (6\text{d}); 90.2 (\text{s}); 98.6 (\text{d}); 112.9 (\text{s}); 115.4, 117.1 (2\text{d}); 131.8, 132.3, 138.8, 139.6, 139.8 (5\text{s}); 141.3 (\text{d}); 142.2, 163.7 (2\text{s}); 177.5 (\text{s}, \text{doppelte Intensität}), 178.2, 178.6 (2\text{s}); 180.3 (\text{s}, \text{doppelte Intensität}); 180.7 (\text{s}); 180.9 (\text{s}, \text{doppelte Intensität}); 186.3, 190.1, 191.7, 200.8 (4\text{s})$

FAB-MS [e]:  $m/z 1414 (71, [M+2-K]^{\oplus}), 1387 (100, [M+1]^{\oplus}-KCN); 1361 (95, [M+1]^{\oplus}-KCN-CN); 1095 (12, [M+1]^{\oplus}-KCN-CN-Ring A); \text{etc.}$

**5b, Fp > 230°C (Zers.)**

UV/VIS [f]:  $\lambda_{max} (\log \epsilon) = 278 (4.05), 288 (4.02), 325 (3.94), 360 \text{ sh} (3.35), 477 (3.89), 555 \text{ sh} (3.26) \text{ nm}$

CD [f]:  $\lambda_{max} (\Delta \epsilon) = 273 (-6.2), 295 \text{ sh} (2.2), 327 (37.8), 357 \text{ sh} (10.9), 416 (-15.3), 478 (-29.5), 560 (6.9) \text{ nm}; \lambda_0 \text{ bei } 288, 375, 529 \text{ nm}$

IR [b]:  $\nu = 2130 (\text{w}), 1710 (\text{m}), 1665 (\text{s}), 1620 (\text{s}), 1565 (\text{s}), 1542 (\text{s}), 1498 (\text{s}), 1455 (\text{m}), 1403 (\text{s}), \text{etc.}$

<sup>1</sup>H-NMR [c]:  $\delta = 1.23 (\text{d}, J=6, 3\text{H}), 1.27, 1.29, 1.33, 1.38, 1.42, 1.62, 2.20, 2.44, 2.46, 2.72 (10\text{s}), \text{überlagert von } 1.5-2.8 (\text{m}), \text{insgesamt ca. } 69\text{ H}; 3.15 (\text{dd}, J_1=10, J_2=4, 1\text{H}); 3.26 (\text{m}, 2\text{H}); 3.8-4.0 (\text{m}, 3\text{H}); 4.27 (\text{m}, 1\text{H}); 4.5-4.9 (\text{m}, \text{ca. } 3\text{H}); 4.97 (\text{t}, J=5, 1\text{H}); 5.91 (\text{s}, 1\text{H}); 6.59 (\text{d}, J=5, 1\text{H}); 7.62, 7.68, 9.16 (3\text{s}, 3\text{H})$

<sup>13</sup>C-NMR [d]:  $\delta = 17.5, 18.6, 21.2, 21.6, 21.8 (5\text{q}); 22.2 (\text{q}, \text{doppelte Intensität}); 22.6 (\text{q}), 24.0 (\text{t}), 25.7 (\text{q}); 27.3 (\text{t}); 27.7 (\text{q}); 28.2, 34.0, 34.4 (3\text{t}); 34.6 (\text{q}), 35.1, 35.9, 36.3, 37.3 (4\text{t}); 40.2 (\text{d}); 44.6, 46.7, 47.4 (3\text{t}); 48.4, 49.7, 53.1 (3\text{s})$

54.0, 58.2, 59.2 (3\text{d}); 63.9 (\text{t}); 65.0 (\text{s}); 74.4, 74.6, 77.4, 84.2 (4\text{d}); 87.1 (\text{s}): 88.8, 89.7, 99.4 (3\text{d}); 111.9 (\text{s}); 115.2, 116.7 (2\text{d}); 131.5, 131.9, 139.3, 139.5 (4\text{s}); 140.2 (\text{s}); 140.9 (\text{d}); 142.8, 163.5 (3\text{s}); 176.9, 177.3, 177.8, 178.1, 179.9, 180.3, 180.4, 180.9, 181.4, 186.0, 189.7, 194.6, 201.5 (13\text{s})

