

# RP-verbrückte Carbonylmetallcluster: Synthesen, Eigenschaften und Reaktionen

Von Gottfried Huttner\* und Konrad Knoll

Professor Larry F. Dahl gewidmet

Die Chemie der Carbonylmetallcluster ist kompliziert und eben erst in Ansätzen verstanden; daher bemüht man sich gegenwärtig vor allem um ein Verständnis der Reaktivität dieser Verbindungen. In dieser Übersicht werden Synthesen und Reaktionen von Clustern beschrieben, in denen die Carbonylmetallfragmente durch Hauptgruppenelemente verbrückt sind. Warum sollte man Cluster durch den Einbau eines Hauptgruppenelements noch komplizierter machen, als sie ohnehin sind? Am Beispiel  $\mu_3$ -verbrückter Carbonylmetallcluster wird gezeigt, daß das Hauptgruppenelement eine für die Analyse von Reaktionswegen wichtige Funktion erfüllt: Es hält die Carbonylmetallfragmente auch dann zusammen, wenn die Bindung zwischen ihnen im Verlauf einer Reaktion gebrochen wird. Dreikernige,  $\mu_3$ -verbrückte Cluster erweisen sich als klein genug, um die Einzelschritte cluster-typischer Reaktionen wie etwa der reversiblen Öffnung von Metall-Metall-Bindungen aufzuklären zu können. Zugleich sind sie groß genug, um durch ihre vielfältige Reaktivität zu überraschen. Daß man durch genaue Studien an dreikernigen, RX-verbrückten (X = N, P, As, Sb, Bi) Carbonylmetallclustern, einem sehr kleinen Ausschnitt der Carbonylmetallcluster-Chemie, allgemeine Reaktionsprinzipien dieser Chemie verstehen kann, soll gezeigt werden.

## 1. Einleitung

Niedermolekulare Carbonylübergangsmetallcluster sind als Modellsysteme angesehen worden<sup>[1]</sup>, durch deren Untersuchung man auf einfache Weise Einsicht in das komplexe Reaktionsgeschehen an katalytisch aktiven Metalloberflächen<sup>[2]</sup> erhalten könnte. Dies hat ebenso wie die Hoffnung, Cluster in der Katalyse einzusetzen zu können<sup>[3,4]</sup>, ein beträchtliches Forschungspotential in diesem Gebiet entstehen lassen. Eine unübersehbare Fülle von auf den ersten Blick in ihrer Kompliziertheit oft erstaunlichen Clustergerüsten ist synthetisiert und strukturanalytisch charakterisiert worden<sup>[5,6]</sup>. Dennoch: Nur wenige Reaktionen sind im Detail analysiert<sup>[7,8]</sup>! Bei der großen Zahl bekannter Cluster ist dies erstaunlich. Woran liegt es, daß man so viel über die Struktur von Clustern und so wenig über ihre Reaktivität weiß?

Die wichtigsten Gründe sind:

- Große Cluster sind ästhetisch schön! Das Vergnügen an der Synthese noch größerer, noch schönerer Clustergerüste lässt den Forscher die Frage nach der Reaktivität leicht vergessen.
- Cluster sind polyfunktionelle Moleküle! Alle Metall-Metall- und Metall-Ligand-Bindungen<sup>[9]</sup> sind potentiell reaktive Stellen. Einheitlich ablaufende Reaktionen sind ohne „Schutzgruppentechnik“ nicht wahrscheinlich.
- Cluster fragmentieren! Metall-Metall-Bindungen können im Verlauf von Reaktionen aufbrechen. Es bleibt

dann häufig unklar, ob eine Reaktion am Cluster oder an dessen einkernigen Bruchstücken stattgefunden hat.

Das Ziel, Reaktionen von Clustern zu verstehen, verlangt daher zuvorderst Beschränkung:

- Selbstbeschränkung durch „Sublimierung“ der Lust an schönen großen Clustern durch die Freude an der Einsicht in Reaktionen. Auch Reaktionen sind schön!
- Beschränkung auf „einfache“ Systeme mit möglichst wenigen reaktiven Stellen.
- Beschränkung der Reaktionsmöglichkeiten auch einfacher Systeme durch eine geeignete Schutzgruppentechnik.

Diese Aspekte führten zum Studium der Reaktionen verbrückter dreikerniger Carbonylmetallcluster, über die hier berichtet werden soll.

Cluster wie die in Abbildung 1 gezeigten erfüllen die Forderung nach „Einfachheit“, da sie mit ihrem Dreieck aus Metallatomen die kleinstmögliche Einheit mit einer „Metallfläche“ sind. Als Schutzgruppe wirkt der  $\mu_3$ -Brückenligand, der die Metallatome auch dann zusammenhält, wenn im Verlauf einer Reaktion Metall-Metall-Bindungen brechen.

## 1.1. Beschränkung des Themas<sup>[10]</sup>

Grundsätzlich können die Spezies R-EI (EI = Element der dritten bis sechsten Hauptgruppe) oder auch die Elemente EI selbst als Brückenliganden Z über drei aneinander gebundenen Metallzentren auftreten, jedoch sind die meisten clusterspezifischen Reaktionen mit RP-verbrückten Carbonylmetallclustern durchgeführt worden, und die-

[\*] Prof. Dr. G. Huttner [\*], Dipl.-Chem. K. Knoll  
Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[\*] Neue Adresse:  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

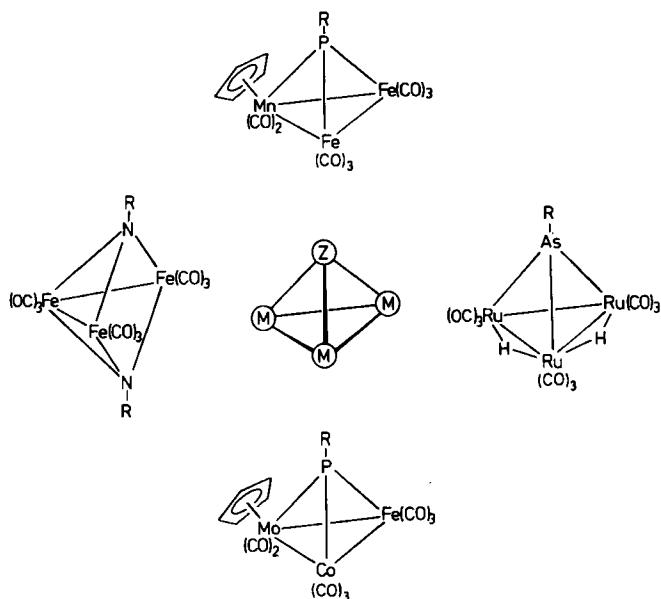


Abb. 1. Beispiele für  $\mu_3$ -verbrückte Cluster  $[(\mu_3\text{-}Z)\text{M}_3]$ .

ser Aspekt der Clusterchemie soll hier erstmals zusammenfassend dargestellt werden. Reaktionen an Clustern mit Brückenelementen der sechsten Hauptgruppe werden nur dann einbezogen, wenn sie unmittelbar zum Verständnis der Reaktivität von Komplexen mit Brückenliganden aus der fünften Hauptgruppe beitragen. Reaktionen am wohluntersuchten System  $[(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_3(\text{CO})_9]$  werden nicht besprochen, da sie zum einen zusammenfassend dargestellt sind<sup>[11]</sup> und zum anderen vorwiegend Reaktionen am organischen Rest R betreffen, insofern also nicht clusterspezifisch sind.  $\mu_2\text{-RX}$ -verbrückte Komplexe (X = P, As, Sb, Bi) sind keine Cluster; die Chemie dieser bei trigonal-planarer Koordination von X ungesättigten Systeme wurde ebenfalls schon zusammenfassend beschrieben<sup>[12, 13]</sup>.

In diesem Bericht wird neben der Reaktivität RX-verbrückter Cluster (X = N, P, As, Sb, Bi; X steht künftig immer für ein Element der fünften Hauptgruppe) auch deren Synthese besprochen, da es zu diesem Teilgebiet (außer für X = N<sup>[14]</sup>) noch keine Übersicht gibt.

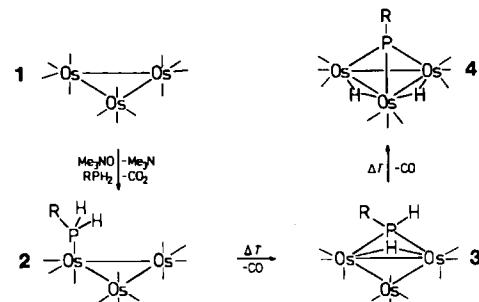
## 2. Synthese von Clustern mit $\mu_3\text{-RX}$ -Brücken

Als erste Verbindung mit  $\mu_3\text{-RP}$ -Gruppen wurde 1971  $[(\mu_3\text{-C}_6\text{F}_5\text{P})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  durch Umsetzung des entsprechenden Oligocyclophosphans mit Carbonyleisenverbindungen erhalten<sup>[15]</sup>. Obwohl Oligocyclophosphane als RP-Quellen bewährt sind<sup>[16]</sup> und sich daher zum Aufbau von  $\mu_3\text{-RP}$ -Gruppen anbieten, wurde dieser präparative Ansatz zur Synthese RP-verbrückter Cluster offenbar nicht weiterverfolgt; er ermöglichte jedoch die Darstellung zahlreicher sehr ungewöhnlicher Verbindungen mit RX-Oligomeren (X = P, As) als Liganden<sup>[17]</sup>.

Auch die naheliegende Umsetzung von Carbonylmetallverbindungen mit RXH<sub>2</sub> wurde bereits sehr früh angewendet<sup>[18]</sup>. Reaktionen zwischen Carbonylmetallverbindungen oder Carbonylmallatten und RXHal<sub>2</sub> bilden ein weiteres, gut belegtes Synthesekonzept<sup>[19]</sup>.

## 2.1. Synthesen ausgehend von RXH<sub>2</sub>

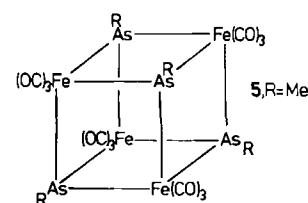
Für den systematischen Aufbau  $\mu_3\text{-RP}$ -verbrückter Cluster hat sich die Umsetzung von  $[\text{M}_3(\text{CO})_{12}]$ , M = Fe<sup>[20]</sup>, Ru<sup>[21, 22]</sup>, Os<sup>[22, 23]</sup>, mit RPH<sub>2</sub> bewährt, die glatt und übersichtlich die Verbindungen  $[(\mu_3\text{-RP})\text{M}_3(\text{CO})_9(\text{H})_2]$  liefert. Während diese Reaktion mit  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  ohne erkennbare Zwischenstufen in guten Ausbeuten zum Endprodukt führt<sup>[20]</sup>, können die Reaktionsschritte einzeln analysiert werden, wenn man das kinetisch und thermodynamisch stabilere  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  1 als Carbonylkomponente einsetzt<sup>[22, 23]</sup> (Schema 1): Zunächst wird eine axiale Carbonyl-



Schema 1. Schrittweiser Aufbau von  $\mu_3$ -RP-Brücken aus RPH<sub>2</sub> [•].

gruppe durch den Liganden RPH<sub>2</sub> ersetzt (2); die Koordinationsstelle für den Liganden muß dabei durch Me<sub>3</sub>NO freigesetzt werden, das diese Carbonylgruppe zu CO<sub>2</sub> oxidiert<sup>[24]</sup>. 2 lässt sich thermisch decarbonylieren; das dabei entstehende Elektronendefizit wird durch Bildung einer weiteren Os–P-Bindung unter Wanderung eines zunächst phosphorständigen Wasserstoffatoms in die  $\mu_2$ -Brückensposition über einer Metallkante ausgeglichen (3). Analog lässt sich 3 thermisch unter Decarbonylierung, Wanderung eines phosphorständigen Wasserstoffatoms an eine Metallkante und Bildung einer dritten Os–P-Bindung in den  $\mu_3$ -RP-verbrückten Cluster 4 umwandeln<sup>[22, 23]</sup>.