FAB-MS [e]:  $m/z 1414 (50, [M+2-K]^{\oplus}), 1387 (72, [M+1]^{\oplus}-KCN); 1361 (100, [M+1]^{\oplus}-KCN-CN); 710 (45, [M+1]^{\oplus}-KCN-CN-(Ring D+f-Seitenkette)); \text{etc.}$

[a]  $c = 2.289 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L, CH}_3\text{OH, 0.02\% HCN.}$  [b]  $1 \text{ mg/300 mg KBr.}$  [c]  $300 \text{ MHz, D}_2\text{O, } \delta(\text{HDO}) = 4.71, J \text{ in Hz.}$  [d]  $75 \text{ MHz, H}_2\text{O mit 20\% D}_2\text{O, } \delta(\text{TSP})_{\text{ext.}} = 0.0.$  [e] Glycerin-SeO<sub>2</sub>-Matrix, Argon-Beschuß, 8.4 keV; Kationenspektrum  $m/z [\%].$  [f]  $c = 1.413 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L, CH}_3\text{OH, 0.02\% HCN.}$

Damit weist die Photooxygenolyse auf die Abbaubarkeit des Corrin-Makrocyclus von Vitamin B<sub>12</sub> durch  ${}^1\text{O}_2$  hin und eröffnet einen einfachen Zugang zu secocorrinoiden Spaltprodukten (von 1), welche für die Herstellung cobaltfreier, natürlicher Corrine<sup>[6,11]</sup> und aus enzymmechanistischer Sicht<sup>[12]</sup> von Interesse sein dürften.

Eingegangen am 13. September,  
ergänzt am 5. November 1984 [Z 995]

[1] C. S. Foote in W. A. Pryor: *Free Radicals in Biology*, Vol. 2, Academic Press, New York 1976, S. 85, zit. Lit.

[2] Siehe z. B. H. H. Wasserman, R. W. Murray: *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York 1979.

[3] H. H. Wasserman, *Tetrahedron* 37 (1981) 1825.

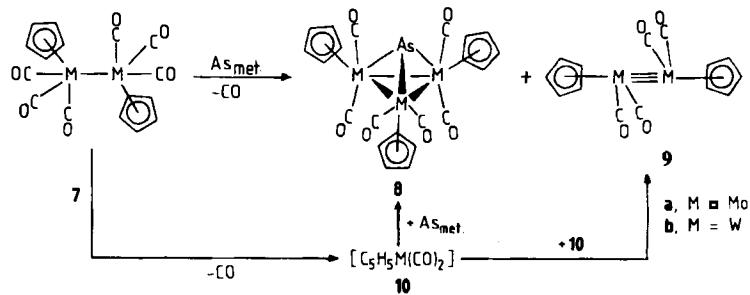
[4] L. Werthemann, Dissertation ETH Nr. 4097, Juris Druck + Verlag, Zürich 1968.

[5] B. Kräutler, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1941.

[6] R.-P. Hinze, H. M. Schiebel, H. Laas, K.-P. Heise, A. Gossauer, H. H. Inhoffen, L. Ernst, H.-R. Schulzen, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 811.

[7] Die durch CN<sup>6</sup>-Anlagerung (1 → 4) aufgehobene Inertheit von 1 ist auf mangelnde Reaktivität seines „kationischen“ Co<sup>II</sup>-CN-Co<sup>III</sup>-Corrin-Zentrums bei der Photooxygenolyse (vgl. Fußnote 14 in [5]) und vielleicht zusätzlich auf eine geometrisch bedingte Behinderung der Reaktion durch das intramolekulare koordinierende Nucleotid zurückzuführen.

- [8] Lösungsmittel-H/D-Isotopeneffekt charakteristisch für  $^1\text{O}_2$ -Reaktion (vgl. [5]).
  - [9] Arbeitsvorschrift (Aufbau des Photolyseexperiments siehe [5]): 90 mg 1, 4.5 mg KCN, 0.10 mg Methylenblau in 2.5 mL CD<sub>3</sub>OD, -70°C (Kühlbadtemperatur), O<sub>2</sub> (1 atm); 45 min bestrahlen; aufwärmen (->RT), dann eindampfen; Trennung (HPLC: Kieselgel-RP8, 7 µm; H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>3</sub>OH (9:2:1); Detektion bei 510 nm; Retention: 1/5b/5a = 6.4/14.0/16.9 min); trocknen (RT); 5a und 5b aus CH<sub>3</sub>OH mit Aceton aussäubern und trocknen (RT, Hochvakuum, 3 d): 9.3 mg 5a; 22.2 mg 5b; daneben: 28 mg 1 (kristallisiert aus H<sub>2</sub>O/Aceton).
  - [10] CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4:1); 6 d, Rückfluß, N<sub>2</sub> (Veresterung 1 → 2 vgl. [4]): 5a → 3a (15%); 5b → 3b (53%).
  - [11] N. J. Lewis, R. Nussberger, B. Kräutler, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 95 (1983) 744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 736.
  - [12] Siehe z. B. E. J. Corey, N. J. Copper, M. L. H. Green, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 74 (1977) 811.

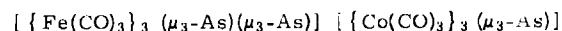
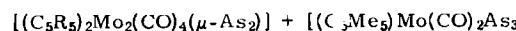
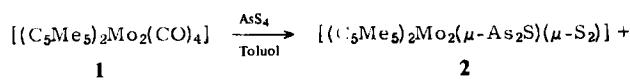


Die Röntgen-Strukturanalyse weist **8a** als einen Cluster mit Tetrahedranstruktur aus (trigonale Pyramide). Da das Bandenmuster im  $\nu_{CO}$ -Bereich der IR-Spektren von **8a** und **8b** identisch ist, kann für **8b** analoger Aufbau angenommen werden. Die Mo–As–Mo-Bindungswinkel betragen im Mittel  $75.87^\circ$ , sie sind damit deutlich größer als in  $As_4$  und in **5** ( $67.87^\circ$ )<sup>[3]</sup>. Die Mo–As-Abstände in **8a** sind im Mittel 253.4 pm lang, sie sind kürzer als in **4** (266.1 pm) und in **3b** (262.0 pm).

## Synthese und Struktur von [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>M<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-As)] (M = Mo, W), Übergangsmetallstabilisierte Arsantriyverbindungen\*\*

Von *Klaus Blechschmitt, Heike Pfisterer, Thomas Zahn*  
und *Manfred L. Ziegler\**

Bei der Umsetzung des Molybdänkomplexes **1** mit As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> in Toluol entstehen neben der Verbindung **2** die Spezies **3a** und **4** mit einem Mo<sub>2</sub>As<sub>2</sub>- bzw. MoAs<sub>3</sub>-Gerüst<sup>[1]</sup>. Die Mo<sub>2</sub>As<sub>2</sub>-Einheit wurde auch in dem Cyclopentadienylkomplex **3b**, R=H, röntgenographisch nachgewiesen<sup>[2]</sup>. Damit fehlt in der homologen Reihe As<sub>n</sub>Mo<sub>4-n</sub> (n=0-4) lediglich das Glied AsMo<sub>3</sub>. Verbindungen mit μ<sub>3</sub>-As-Brückenatomen in Übergangsmetallclustern sind bisher nur in dem Eisen- bzw. Cobaltkomplex **5**<sup>[3]</sup> bzw. **6**<sup>[4]</sup> gefunden worden. In ihnen liegt eine trigonal-pyramidal Anordnung vor<sup>[5]</sup>.