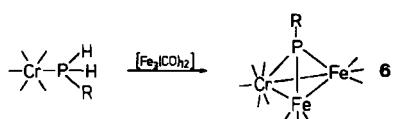
Das gleiche Reaktionsmuster wurde auch für die Umsetzung von  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  mit RPH<sub>2</sub> nachgewiesen<sup>[21]</sup>. Die Elementarschritte bei anderen Reaktionen, bei denen aus Carbonylmetallverbindungen und RPH<sub>2</sub><sup>[20]</sup> oder RAsH<sub>2</sub><sup>[23]</sup>  $\mu_3\text{-RX}$ -Brücken aufgebaut werden, dürften ähnlich sein, auch wenn der Nachweis der Zwischenschritte nicht gelingt. Dies gilt beispielsweise für die Thermolyse von  $[(\text{OC})_4\text{Fe}(\text{AsMeH}_2)]$ , die zum Cubangerüst von 5 führt<sup>[25]</sup>.



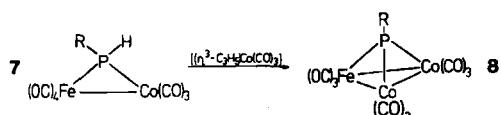
Reaktionen, bei denen RX-Gruppen aus RXH<sub>2</sub>-Vorstufen aufgebaut werden, können für die Synthese RX-verbrückter Heterometallcluster modifiziert werden: Komplexgebundene Phosphane oder Arsane [ $\text{L}_n\text{M}(\text{RXH}_2)$ ] rea-

[\*] Hier und im übrigen Text bedeutet ein von einem Metallzentrum ausgehender Strich eine CO-Gruppe.

gieren mit  $[Fe_3(CO)]_{12}$  zu  $\mu_3$ -RX-verbrückten Heterometallclustern. Zusammen mit der RX-Gruppe wird bei solchen Reaktionen das Organometallfragment  $L_nM$  als eines der drei Metallatome in die Basisfläche des  $\mu_3$ -RX-verbrückten Clusters eingeführt. Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von **6**<sup>[26]</sup>. Komplexe primärer Phosphane oder Arsane reagieren mit  $[M_3(CO)]_{12}$  ( $M = Ru, Os$ ) auf diese Weise meist glatt<sup>[26]</sup>.



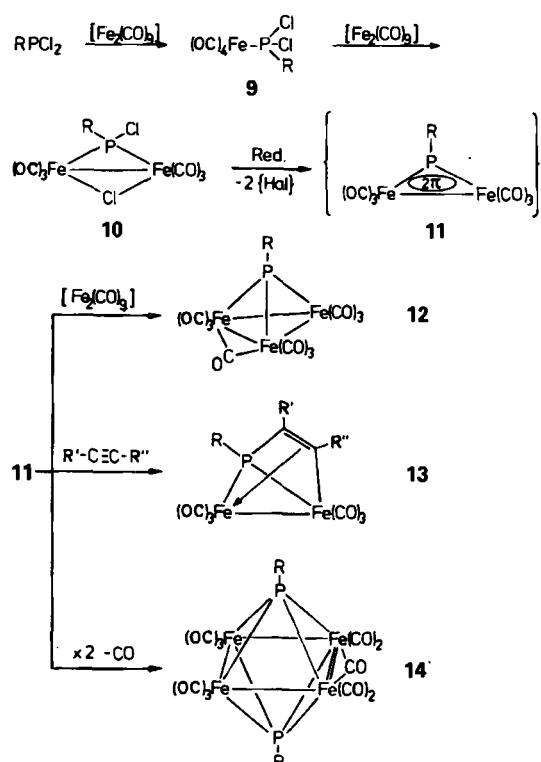
Statt terminal gebundener primärer Phosphane können auch PH-funktionelle Phosphidoliganden zweikerniger Eduktkomplexe wie **7** mit reaktiven Carbonylmetallverbindungen zu  $\mu_3$ -RP-verbrückten Clustern (z. B. **8**) umgesetzt werden<sup>[27]</sup>. Die Ausbeuten bei diesen Reaktionen sind oft gut, über den Reaktionsweg jedoch ist nichts bekannt.



Die Reaktionen können nicht mit einer einfachen Substitution eingeleitet sein, da Edukte wie  $[L_nM(RXH_2)]$  nicht als Donoren wirken können. Die Bindung zwischen M und X bleibt – wie die Stöchiometrie der Reaktionen zeigt – während der Reaktion erhalten. Entscheidend ist sicherlich die relative Schwäche von P–H- und As–H-Bindungen, so daß ein radikalischer Verlauf der Reaktionen plausibel erscheint. Radikalische Einschiebungen in P–H-Bindungen sind gut untersucht<sup>[28]</sup>. Zudem sollten die Radikale  $[L_nM(RXH)]^\circ$  elektronisch besonders stabilisiert sein<sup>[29]</sup>.

## 2.2. Synthesen ausgehend von $RXHal_2$

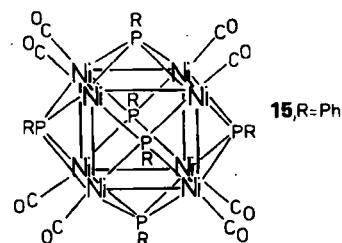
Die Reaktionen von Carbonylmetallverbindungen oder Carbonylmetallaten mit den Halogenverbindungen der schwereren Hauptgruppenelemente wurden schon von *W. Hieber* et al. in klassischen Arbeiten beschrieben<sup>[30]</sup>. Frühe systematische Arbeiten von *L. Markó* et al.<sup>[32, 35, 36]</sup> im System  $XHal_3/[Co(CO)_4]^\ominus$  führten zu einer detaillierten Kenntnis der elementverbrückten Cluster  $[(\mu_3-X)-Co_3(CO)_9]^{31-36}$ . Die Strukturanalysen zu den frühen Arbeiten stammen nahezu ausnahmslos von der Arbeitsgruppe von *L. F. Dahl*<sup>[34, 35]</sup>, in der auch die Eignung dieser Reaktionen zum Aufbau ungewöhnlicher Liganden wie As<sub>2</sub> in  $[Co_2(CO)_6(\mu_2-\eta^2-As_2)]$  erkannt wurde<sup>[35]</sup>.  $\mu_3$ -RX-verbrückte Cluster wurden auf diesem Weg erst relativ spät synthetisiert<sup>[37-39]</sup>. Eine Vorstellung vom Ablauf solcher Reaktionen gibt Schema 2 für ein genau untersuchtes Beispiel<sup>[40]</sup>: Dihalogenphosphane reagieren mit  $[Fe_2(CO)_9]$  zu den  $Fe(CO)_4$ -Derivaten **9**. Mit weiterem  $[Fe_2(CO)_9]$  erhält man die zweikernigen ( $\mu_2$ -Cl)( $\mu_2$ -RPCl)-verbrückten Cluster **10**, deren Bildung über die Einschiebung eines carbenanalogen<sup>[41]</sup>  $Fe(CO)_4$ -Teilchens in eine P–Cl-Bindung und anschließende Decarbonylierung unter Bildung einer Metall-Metall-Bindung sowie Übergang des zunächst ter-



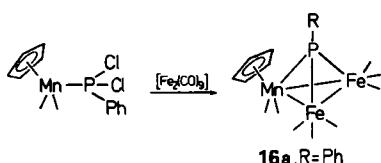
Schema 2. Schrittweiser Aufbau von  $\mu_3$ -RP-Brücken aus  $RPCl_2$ .

minal Fe-gebundenen Chloratoms in die Brückenposition erklärt werden kann. Reduktive Enthalogenierung von **10** führt vermutlich zu dem ungesättigten  $2\pi$ -System **11**, dessen Existenz durch die Befunde von Abfangreaktionen wahrscheinlich gemacht wird: Mit  $[Fe_2(CO)_9]$ , das als  $Fe(CO)_4$ -Quelle dient, wird der  $\mu_3$ -RP-verbrückte Cluster **12** gebildet<sup>[40]</sup>. Alkine stabilisieren **11** in Form der Addukte **13**<sup>[42]</sup>. Ohne Abfänger geht **11** unter Dimerisierung und Decarbonylierung in den zweifach  $\mu_4$ -RP-verbrückten Cluster **14** über<sup>[40]</sup>, der auch auf anderem Wege zugänglich ist<sup>[43]</sup> (siehe Abschnitt 9). Die Produkte **12–14** werden jeweils in guter Ausbeute erhalten.

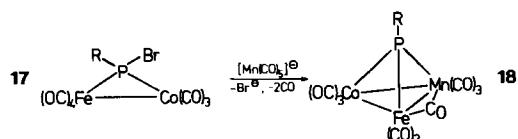
Nur selten können die Zwischenstufen der reduktiven Enthalogenierung von  $RXHal_2$  zu  $\mu$ -RX-Gruppen einzeln nachgewiesen werden. So bildet sich bei der Umsetzung von  $[Ni_3(CO)_6]^{2\ominus}$  mit  $PhPCl_2$  als einziges identifiziertes Produkt der Cluster **15**<sup>[44]</sup>, in dem alle sechs Flächen eines aus acht Ni(CO)-Einheiten aufgebauten Würfels von  $\mu_4$ -PhP-Gruppen überbrückt sind<sup>[45]</sup>.



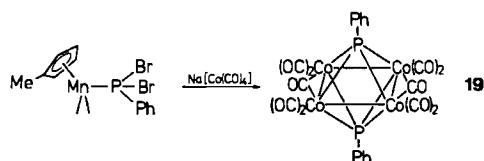
Wie in Abschnitt 2.1 für  $RXH_2$  als Edukt gezeigt, kann auch mit  $RXHal_2$  das Verfahren so modifiziert werden, daß es den Aufbau  $\mu_3$ -RX-verbrückter Heterometallcluster zuläßt. Das erste Beispiel einer solchen Synthese ist die Umsetzung von  $[Cp(OC)_2Mn(PhPCl_2)]$  ( $Cp = \eta^5-C_5H_5$ ) mit  $[Fe_2(CO)_9]$  zu **16a**<sup>[46]</sup>.



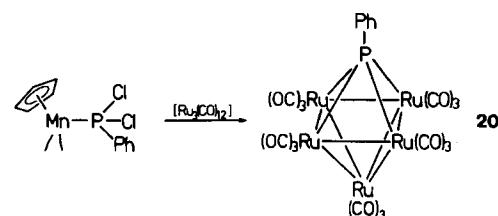
Weitere Anwendungen dieses Syntheseprinzips sind bekannt<sup>[47-50]</sup>. Geht man von zweikernigen, am Phosphoratom geeignete funktionalsierten  $\mu_2$ -Phosphido-Heterometallkomplexen aus, so lassen sich  $\mu_3$ -RP-verbrückte Cluster mit drei verschiedenen Metallen in der Basisfläche einfach synthetisieren (z.B. 18 aus 17<sup>[51]</sup>). Nicht immer gelingt



bei dieser Reaktionsführung die gleichzeitige Einführung von RX und L<sub>n</sub>M in den Cluster. Beispielsweise ergibt die Reaktion von [(MeC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)(OC)<sub>2</sub>Mn(PhPBr<sub>2</sub>)] mit Na[Co(CO)<sub>4</sub>]<sup>[52]</sup> die auf anderem Wege einfacher darstell-

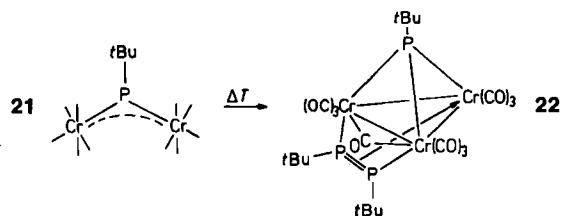


baren<sup>[53]</sup> Cluster 19. Ähnlich entsteht bei der Umsetzung von [Cp(OC)<sub>2</sub>Mn(PhPCl<sub>2</sub>)] mit [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] der  $\mu_4$ -PhP-verbrückte Cluster 20<sup>[54]</sup>.

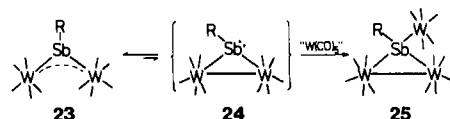


Mit der Chemie zweikerniger Phosphiniden-, Arsinen-, Stibinen- und Bismutinidenkomplexe [(L<sub>n</sub>M)<sub>2</sub>XR] (L<sub>n</sub>M = 16-Elektronenfragment wie Cp(OC)<sub>2</sub>Mn oder (OC)<sub>5</sub>Cr)<sup>[12, 13]</sup> ist die Chemie dreikerniger,  $\mu_3$ -verbrückter Cluster in mehrfacher Weise verknüpft:

- Die zweikernigen Komplexe, die das Hauptgruppenelement X trigonal-planar koordiniert enthalten, sind zum Teil auf ähnlichen Wegen zugänglich<sup>[12, 13]</sup> wie die  $\mu_3$ -verbrückten Cluster.
- Dreikernige,  $\mu_3$ -RX-verbrückte Cluster können als  $\pi$ -Komplexe solcher „-iniden“-Komplexe aufgefaßt werden<sup>[46]</sup> (siehe Abschnitt 9).
- Zweikernige „-iniden“-Komplexe<sup>[12, 13, 55]</sup> wie 21 können für den Aufbau  $\mu_3$ -RX-verbrückter Cluster (22) eingesetzt werden<sup>[56]</sup>.
- Über eine Valenztautomerie stehen Stibinenkomplexe 23 mit Stibamettallacyclen 24 im Gleichgewicht<sup>[12, 13]</sup>, die

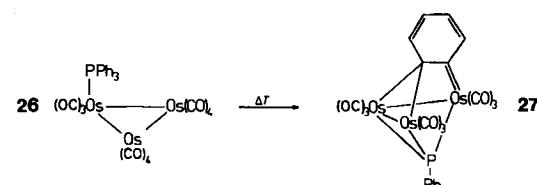


sich als Lewis-Basen mit 16-Elektronen-Fragmenten unter Bildung  $\mu_3$ -RSb-verbrückter Komplexe 25 abfangen lassen<sup>[57]</sup>.

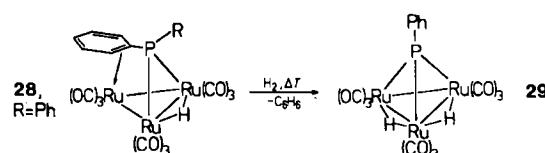


### 2.3. Synthesen durch Spaltung von P–C- oder P–O-Bindungen

Unter dem Aspekt, daß Phosphane und Phosphite häufig als Stützliganden in katalytisch aktiven Systemen<sup>[58]</sup> eingesetzt werden, ist die Beobachtung interessant, daß R<sub>3</sub>P-substituierte Cluster beim Erhitzen in  $\mu_3$ -RP-funktionalisierte Komplexe übergehen<sup>[59]</sup>. Sowohl einzähnige Phosphane oder Phosphite als auch zweizähnige Phosphane können unter Bildung von  $\mu_3$ -RP-Gruppen fragmentieren. So entsteht z.B. ein zu 20 analoger Komplex (POMe statt PPh, Os statt Ru) bei der Thermolyse von [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(P(OMe)<sub>3</sub>)]<sup>[60]</sup>. Die Thermolyse von [Os<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)] 26 führt unter anderem zum Cluster 27, in dem ein an einer Kante geöffnetes Osmium-Dreieck auf einer Seite von einer  $\mu_3$ -PhP-Gruppe und auf der anderen Seite von einem ungewöhnlich gebundenen Arin-Rest koordiniert wird<sup>[61]</sup>.

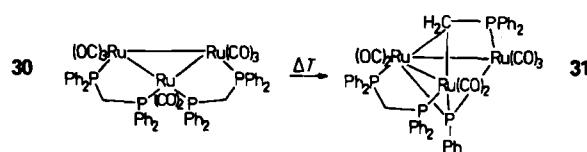


Es ist sicher, daß die Bildung von  $\mu_3$ -RP-Gruppen aus R<sub>3</sub>P-Liganden schrittweise verläuft. Daß R<sub>2</sub>P-verbrückte Komplexe hierbei eine Rolle spielen können, zeigt die Umwandlung von 28 in 29<sup>[62]</sup>: Der Phosphidokomplex 28, R = Ph, der zugleich das erste Beispiel für die  $\eta^2$ -Koordination einer phosphidgebundenen Arylgruppe ist (siehe auch Abschnitt 8.2), reagiert hydrogenolytisch unter Abspaltung von Benzol zum  $\mu_3$ -PhP-verbrückten Komplex 29. (Die Synthese des analogen Osmiumkomplexes 4 ist in Abschnitt 2.1 beschrieben.)



Bisphosphinomethanliganden können in Gegenwart von Carbonylmétallverbindungen ebenfalls unter Bildung von

$\mu_3$ -RP-Gruppen fragmentieren. Die erste Umwandlung dieser Art ist die Synthese von 31 aus 30<sup>[63]</sup>.

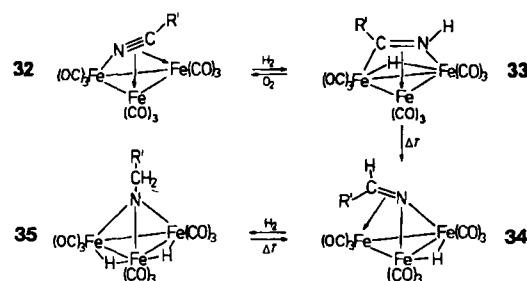


Nach diesem Reaktionsprinzip sind aus Carbonyleisenverbindungen und Chelatliganden vom Typ RHPCH<sub>2</sub>PHR viele Verbindungen mit  $\mu_3$ - oder  $\mu_4$ -RP-Gruppen zugänglich, die außerdem meist verschiedene Fragmente der eingesetzten Liganden unterschiedlichst koordiniert enthalten<sup>[64]</sup>.

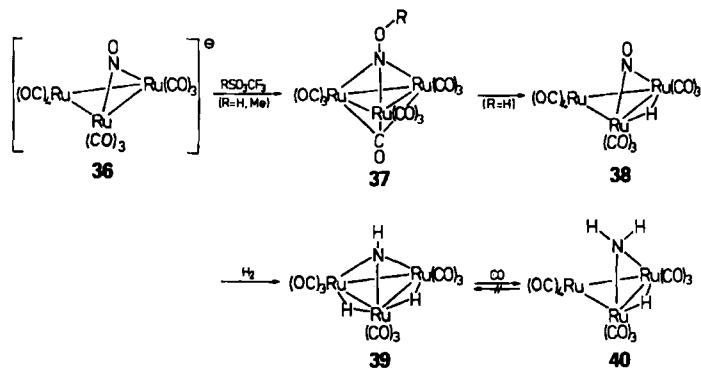
### 3. Synthese von Clustern mit $\mu_3$ -RN-Brücken

$\mu_3$ -RN-verbrückte Cluster lassen sich nach den für die  $\mu_3$ -RX-Komplexe der schwereren Gruppenhomologen X in Abschnitt 2 beschriebenen Methoden in der Regel nicht aufbauen. N–H-Bindungen sind im allgemeinen zu stabil, als daß die Energie, um sie zu brechen, durch die bei der Umwandlung eines Amins in ein  $\mu_3$ -fixiertes Nitren RN freiwerdende Energie ausgeglichen werden könnte. Nur bei schwereren Übergangselementen mit generell festeren Bindungen sind daher entsprechende Umwandlungen möglich. Das analoge Verfahren zu dem in Abschnitt 2.2 besprochenen verbietet sich wegen der stark oxidierenden Wirkung von RNH<sub>2</sub>. Allerdings existiert eine ganze Reihe von Syntheseäquivalenten für RN (NO<sup>[65, 66]</sup>, RNO<sub>2</sub><sup>[67]</sup>, RN<sub>3</sub><sup>[68]</sup>, RCN<sup>[69, 70]</sup>, (RN)<sub>2</sub>S<sup>[67, 71]</sup>, etc ...), für die es bei den schweren Elementen X meist keine stabilen Analoga gibt und die sich für den Aufbau von  $\mu_3$ -RN-Gruppen eignen. Die daraus entwickelte vielfältige Synthesechemie ist verschiedentlich zusammenfassend dargestellt worden<sup>[14]</sup>, so daß hier nur einige ausgewählte Aspekte behandelt werden sollen.

In einer eleganten Untersuchung haben H. D. Kaesz et al. die vollständige Reaktionssequenz einer Umwandlung von clustergebundenem Nitril (32) in einen  $\mu_3$ -RN-Liganden (35) aufgeklärt<sup>[69]</sup>; die wichtigsten Zwischenstufen dabei sind 33 und 34<sup>[72]</sup>.



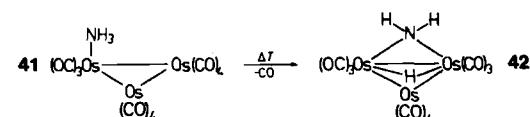
Ebenfalls sehr gut untersucht ist die Umwandlung von NO- in RN-Gruppen<sup>[66]</sup> (Schema 3). So addiert die  $\mu_2$ -NO-Gruppe des anionischen Komplexes 36 Elektrophile unter Bildung des  $\mu_3$ -RON-Liganden von 37. Aus der  $\mu_3$ -HON-Verbindung 37, R = H, bildet sich, katalysiert durch Basen wie F<sub>3</sub>CCOO<sup>⊖</sup>, die thermodynamisch offenbar stabilere tautomere Verbindung 38. Aus 38 entsteht mit H<sub>2</sub> der  $\mu_3$ -



Schema 3. Schrittweise Umwandlung von NO- in RN-Gruppen.

HN-verbrückte Komplex 39. Die Einzelschritte dieser Reaktion sind nicht bekannt. Es ist jedoch sicher, daß zum Aufbau der  $\mu_3$ -HN-Gruppe im letzten Schritt nicht  $\mu_2$ -H<sub>2</sub>N in  $\mu_3$ -HN umgewandelt wird: Bei der Umsetzung mit CO entsteht aus 39 der  $\mu_2$ -H<sub>2</sub>N-verbrückte Komplex 40, der sich jedoch, anders als der entsprechende Phosphorkomplex 3 (Abschnitt 2.1), nicht unter Decarbonylierung und Wasserstoffwanderung in den  $\mu_3$ -verbrückten Komplex (39) umwandelt.

Ähnlich verläuft die Thermolyse ( $T = 170^\circ\text{C}$ ) von 41 unter einfacher Wasserstoffwanderung nur bis zum  $\mu_2$ -H<sub>2</sub>N-verbrückten Komplex 42<sup>[74]</sup>, während die zu 42 analogen  $\mu_2$ -RHP-verbrückten Komplexe bei vergleichsweise milden Bedingungen unter Wasserstoffwanderung in  $\mu_3$ -RP-verbrückte Komplexe übergehen<sup>[22, 23]</sup>. Grundsätzlich können



aber auch  $\mu_2$ -RHN-Gruppen in  $\mu_3$ -RN-Gruppen umgewandelt werden; dies zeigt die Decarbonylierung von  $[(\mu_2\text{-MeHN})(\mu_2\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$  zu  $[(\mu_3\text{-MeN})(\mu_2\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_9]$  bei  $T = 150^\circ\text{C}$ <sup>[67]</sup>. Daß N–H-Bindungen stabiler sind als P–H-Bindungen und Osmium- oder Ruthenium-Phosphor-Bindungen fester sind als Bindungen von Stickstoff zu diesen Elementen, macht den Unterschied in der Reaktivität der  $\mu_2$ -RHN- und  $\mu_2$ -RHP-Gruppen verständlich.

### 4. Eigenschaften dreikerniger, $\mu_3$ -verbrückter Carbonylkomplexe

#### 4.1. Bindungsmodelle

Dreikernige Komplexe, in denen Carbonylmetallfragmente wie in Abbildung 1 gezeigt durch einen  $\mu_3$ -Brückenliganden zusammengehalten werden, sind in der Regel diamagnetisch und erfüllen die auf einer Beschreibung mit lokalisierten Bindungen beruhende 18-Elektronen-Regel. Die Brückenliganden RX steuern dabei als isolobale Analoga der Brückenelemente Y (Y = O, S, Se, Te) vier Elektronen zur Elektronenbilanz des Clusters bei (siehe Abschnitt 9). Die Chalkogen-Brückenelemente Y weisen daher ein vom Cluster weg weisendes freies Elektronenpaar auf, das für den Aufbau mehrkerniger Komplexe genutzt

werden kann<sup>[75-77]</sup>. Entsprechend verfügen die  $\mu_3$ -X-Liganden ( $X = N, P, As, Sb$ ) über ein freies koordinationschemisch nutzbares Elektronenpaar<sup>[32, 52, 55, 78, 79]</sup>; zur Elektronenbilanz tragen sie mit drei Elektronen bei.  $\mu_3$ -RY-Liganden sind mit fünf Elektronen an der Bindung im Cluster beteiligt.