Wir haben nun in einer überraschend einfachen Reaktion die Cluster **8a,b** aus den zweikernigen Komplexen **7a,b** und metallischem Arsen gewonnen<sup>[6]</sup> und durch Elementaranalyse, spektroskopische Daten<sup>[7]</sup> sowie **8a** durch eine Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup> eindeutig charakterisiert. Die Herstellungsweise für diese Cluster mit einer Mo<sub>3</sub>As- bzw. W<sub>3</sub>As-Einheit überrascht vor allem deswegen, weil die Arsantrylderivate **5** und **6** nur über die AsX<sub>3</sub>-Verbindungen (**5**: X = F; **6**: X = Cl, Br, I) zugänglich sind. **8a** und **8b** entstehen in 65 bzw. 40% Ausbeute (bezogen auf **7a,b**) neben **9a,b** (~15%) beim Erhitzen unter Rückfluß in *p*-Xylol. Dies läßt den Schluß zu, daß nach homolytischer Dissoziation von **7** und CO-Abspaltung intermediär die Radikale **10a,b** entstehen, die dann mit Arsen zu den Verbindungen **8** weiterreagieren oder zu den Spezies **9** dimersisieren<sup>[9]</sup>.

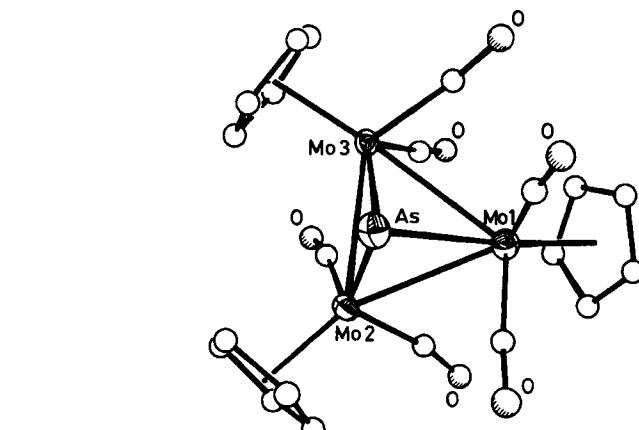
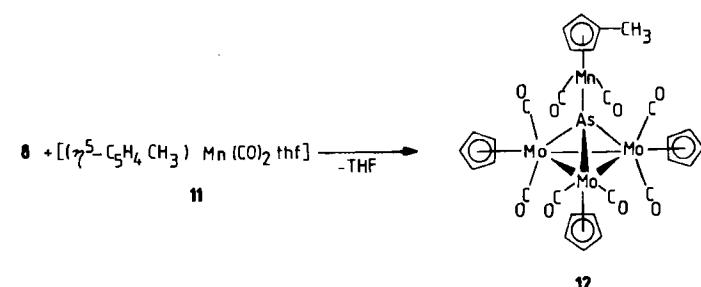


Abb. 1. Struktur von **8a** im Kristall [8].

In den Verbindungen **8** ist Arsen dreibindig; es kann daher von Elektrophilen angegriffen werden. Erwartungsgemäß reagiert **8a** mit dem substitutionslabilen THF-Komplex **11** (THF = Tetrahydrofuran) unter Bildung des Clusters **12**<sup>[10]</sup>



Eingegangen am 24. September,  
ergänzt am 25. Oktober 1984 [Z 1005]

- [\*] Prof. Dr. M. L. Ziegler, K. Blechschmitt, Dr. H. Pfisterer, T. Zahn  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der  
Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie von der Degussa AG unter-  
stützt.

- [1] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438.  
 [2] P. J. Sullivan, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1547.  
 [3] L. T. J. Delbaere, L. J. Kruczynski, D. W. McBride, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 307.  
 [4] A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Palyi, L. Marko, G. Bor, G. Natile, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 235.