Diese Zählregeln stimmen mit der Aussage überein, daß ein Clusterbaustein mit drei Valenzorbitalen und den in ihnen vorhandenen Elektronen zur Clusterbindung beiträgt<sup>[80]</sup>. Modelle mit delokalisierten Bindungen für Käfigverbindungen benutzen dieses Konzept<sup>[80]</sup>; die angegebene Zählweise ist daher sowohl im Rahmen der 18-Elektronen-Regel als auch innerhalb der neueren Betrachtungsweisen adäquat (siehe auch Abschnitt 9). So führen etwa bei den Verbindungen in Abbildung 1 beide Betrachtungsweisen zum selben Resultat; bei größeren Clustern, z. B. 14, ist die Beschreibung mit delokalisierten Bindungen (Abschnitt 9) besser.

Viele der Eigenschaften dreikerniger,  $\mu_3$ -verbrückter Carbonylkomplexe lassen sich daraus ableiten, daß HOMO und LUMO solcher Cluster im wesentlichen metallzentriert sind und das HOMO M-M-bindenden, das LUMO M-M-antibindenden Charakter hat<sup>[81]</sup>. Die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen entsprechen dieser einfachen Vorstellung<sup>[82, 83]</sup>.

## 4.2. Analytische Befunde

**IR-Spektren:** IR-Spektren im Bereich der CO-Valenzschwingung sind für die Identifizierung der Verbindungen und für die Verfolgung von Reaktionen sehr nützlich. Wie bei einkernigen Carbonylkomplexen liefern sie zugleich Information über die Elektronendichte an den Metallzentren, die ihre Überschussladung an die Carbonylgruppen weitergeben; die CO-Valenzschwingungen absorbieren daher wie üblich<sup>[84]</sup> mit zunehmender Ladungsdichte am Metall langwelliger, mit zunehmender positiver Ladung kurzwelliger. IR-Spektren im langwelligen Bereich oder Raman-spektren<sup>[85]</sup>, die Aussagen über das Metall-Metall-Bindungssystem liefern könnten, sind für die in diesem Beitrag diskutierten Cluster nicht bekannt.

**Elektronenspektren:** Dreikernige Carbonylmetallcluster sind farbig. Die Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich beruhen auf Elektronenübergängen zwischen im wesentlichen metallzentrierten Orbitalen. Mit zunehmender Festigkeit der Metall-Metall-Bindungen verschieben sich die Absorptionen dementsprechend zu höheren Frequenzen (vgl.  $[(\mu_3\text{-RP})(\mu_2\text{-H})_2\text{M}_3(\text{CO})_9]$ : M = Fe braun, M = Ru orange, M = Os blaßgelb).

**EPR-Spektren:** Für die paramagnetische Verbindung  $[(\mu_3\text{-RP})\text{Co}_3(\text{CO})_9]^\ominus$ <sup>[30]</sup>, mit einem Elektron mehr als nach den üblichen Zählregeln für eine stabile Verbindung zu erwarten, wurde aus dem Fehlen der Phosphorkopplung im EPR-Signal auf die ausschließliche Metallzentrierung des nur einfach besetzten Molekülorbitals geschlossen<sup>[86]</sup>. Eine sorgfältige EPR-spektroskopische Studie an orientierten Einkristallen von  $[(\mu_3\text{-S})\text{Co}_3(\text{CO})_9]^\ominus$  kommt zum gleichen Ergebnis<sup>[81]</sup>. Das EPR-Spektrum des Heterometallcluster-anions  $[(\mu_3\text{-S})\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CO})_9]^\ominus$  läßt auf eine nicht gleichförmige Verteilung des ungepaarten Elektrons im Metallacyclus schließen<sup>[87, 88]</sup>.

**NMR-Spektren:** Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale von  $\mu_3$ - oder  $\mu_4$ -RP-Gruppen sind gegenüber denen von Organophosphorverbindungen in der Regel zu hohen Frequenzen verschoben. Zwischen dem Ausmaß der paramagnetischen Verschiebung und der Farbe der Verbindungen besteht eine qualitative Korrelation: Je längerwellig die UV/VIS-Absorption ist, desto stärker ist die paramagnetische Verschiebung. In der Reihe  $[(\mu_3\text{-PhP})(\mu_2\text{-H})_2\text{M}_3(\text{CO})_9]$  findet man folgende  $^{31}\text{P}$ -NMR-Verschiebungen: M = Os (blaßgelb),  $\delta = 119$ <sup>[23]</sup>; M = Ru (orange),  $\delta = 279$ <sup>[26]</sup>; M = Fe (braun),  $\delta = 380$ <sup>[20]</sup>. Diese Beobachtung legt die Deutung nahe, daß die paramagnetische Verschiebung der Phosphorresonanzsignale zu einem erheblichen Teil auf den kleinen HOMO-LUMO-Abstand der Komplexe zurückzuführen ist. Die besonders starke paramagnetische Verschiebung der Phosphorresonanzsignale in zweikernigen Phosphidenkomplexen ( $[(\mu_2\text{-tBuP})(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2]$ ,  $\delta = 1362$ <sup>[89]</sup>) kann in diesem Modell sehr gut verstanden werden<sup>[90]</sup>.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind hier, wie generell bei Carbonylmetallclustern, nützlich, um das Austauschverhalten der CO-Liganden zu untersuchen<sup>[91]</sup>.

**Mößbauer-Spektren:** Obwohl sehr viele  $\mu_3$ - und  $\mu_4$ -RP-verbrückte Cluster mit Carbonyleisengruppen bekannt sind, wurde die Mößbauer-Spektroskopie kaum zur Analyse der Bindungsverhältnisse eingesetzt<sup>[92]</sup>.

**Elektrochemie:** Nachdem das HOMO in einem Cluster in der Regel M-M-bindenden, das LUMO M-M-antibindenden Charakter aufweist, betreffen Redoxreaktionen zunächst vor allem das Metall-Metall-Bindungssystem. Da Metall-Metall-Bindungen, zumindest bei 3d-Metallen, relativ schwach sind, sollte weder die Einelektronenoxidation noch die Einelektronenreduktion viel Energie benötigen. Anders gesagt: Cluster sollten sich leicht elektrochemisch sowohl oxidieren als auch reduzieren lassen. Die grundlegenden Arbeiten von L. F. Dahl et al. zu diesem Thema am Cluster  $[\text{Cp}_3\text{Co}_3\text{S}_2]$  bestätigen dies<sup>[93]</sup>; sie zeigen auch, daß die Gesamtelektronenzahl eines Clusters vor allem die Bindungsbeziehung zwischen den Metallzentren beeinflußt<sup>[94]</sup>. In  $\mu_3$ -verbrückten Carbonylmetallclustern ist die Redoxaktivität nicht so ausgeprägt wie in den notorisch redoxaktiven Schwefel-Cubansystemen<sup>[95]</sup>.

Reversible Einelektronenreduktionsprozesse findet man z. B. für  $[(\mu_3\text{-RP})\text{Co}_3(\text{CO})_9]^\ominus$ <sup>[86]</sup> sowie für entsprechende Heterometallcluster, in denen ein oder zwei  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragmente durch andere Organometallfragmente ersetzt sind<sup>[86-88]</sup>. Häufiger jedoch sind Einelektronenreduktionen edelgaskonfigurierter Carbonylmetallcluster irreversibel: Durch Besetzung des M-M-antibindenden LUMO's werden die Metall-Metall-Bindungen geschwächt, und die Komplexe werden substitutionslabil (siehe Abschnitt 4.1). Oft sind daher Cyclovoltammogramme, die im koordinierenden Lösungsmittel  $\text{CH}_3\text{CN}$  irreversibel erscheinen, im „nicht“ koordinierenden Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  reversibel.

Die Einelektronenoxidation edelgaskonfigurierter dreikerniger Carbonylmetallcluster ist fast immer irreversibel: Die Metall-Metall-Bindungen werden durch Entfernen eines Elektrons aus dem M-M-bindenden HOMO geschwächt; zusätzlich wird wegen der positiven Ladung die Bindung zu den Carbonylgruppen labiler. Wenn ein Teil der Carbonylgruppen durch Donorliganden ersetzt ist<sup>[96]</sup>, können jedoch auch Einelektronenoxidationen reversibel werden<sup>[97]</sup>.

**Massenspektren:** Die meisten  $\mu_3$ -verbrückten, dreikernigen Carbonylmetallcluster ergeben bereits unter EI-Bedingungen gut auswertbare Massenspektren, die Signale des Molekül-Ions und der daraus durch schrittweise Decarbonylierung abgeleiteten Fragmente enthalten. Mitunter wird auch eine Decarbonylierungsreihe von zweifach positiv geladenen Cluster-Ionen beobachtet.

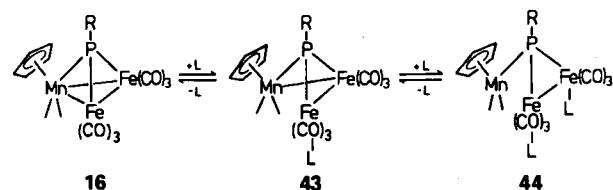
Das energetisch tiefliegende LUMO macht die Cluster der Negativ-Ionen-Massenspektrometrie<sup>[98]</sup> zugänglich: Die relativen Ausbeuten an negativen Ionen unter EI-Bedingungen sind wenigstens so hoch wie bei den Standardbeispielen für Negativ-Ionen-Massenspektrometrie (z. B.  $C_6H_3Cl_2NO_2^{[99]}$ ). Während aber bei diesen organischen Verbindungen fast ausschließlich strukturchemisch nur wenig informative Anionenfragmente wie  $Cl^-$  oder  $NO_2^-$  auftreten<sup>[99]</sup>, ist bei  $\mu_3$ -RP-verbrückten Carbonylmetallclustern das Clustergerüst Träger der negativen Ladung<sup>[100]</sup>.  $M^{0-}$  wird nicht beobachtet, das intensivste Signal tritt meist für  $M^{0-} - CO$  auf<sup>[98, 100]</sup>. Die Labilität der Metall-Ligand-Bindungen von Cluster-Radikalionen<sup>[88, 101]</sup> ist damit auch in der Gasphase evident.

## 5. Substitutionsreaktionen

### 5.1. Substitution als Additions-Eliminierungs-Sequenz

Substitutionsreaktionen an einkernigen Carbonylkomplexen werden in der Regel dissoziativ, d. h. durch Spaltung der M-CO-Bindung, eingeleitet<sup>[102]</sup>. Die Aktivierung kann dabei thermisch, photochemisch, durch Einelektronenredoxprozesse oder auf andere chemische Art erfolgen<sup>[102]</sup>. An Clustern laufen bei den gleichen Aktivierungsprozessen ebenfalls Substitutionsreaktionen ab. Vor allem bei Clustern von 3d-Metallen tritt wegen der schwächeren Metall-Metall-Bindungen als Nebenreaktion, die unter Umständen zur Hauptreaktion werden kann, Desintegration des Clustergerüsts unter Bildung einkerniger Verbindungen ein<sup>[103, 104]</sup>. Kinetische Studien werden durch diese Nebenreaktionen erschwert; obwohl die teilweise Fragmentierung der Cluster unmittelbar auf die Reaktivität von Metall-Metall-Bindungen hinweist, werden für den Ersatz von Carbonylgruppen an Clustern in Anlehnung an die Chemie einkerniger Komplexe vorwiegend M-CO-dissoziative Mechanismen diskutiert<sup>[104]</sup>. Am Beispiel von  $[Ir_4(CO)_{12}]$  war allerdings schon früh gezeigt worden<sup>[105]</sup>, daß Substitutionen auch assoziativ eingeleitet sein können. Der Nachweis dafür, daß der Ersatz von Carbonylgruppen an Clustern durch die Reaktivität der Metall-Metall-Bindungen vermittelt wird, gelang an  $\mu_3$ -RP-verbrückten Clustern: Heterometallcluster vom Typ 16 reagieren mit Zweielektronen-Donoren L ( $L = CO, R_3P$ , etc.) zu den Addukten 43, in denen L unter Öffnung einer Mangan-Eisen-Bindung an ein Eisenzentrum addiert worden ist<sup>[106]</sup>. Die zweite Mangan-Eisen-Bindung von 43 reagiert in gleicher Weise, so daß die Cluster 43 mit weiterem L zu den zweifach kantengeöffneten Addukten 44 umgesetzt werden können. Beide Reaktionen sind streng reversibel: Unter schrittweiser Eliminierung von L wandelt sich 44 über 43 in den geschlossenen tetraedrischen Edukt-Cluster 16 um<sup>[106, 107]</sup>. Diese Reaktionsfolge zeigt erstmals für drei-kernige Cluster, daß Metall-Metall-Bindungen unter Addi-

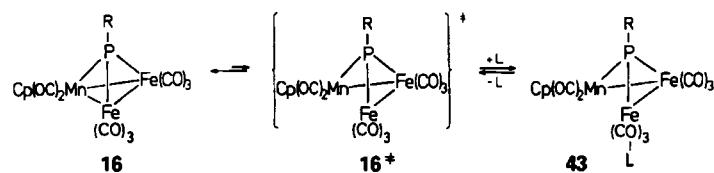
tion von Donorliganden geöffnet und unter deren Eliminierung wieder geschlossen werden können.



An zweikernigen Verbindungen war dieses Reaktivitätsmuster von Metall-Metall-Bindungen schon früh nachgewiesen worden<sup>[108]</sup>. Auch für andere drei- und mehrkernige Cluster sind in den letzten Jahren zahlreiche derartige Prozesse bekannt geworden<sup>[109]</sup>, von denen die schrittweise „Entfaltung“ des trigonal-bipyramidalen Clusters  $[Os_5(CO)_{16}]$  und seiner Derivate<sup>[110]</sup> bis hin zu einer Struktur mit zwei eckenverknüpften Dreiecken das eindrucksvollste Beispiel ist.

### 5.2. Cluster als valenztautomere Systeme

Der Mechanismus der reversiblen Öffnung einer Metall-Metall-Bindung wurde am System 16/43 für eine Reihe von Substituenten R und Liganden L mit Kinetikmethoden analysiert<sup>[111]</sup>: Die Öffnungsreaktion scheint zunächst einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung zu folgen (erster Ordnung bezüglich L und bezüglich 16); bei großem Ligandenüberschuß wird jedoch eine relative Hemmung beobachtet, die ein vorgelagertes Gleichgewicht belegt. Die Aktivierungsparameter für die Bildung der im Gleichgewicht vorgelagerten Spezies  $16^+$  ergeben sich – notwendigerweise unabhängig von L – für  $16a^+$  ( $R = Ph$ ) zu  $\Delta H^+ = 93 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $\Delta S^+ = 34 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Beide



Werte sind in Einklang mit dem Strukturvorschlag  $16^+$ , einer kantengeöffneten Form des Edukts 16: Bindungenthalpien von 3d-Metallen in Clustern betragen etwa 100 kJ mol<sup>-1</sup><sup>[112]</sup>; die Aktivierungsentropie für die Bildung von  $16^+$  sollte wegen des Spannungsabbaus beim Übergang zum kantengeöffneten Intermediat positiv sein. Die Öffnung einer Metall-Metall-Bindung durch einen Zweielektronenliganden L entspricht also dem Absangen der mit dem geschlossenen Cluster in einem Valenztautomerengleichgewicht stehenden kantengeöffneten Spezies. Die Rückbildung von 16 aus 43 folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bezüglich 43. Die Aktivierungsparameter lassen hier darauf schließen, daß diese Rückreaktion durch die Dissoziation von L eingeleitet wird<sup>[111]</sup>.

Das entscheidende Ergebnis dieser Untersuchungen ist, daß Metall-Metall-Bindungen nicht – etwa im Sinne einer  $S_N2$ -Reaktion – durch das Nucleophil L geöffnet werden, sondern daß vielmehr eine als Valenztautomer im Gleich-

gewicht vorhandene kantengeöffnete, ungesättigte Form des Clusters durch das Nucleophil L abgefangen wird.

### 5.3. Cluster als sterisch abgeschirmte Systeme

Eine Synchronreaktion zwischen einem Liganden L und einer Metall-Metall-Bindung ist darüber hinaus auch aus räumlichen Gründen schlecht möglich: Metall-Metall-Bindungen in gesättigten Carbonylmetallclustern sind derart abgeschirmt, daß auch ein sterisch wenig anspruchsvoller Ligand sich ihnen nicht so weit nähern kann, wie es für den Beginn einer direkten Wechselwirkung erforderlich wäre. Diese Aussage wird durch Kinetikstudien zur Deprotonierung des Clusters **45a** unter Bildung von **46a** belegt (Tabelle 1)<sup>[113]</sup>.

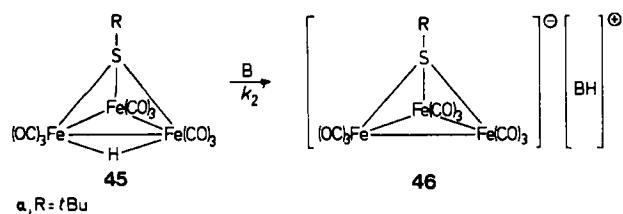


Tabelle 1. Kinetik der Deprotonierung von **45a** [a].

Base B	<i>n</i> BuNH <sub>2</sub>	<i>n</i> Bu <sub>2</sub> NH	<i>n</i> Bu <sub>3</sub> N	[b]
<i>k</i> <sub>2</sub> [L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	2.8	4.3 · 10 <sup>-2</sup>	1.5 · 10 <sup>-3</sup>	6 · 10 <sup>-4</sup>
<i>k</i> <sub>H</sub> / <i>k</i> <sub>D</sub>	13	3.6	1.6	1.1

[a] *T* = 303 K; Solvens: Toluol. [b] 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin.

Die Deprotonierung von **45a** mit verschiedenen Aminen als Base B in Toluol ist erster Ordnung bezüglich **45a** und erster Ordnung bezüglich B. Die Geschwindigkeitskonstanten *k*<sub>2</sub> nehmen mit zunehmendem sterischen Anspruch der Base B charakteristisch ab, ebenso die Isotopeneffekte *k*<sub>H</sub>/*k*<sub>D</sub>. Die Interpretation dieser Daten ist mit einem Blick auf Abbildung 2 evident. Die Kalottendarstellung zeigt,

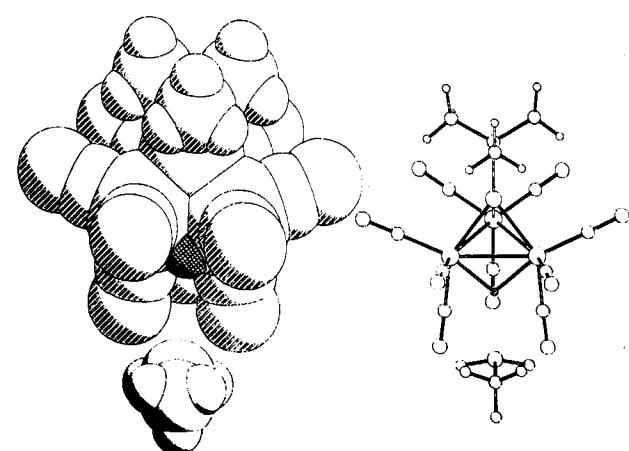


Abb. 2. Sterische Hinderung in Clustern: Kalottenmodell und Kugel-Strich-Modell von **45a** und der Base MeNH<sub>2</sub>. Das Brückenwasserstoffatom ist durch Punktieren hervorgehoben.

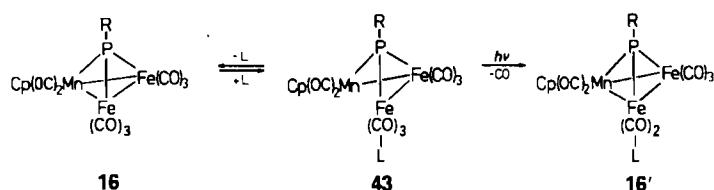
dass selbst eine so „kleine“ Base wie Methylamin nur schwer an das über einer Metallkante sitzende Wasserstoffatom herankommen kann. Je „größer“ die Base wird,

desto mehr Aktivierungsenergie muß aufgewendet werden, um den Cluster so zu deformieren, daß das basische Stickstoffzentrum nahe genug an das Wasserstoffatom kommt, um es als Proton zu übernehmen. Die Isotopeneffekte zeigen, daß die Protonenübertragung in jedem der untersuchten Fälle die Reaktionsgeschwindigkeit mitbestimmt. Der für die „kleine“ Base *n*BuNH<sub>2</sub> beobachtete ungewöhnlich große Isotopeneffekt von *k*<sub>H</sub>/*k*<sub>D</sub> = 13 kann einem Tunnel-Effekt und damit einer schmalen Energiebarriere zugeschrieben werden<sup>[114]</sup>.

Diese Untersuchung<sup>[113]</sup> belegt die starke Abschirmung eines  $\mu_2$ -H-Liganden in einem tetraedrischen Carbonylmetallcluster, obwohl der Brückenligand ja über der Metallkante auf der Außenseite des Clusters gebunden ist. Um wieviel weniger muß dann eine Metall-Metall-Bindung durch ein Nucleophil direkt angreifbar sein! Daraus folgt nahezu zwangsläufig, daß Metall-Metall-Bindungen in Carbonylmetallclustern nicht direkt reagieren können, sondern daß vor der Reaktion die Bindung gespalten werden muß.

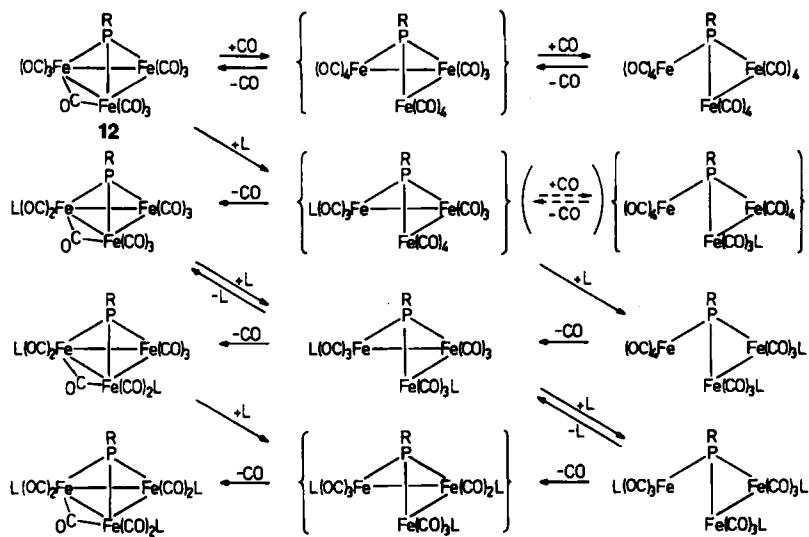
### 5.4. Substitutionen an gesättigten Clustern

Die photochemische Spaltung von Metall-Metall-Bindungen ist gut untersucht<sup>[115, 116]</sup>. Es ist daher nicht erstaunlich, daß die Bildung der Addukte **43** aus **16** und L durch Bestrahlung erheblich beschleunigt werden kann<sup>[107]</sup>; reaktives Intermediat dürfte wie bei der thermischen Aktivierung das kantengeöffnete Valenztautomer **16**<sup>+</sup> sein. Die Selektivität der thermischen Rückreaktion **43** → **16** (ausschließlich Abspaltung von L) geht bei photochemischer Reaktionsführung verloren. Aus den Addukten **43** wird photochemisch auch CO abgespalten, so daß die Derivate **16'** entstehen<sup>[107]</sup>. Die Umwandlung **16** → **16'** über das Addukt **43** belegt einen an Clustern möglichen Weg der photochemischen Substitution.



Für die Reaktion von  $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}]$  **12** mit dem Zweielektronenliganden  $\text{P}(\text{OMe})_3$  konnte nachgewiesen werden, daß die Substitutionen auch bei thermischer Aktivierung auf allen Stufen als Additions-Eliminierungs-Reaktionen ablaufen (Schema 4)<sup>[117]</sup>. Alle in Schema 4 nicht in geschweifte Klammern gesetzten Verbindungen konnten isoliert werden, und sämtliche der durch Reaktionspfeile angedeuteten Umwandlungen wurden im Detail untersucht<sup>[117, 118]</sup>.

Es ist nach diesen Ergebnissen sehr wahrscheinlich, daß Substitutionen an Clustern immer dann als Additions-Eliminierungs-Sequenzen mit intermediärer Öffnung von Metall-Metall-Bindungen ablaufen, wenn die Energie für die Spaltung einer Metall-Metall-Bindung nicht größer ist als die Energie, die für die Dissoziation eines peripher gebundenen Liganden benötigt wird. Für Cluster von 3d-Ele-



Schema 4. Additions-Eliminierungs-Sequenzen am Beispiel des Systems 12/L ( $L = P(OMe)_3$ ).

menten ist ein solcher Prozeß daher besonders wahrscheinlich.

Unabhängig von der Festigkeit der Metall-Metall- und Metall-CO-Bindungen dürfte die Spaltung einer Metall-Metall-Bindung und damit der Additions-Eliminierungs-Mechanismus für die Substitution bei photochemischer Anregung am wahrscheinlichsten sein (vgl. Abschnitte 4.1 und 4.2). Genauso ist zu erwarten, daß bei reduktiv katalysierten Substitutionen im ersten Schritt eine Metall-Metall-Bindung gespalten wird (LUMO M-M-antibindend) (vgl. aber Abschnitt 8.1), so daß auch hier Addition und Eliminierung die natürlichen Schritte der Substitution sind.

### 5.5. Addition und Eliminierung an ungesättigten Clustern

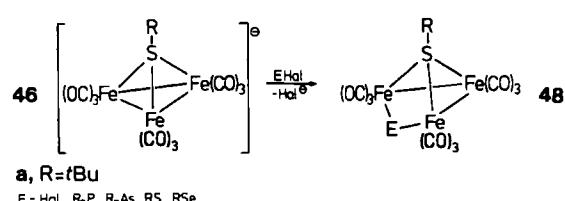
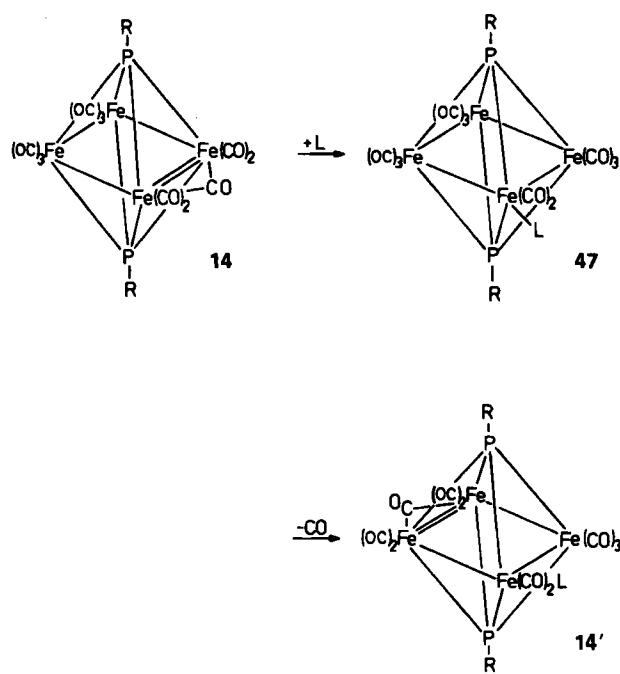
Für ungesättigte Cluster, d.h. Cluster, die nach der Edelgasregel zwei Elektronen zuwenig und damit elektronisch und im übrigen meist auch sterisch „Platz“ für einen Donorliganden haben, ist der Additions-Eliminierungs-Me-

chanismus der natürliche und experimentell gut belegte Reaktionsablauf<sup>[119]</sup>. Die Clusterstruktur wird bei der Addition eines Donorliganden vergleichsweise wenig geändert: Eine formale Metall-Metall-Doppelbindung geht in eine etwas längere formale Einfachbindung über. Daß auch ungesättigte RP-verbrückte Cluster diese Reaktivität zeigen, ist für die vierkernige Eisenverbindung 14 belegt<sup>[120]</sup>: Die zweifach  $\mu_4$ -RP-verbrückte Verbindung 14 hat zwei Elektronen weniger als nach der Edelgasregel zu erwarten wären; wenn auch die Abstände innerhalb des Clusters den ungesättigten Charakter nicht als so deutlich lokalisiert ausweisen, wie durch die Metall-Metall-Doppelbindung angedeutet ist, wird doch durch die angegebene Formel am besten deutlich, warum 14 Zweielektronenliganden bereitwillig addiert. Mit  $L = CO$  führt die Reaktionsfolge  $14 \rightleftharpoons 47 \rightleftharpoons 14$  über das Addukt 47 zum Eduktkomplex zurück. Ist  $L$  ein anderer Zweielektronenligand, so beschreibt die gleiche Reaktionsfolge eine Substitution, die über den additiven Zwischenschritt zu  $14'$  führt<sup>[121]</sup>.

## 6. Oxidative Addition – reduktive Eliminierung

### 6.1. Oxidative Öffnung von Metall-Metall-Bindungen

Das formale Gegenstück zu der in Abschnitt 5 beschriebenen Öffnung von Metall-Metall-Bindungen durch Nucleophile ist die elektrophile Spaltung von Metall-Metall-Bindungen. Diese Reaktion wurde auch für  $\mu_3$ -RP-verbrückte Cluster beobachtet<sup>[122]</sup>. Da die Struktur der Additionsprodukte nicht gesichert ist<sup>[122]</sup>, wird hier auf ein gut gesichertes Beispiel aus der Chemie  $\mu_3$ -RS-verbrückter Cluster zurückgegriffen: Der anionische Cluster 46 reagiert mit anorganischen Elektrophilen  $EHal$  unter Öffnung einer Eisen-Eisen-Bindung zu 48<sup>[123]</sup>. Die elektrophilen

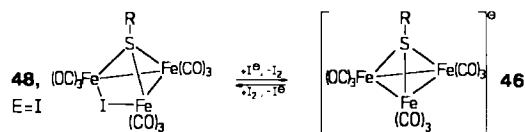


Teilchen E werden dabei in eine Metall-Metall-Bindung eingeschoben; die negative Ladung des Edukts **46** wird vom Halogen übernommen. Der Prozeß entspricht als oxidative Addition einem Reaktionsmuster, das für einkernige Verbindungen zu den Standardreaktionen der Organometallchemie gehört<sup>[84]</sup> und auch für mehrkernige Verbindungen belegt ist<sup>[7]</sup>.

**46a** reagiert mit difunktionellen Elektrophilen wie  $\text{RPCl}_2$  oder  $\text{SOCl}_2$  unter Abspaltung von  $t\text{BuCl}$  und  $\text{Cl}^\ominus$  zu den zweifach  $\mu_3$ -verbrückten Clustern  $[(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  bzw.  $[(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SO})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$ <sup>[124]</sup>.

## 6.2. Reduktive Eliminierung

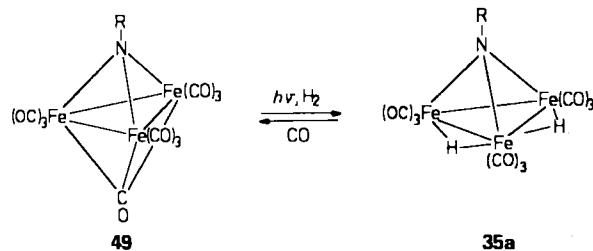
In den durch oxidative Addition erhaltenen Clustern **48** sind die Teilchen E als Dreielektronen-Brückenliganden in der Regel so fest gebunden, daß die reduktive Eliminierung von  $\text{E}^\ominus$  meist nicht gelingt. Eine Ausnahme, die zeigt, daß eine solche Reaktion grundsätzlich möglich ist, ist die Reduktion von **48**,  $\text{E=I}$ , zu **46** durch Reduktionsmittel wie Iodid-Ionen<sup>[125]</sup>. Reduktive Eliminierung und oxida-



tive Addition sind hier Bestandteile einer Gleichgewichtsreaktion, so daß je nach  $\text{I}_2/\text{I}^\ominus$ -Gehalt der Reaktionslösung **48**,  $\text{E=I}$ , oder **46** vorliegt<sup>[125, 126]</sup>.

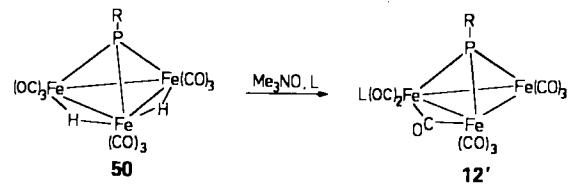
## 6.3. CO/H<sub>2</sub>-Austausch, Hydridometallcluster<sup>[127]</sup>

In den Verbindungen  $[(\mu_3\text{-RX})\text{M}_3(\text{CO})_{10}]$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ ) kann die verbrückende Carbonylgruppe meist leicht durch zwei verbrückende Wasserstoffatome unter Bildung von  $[(\mu_3\text{-RX})(\mu_2\text{-H})_2\text{M}_3(\text{CO})_9]$  ersetzt werden. Die photochemisch initiierte Umwandlung von **49** in **35a** ist dafür ein Beispiel<sup>[128]</sup>. Das bisher vorliegende Material deutet



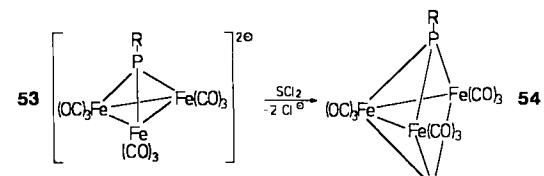
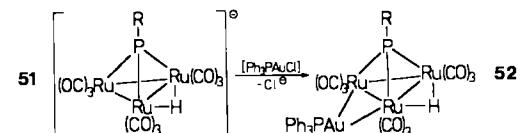
darauf hin, daß der photochemisch oder auch thermisch auslösbarer Ersatz von CO durch  $\text{H}_2$  bei denjenigen Clustern  $[(\mu_3\text{-RX})(\mu\text{-CO})\text{M}_3(\text{CO})_9]$  leichter möglich ist, die eine  $\mu_3$ -verbrückende Carbonylgruppe aufweisen. Bei Verbindungen mit einer  $\mu_2$ -CO-Gruppe wie  $[(\mu_3\text{-RP})(\mu_2\text{-CO})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  **12** verlaufen diese Reaktionen unübersichtlich<sup>[129]</sup>; daher müssen diese Spezies auf Umwegen in die  $\mu_2$ -H-verbrückten Cluster **50** umgewandelt werden<sup>[130, 131]</sup>. Die Rückführung der  $\mu_2$ -H-verbrückten in die carbonylverbrückten Cluster gelingt häufig durch Umsetzen mit Koh-

lenmonoxid unter thermischer Aktivierung. Wo dies nicht möglich ist, stehen chemische Methoden zur Verfügung (z. B. **50**  $\rightarrow$  **12'**)<sup>[132]</sup>.



In keinem der beschriebenen Fälle ist der Mechanismus des Austauschs von CO gegen  $\text{H}_2$  und umgekehrt bekannt. Nach Abschnitt 5 erscheint es plausibel, daß die thermisch oder photochemisch initiierten Reaktionen von  $[(\mu_3\text{-RX})\text{M}_3(\text{CO})_{10}]$  unter Spaltung von Metall-Metall-Bindungen verlaufen. Symmetrische  $\mu_3$ -CO-verbrückte Komplexe sollten dabei homolytisch gespalten werden, während die in Abschnitt 5 dargestellten Ergebnisse nahelegen, daß die  $\mu_2$ -CO-verbrückten Komplexe heterolytisch gespalten werden. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Strukturvarianten von  $[(\mu_3\text{-RX})\text{M}_3(\text{CO})_{10}]$  beim CO/ $\text{H}_2$ -Austausch könnte darin seine Erklärung finden.

RX-verbrückte Hydridometallcluster wie der Rutheniumcluster **29** und der Eisencluster **50** reagieren, wie auch andere Cluster mit Hydridobrücken, mit Basen unter Abspaltung von  $\text{H}^\ominus$ <sup>[130, 131, 133]</sup>. Unter den Clustern vom Typ  $[(\mu_3\text{-RP})(\mu_2\text{-H})_2\text{M}_3(\text{CO})_9]$  sind die Trieisenverbindungen die stärksten Säuren<sup>[130, 134]</sup>. In Einklang mit der Erfahrung, daß die Festigkeit aller vom Metall ausgehenden Bindungen zunimmt, wenn man ein Übergangsmetall in einem gegebenen Komplex durch sein schwereres Elementhomologes ersetzt, sind die zu **50** homologen Ruthenium- und Osmiumverbindungen weniger sauer als **50**<sup>[133]</sup>. Der Cluster **50** ist in der ersten Dissoziationsstufe eine so starke Säure, daß er bereits in Tetrahydrofuran im Gleichgewicht mit seiner konjugierten Base vorliegt<sup>[131]</sup>. Die zweite Deprotonierung von **50** ist erwartungsgemäß wesentlich schwieriger, gelingt aber mit starken Basen wie  $\text{NaNH}_2$ <sup>[131]</sup>. Darauf, daß Hydridometallcluster sterisch gehinderte Säuren sind, wurde in Abschnitt 5.3 bereits hingewiesen.

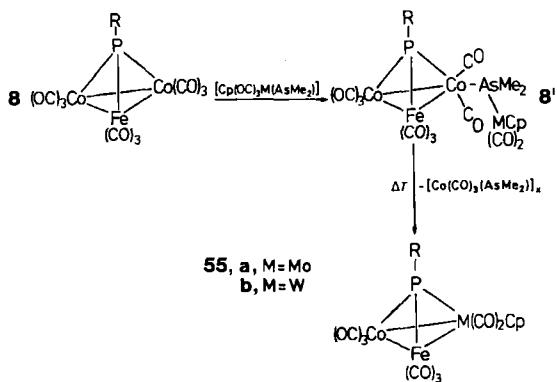


An  $\mu_3$ -RX-verbrückten Clusteranionen sind vielfältige Reaktionen mit Elektrophilen möglich: Es können mehrkernige Cluster aufgebaut (**51**  $\rightarrow$  **52**)<sup>[133]</sup> sowie  $\mu_3$ -Brückenliganden eingeführt werden (**53**  $\rightarrow$  **54**)<sup>[124]</sup>.

## 7. Metallaustauschreaktionen

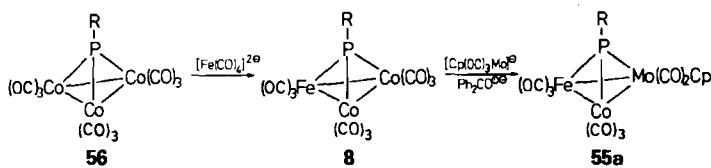
Die Carbonylmetallgruppen  $M(CO)_n$  an der Basis eines Clusters  $[(\mu_3-Z)(M(CO)_n)_3]$  lassen sich gegen andere Organometalbausteine austauschen<sup>[135]</sup>. Besonders reaktiv in diesem Sinne sind die Cobaltcluster ( $M=Co$ ) sowohl als diamagnetische ( $Z=RC$ <sup>[136-138]</sup>) als auch als labilere paramagnetische Komplexe ( $Z=RP, S$ )<sup>[139]</sup>.

Sehr übersichtlich verläuft der Austausch von  $Co(CO)_3$ -Einheiten gegen die isoelektronischen Bausteine  $CpM(CO)_2$  ( $M=Cr, Mo, W$ ): Zunächst wird eine Carbonylgruppe an der Basis des Clusters **8** durch das metall-substituierte Arsan  $[Cp(OC)_3M(AsMe_2)]$ <sup>[140]</sup> unter Bildung von **8'** ersetzt; bei thermischer Aktivierung von **8'** wird  $[Co(CO)_3(AsMe_2)]_x$  abgespalten, und die im Edukt indirekt mit dem Cluster verbundene Baugruppe  $Cp(OC)_2M$  tritt an die Stelle des  $Co(CO)_3$ -Bausteins. Über diese elegante Methode wurden erstmals Cluster wie **55** zugänglich, deren Chiralität auf dem Vorhandensein dreier verschiedener Metalle in der Basisfläche beruht<sup>[141, 142]</sup>.



Weniger systematisch, dennoch präparativ häufig ergiebig, können die Metallatome an der Basis eines Clusters durch Metathese mit Verbindungen wie  $[(CpNiCO)_2]$ ,  $[Co_4(CO)_{12}]$  oder  $[Fe_2(CO)_9]$  ausgetauscht werden<sup>[137, 138, 143-145]</sup>.

Als Beispiel für den redoxkatalysierten Austausch von Metallen an der Basisfläche eines Clusters kann die Reaktionsfolge **56** → **8** → **55a** angesehen werden<sup>[139]</sup>. Der Aus-



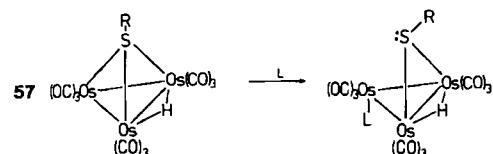
tausch von  $Co(CO)_3$  gegen  $Fe(CO)_3$  durch  $[Fe(CO)_4]^{2+}$  involviert notwendigerweise intermediäre Redoxschritte. Im ersten Schritt dieser Reaktion könnte  $[Fe(CO)_4]^{2+}$  als Lewis-Base – ohne primäre Elektronenübertragung – unter Spaltung einer Metall-Metall-Bindung und/oder Ersatz einer Carbonylgruppe reagieren. Der zweite Schritt ist ebenso wie die durch  $Ph_2CO^{2+}$  vermittelte<sup>[146]</sup> Umwandlung von **8** in **55a** sicherlich eine redoxkatalysierte Reaktion (vgl. Abschnitte 4 und 8.1), bei der die Bindungen im Metall-dreieck durch Aufnahme eines Elektrons in das M-M-anti-bindende LUMO gelockert werden.

## 8. Reaktionen unter Beteiligung der RX-Brücke

Die Beispiele in den Abschnitten 5 und 6 haben gezeigt, daß in  $\mu_3$ -RX-verbrückten Clustern die Metall-Metall-Bindungen die reaktiven Stellen sind und daß Reaktionen an  $\mu_3$ -RX-verbrückten Clustern gerade deswegen im Detail analysiert werden können, weil die Metall-X-Bindungen während der Reaktion bestehen bleiben und so die Carbonylmetallfragmente zusammenhalten. Doch schon aus den in Abschnitt 7 beschriebenen Metallaustauschreaktionen folgt, daß im Verlauf einer Reaktion sowohl Metall-Metall- als auch Metall-X-Bindungen brechen können<sup>[147]</sup>.

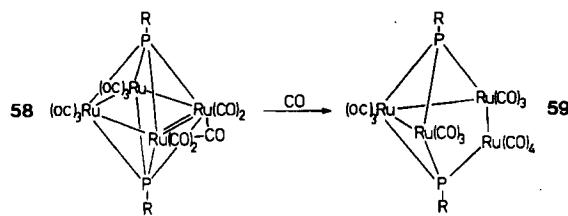
### 8.1. Spaltung von Metall-X-Bindungen<sup>[148]</sup>

Ob bei einer Reaktion selektiv nur Metall-Metall-Bindungen oder – in selteneren Fällen – nur Metall-X-Bindungen betroffen sind, oder ob beide Bindungsarten am Reaktionsgeschehen beteiligt sind, hängt von der Art der Reagentien offenbar ebenso ab wie von der Art der Aktivierung und von der Art des Clusters. Die Prinzipien, nach denen diese Reaktionsmuster auftreten, sind kaum verstanden. Wichtig für die Öffnung des einen oder des anderen Reaktionskanals ist sicherlich die relative Stabilität von Metall-Metall- und Metall-X-Bindungen einerseits und von Metall-Substrat- sowie X-Substrat-Bindungen andererseits. Die in Schema 3 gezeigte Umwandlung der  $\mu_3$ -HN-Gruppe von **39** in die  $\mu_2$ -H<sub>2</sub>N-Gruppe von **40** ist ein Beispiel für die selektive Spaltung einer Metall-X-Bindung durch die Addition eines Zweielektronenliganden an einen  $\mu_3$ -RX-verbrückten Cluster. Als noch unmittelbareres Gegenstück zu der in Abschnitt 5 beschriebenen Öffnung von Metall-Metall-Bindungen durch Zweielektronenliganden kann die selektive Öffnung der Osmium-Schwefel-Bindung in **57** gelten<sup>[149a]</sup>; diese Bindung ist offenbar sehr viel

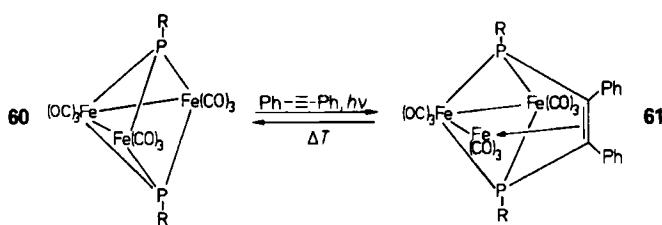


weniger stabil als die Osmium-Osmium-Bindung. Die Fähigkeit dreikerniger Carbonylosmiumverbindungen zur Bildung ungesättigter Metallacyclen (vgl.  $[Os_3(CO)_{10}(H_2)]$ ) könnte den beobachteten Reaktionsweg ebenfalls begünstigen. Für die Reaktion der zu **57** isoelektronischen Verbindung  $[(\mu_3-RP)(\mu_2-H)_2Os_3(CO)_9]$  **4** mit Carbonylmetallfragmenten wird ein ähnlicher Mechanismus diskutiert<sup>[149b]</sup>.

Ein Beispiel für die Spaltung von Metall-P-Bindungen durch Zweielektronenliganden ist die Umsetzung des zu **14** homologen, ungesättigten Rutheniumclusters **58** mit CO<sup>[150]</sup>. Während der Eisencluster **14** reversibel ein CO an die Mehrfachbindung addiert<sup>[120]</sup>, nimmt **58** unter Öffnung von Metall-Metall- und Metall-P-Bindungen insgesamt zwei Carbonylgruppen auf<sup>[150]</sup>. Das Produkt **59** kann als Derivat eines Komplexes vom Typ  $[(\mu_3-RP)_2M_3(CO)_6]$  aufgefaßt werden, in dem in eine der Ru–P-Bindungen ein carbenanaloges  $Ru(CO)_4$ -Teilchen eingeschoben ist. In

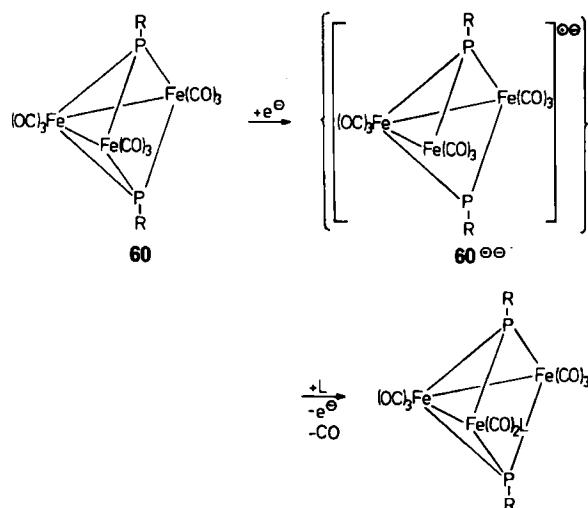


diesem Fall sind also sowohl Metall-Metall- als auch Metall-P-Bindungen reaktiv. Eine Reaktion, bei der nur Metall-P-Bindungen gebrochen werden, ist die photochemisch ausgelöste Addition von Diphenylacetylen an **60** zu **61**<sup>[151]</sup>. Angeregtes **60** reagiert offenbar wie ein Diradikal mit den Phosphoratomen als Radikalzentren. Zwei Fe-P-



Bindungen werden durch zwei C-P-Bindungen ersetzt. Thermisch ist die Reaktion umkehrbar.

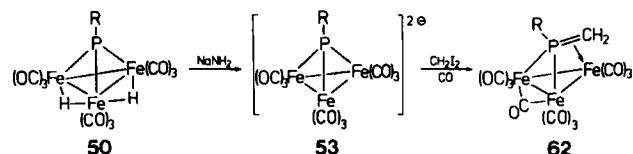
Der elektrokatalytische Austausch von CO in **60** verläuft offenbar ähnlich<sup>[152]</sup>: Das EPR-Spektrum des Pro-



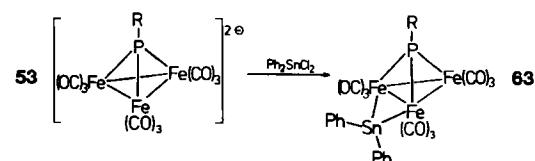
dukte der Einelektronenreduktion von **60** zeigt, daß als reaktives Intermediat eine Spezies mit zwei verschiedenen koordinierten RP-Brücken auftritt. Die wahrscheinlichste Struktur des Intermediats ist daher **60**<sup>00</sup><sup>[152]</sup>. Auch die elektrochemische Aktivierung von  $\mu_4$ -RP-verbrückten Clustern verläuft anscheinend ähnlich<sup>[153]</sup>.

## 8.2. Addition von Carbenen an $\mu_3$ -RP-Gruppen

Die pyrophoren Salze der Dianionen **53**<sup>[130, 131]</sup> reagieren mit  $\text{CH}_2\text{I}_2$  als Nucleophile unter Addition der  $\text{CH}_2$ -Gruppe an eine Fe-P-Bindung<sup>[130, 131]</sup>. Das Addukt **62** kann als clusterstabilisiertes Phosphaalken<sup>[130, 131, 154, 155]</sup>

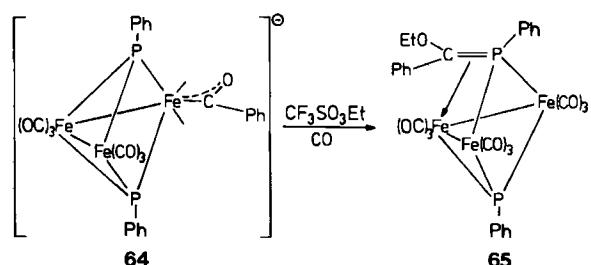


aufgefaßt werden. Wenn die Bildung des Phosphaalkenliganden auch nicht zwingend das intermiediare Auftreten einer komplexgebundenen Methylengruppe impliziert, so wird ein solches Intermediat doch dadurch wahrscheinlich, daß **53** mit  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  zu **63** reagiert, in dem das carbenanaloge  $\text{Ph}_2\text{Sn}$ -Teilchen eine Metallkante über-

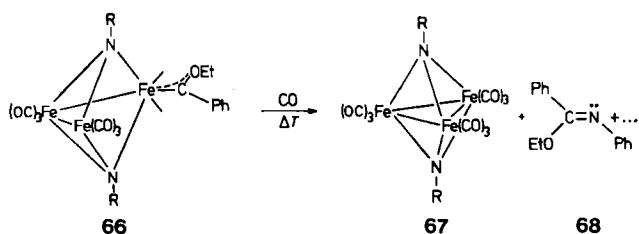


brückt<sup>[156]</sup>. Die Reaktion bleibt hier auf der Stufe von **63** stehen, weil bei der Weiterreaktion zu dem zu **62** analogen Moleköl ein instabiles Phoshaftannaalken gebildet würde<sup>[157]</sup>.

Der Nachweis für die Wanderung eines metallgebundenen Carbenliganden an ein  $\mu_3$ -Brückenphosphoratom gelingt in der Umwandlung des aus  $[(\mu_3\text{-PhP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  **60a** erhaltenen Acylatokomplexes **64**<sup>[158]</sup> in den Phosphaalkenkomplex **65** durch Ethyltrifluormethansulfonat<sup>[158]</sup>. Daß als Intermediat ein Carbenkomplex vom Fischer-Typ<sup>[159]</sup>

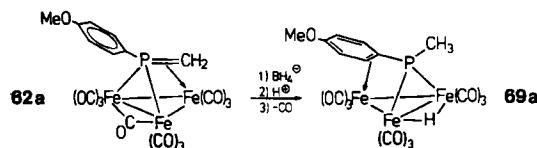


entsteht, läßt sich aus der Isolierung solcher Komplexe bei analoger Reaktionsführung mit  $[(\mu_3\text{-PhN})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  **67** folgern<sup>[158]</sup>: Der Carbenkomplex **66** eliminiert bei der Umsetzung mit CO unter Rückbildung von **67** den entsprechenden Imidsäureester **68**.

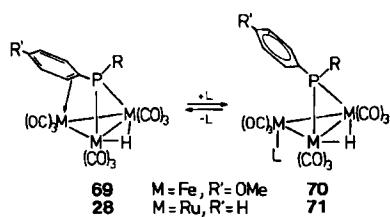


Clustergebundene Phosphaalkene lassen sich formal von Methylenphosphoranen  $R_3P=CH_2$  ableiten, indem zwei R-P-Bindungen durch Metall-P-Bindungen ersetzt werden. Während Methylenphosphorane aber Kohlenstoffnucleophile sind<sup>[160]</sup>, ist bei Phosphaalkenkomplexen das Kohlenstoffatom das elektrophile Zentrum<sup>[130, 131]</sup>. So

reagiert **62** mit komplexen Hydriden als nucleophilen Reagenzien am Methylenkohlenstoffatom<sup>[130, 131]</sup>. Aus der



Phosphaalkeneinheit RPCH<sub>2</sub> entsteht eine  $\mu_2$ -RPM<sub>2</sub>-Phosphidobrücke. Bei der Aufarbeitung dieser anionischen Phosphidokomplexe mit Säure bilden sich für den Fall, daß R ein Arylrest (z. B. *p*-MeO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> in **62a**) ist, Komplexe, in denen eine der formalen Doppelbindungen des aromatischen Systems in koordinative Wechselwirkung mit dem dritten, nicht phosphidoüberbrückten Metallatom tritt (**69a**). Diese in **69a**, dem Analogon zum Rutheniumkomplex **28**, vorliegende Koordination des Arylsubstituenten eines clustergebundenen Phosphidoliganden ist auch aus anderen Untersuchungen bekannt<sup>[62]</sup> (vgl. Abschnitt 2.3). Unter dem Aspekt der Bindungsenthalpie ist diese Bindungsart, bei der das  $6\pi$ -System partiell lokalisiert wird, sicherlich ungünstig; Triebkraft ist die Entropie, d.h. der Chelateffekt. Dementsprechend wird die  $\eta^2$ -Koordination des Arylrestes in **28** und **69** durch Zweielektronenliganden L unter Bildung von **70** bzw. **71** reversibel aufgehoben<sup>[62, 131]</sup>.

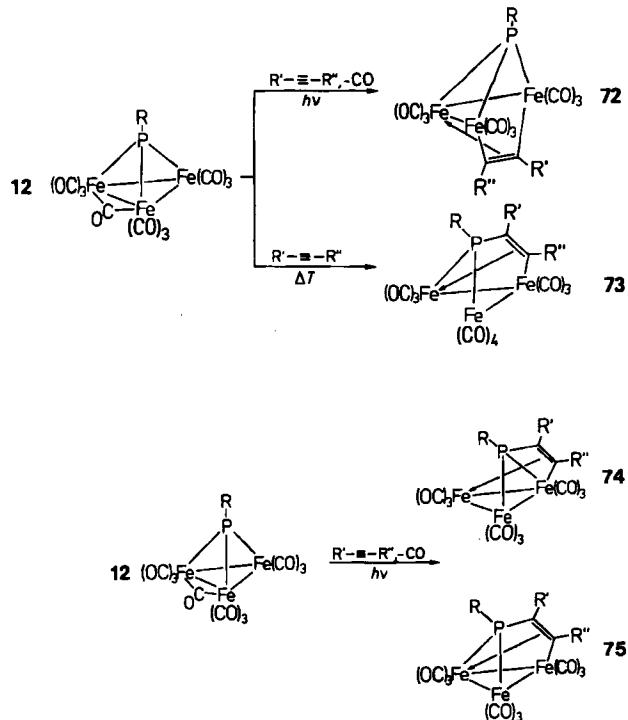


### 8.3. Reaktionen mit Alkinen

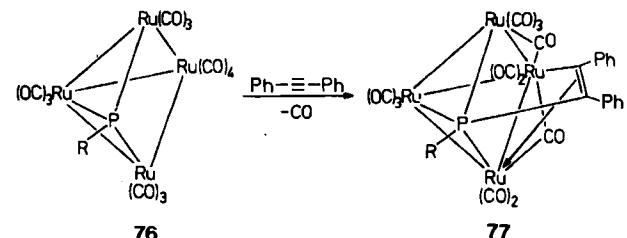
Reaktionen mehrkerniger Carbonylmessingverbindungen mit Alkinen gehören zu den Clusterreaktionen, die von *W. Reppe* schon sehr früh und detailliert untersucht wurden<sup>[161]</sup>. Die Grundzüge der Koordinationsweisen von Alkinen in Clustern wurden erstmals in den Arbeiten von *W. Hübel et al.* aufgedeckt<sup>[162, 163]</sup>. Hauptgruppenelemente als Brückenliganden bringen eine neue Variante in diese Koordinationschemie: Am Beispiel der Reaktion von **12** mit Alkinen R'C≡CR'' wird offenbar, daß die ungesättigten Substrate sowohl in Fe–Fe- als auch in Fe–P-Bindungen eingeschoben werden können. Abhängig vom Phosphor-substituenten R und von der Art der Aktivierung entstehen – unter Insertion in eine Fe–Fe-Bindung und Decarbonylierung – die Verbindungen **72** oder – unter Einschub des Alkins in eine der Fe–P-Bindungen – Komplexe vom Typ **73**<sup>[164]</sup>.

Bei geeigneter Reaktionsführung lassen sich zwei weitere Isomere von **72**, die Verbindungen **74** und **75**, selektiv synthetisieren<sup>[165, 166]</sup>.

Thermische Decarbonylierung von **76** in Gegenwart von Diphenylacetylen führt zum vierkernigen Cluster **77**<sup>[167]</sup>. Die C<sub>2</sub>-Einheit verknüpft dabei zwei Zentren, die im Eduktkomplex nicht direkt miteinander verbunden waren. Formal ähnelt die Reaktion damit der von **60** mit Diphe-



nylacetylen. Die Aktivierungsschritte (vgl. Abschnitt 8.1) sind jedoch verschieden; bei der decarbonylierenden Umsetzung von **76** zu **77** dürfte die Bildung einer freien Koor-



dinationsstelle durch CO-Dissoziation der einleitende Schritt sein. Es liegen bislang zu wenig mechanistisch-kinetische Untersuchungen über die Einzelschritte solcher Reaktionen vor, um einen experimentell gesicherten und einheitlichen Reaktionsmechanismus entwerfen zu können. So entstehen zum Beispiel Cluster vom Typ **61** auch bei der Reaktion des vierkernigen Clusters **14** mit Alkinen<sup>[168]</sup>.

Die auf den ersten Blick kompliziert erscheinenden Strukturen dieser Alkin-Addukte lassen sich ebenso wie ihre Reaktionen in einem einfachen Modell gut verstehen (siehe Abschnitt 9).

### 9. Clusterfragmente als $\pi$ -Liganden

Nach einem von *K. Wade* entwickelten Konzept<sup>[80]</sup> läßt sich die Struktur einer Käfigverbindung aus der Anzahl der Elektronenpaare ableiten, die für die Bindung im Cluster zur Verfügung stehen. Die Anzahl der Elektronen, die jeder Gerüstbaustein zur Gesamtelektronenzahl im Käfig beiträgt, kann leicht ermittelt werden: Jeder Clusterbau-

stein ist mit drei noch nicht für eine Bindung verwendeten Valenzorbitalen und den in ihnen vorhandenen Elektronen am Aufbau des Bindungssystems beteiligt. Ein Hauptgruppenelement hat vier (s und p), ein Übergangselement neun (s, p und d) Valenzorbitale. Wieviele Elektronen jeweils in den drei für die Clusterbildung relevanten Orbitalen eines Bausteins vorhanden sind, lässt sich dann an den Fingern abzählen.

Zwei Beispiele: In einer RB-Gruppe ist das Boratom von vier Elektronen umgeben (eines vom kovalent gebundenen Rest R und drei vom Boratom). Damit hat das Boratom in der RB-Gruppe vier Elektronen weniger, als es maximal aufnehmen könnte (acht Elektronen in vier Orbitalen), und daher gerade zwei Elektronen in den obersten drei Orbitalen.

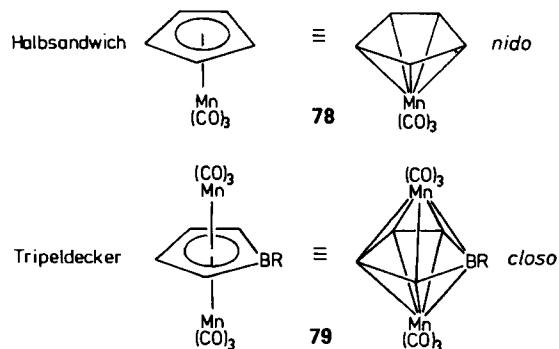
Ein Eisenatom hat acht Valenzelektronen, die Carbonylgruppen des  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments liefern jeweils zwei Elektronen dazu. Das Eisenatom verfügt in der  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe also über  $8 + 3 \times 2 = 14$  Valenzelektronen. Es hat daher genau wie das Boratom in der RB-Gruppe gerade vier Elektronen weniger, als es maximal aufnehmen könnte (18 Elektronen in neun Valenzorbitalen) oder, anders gesagt: In den obersten drei Orbitalen des  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragments befinden sich, wie beim RB-Teilchen, zwei Elektronen. Bausteine mit gleich vielen Elektronen in den obersten drei Orbitalen lassen sich in einem Cluster ohne Änderung der Geometrie austauschen!

Die für RB und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  demonstrierte Analogie wurde von R. Hoffmann verfeinert, indem er zeigte, daß die drei Grenzorbitale von RB und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  auch in den Symmetrieeigenschaften übereinstimmen<sup>[41]</sup>. Für diese erweiterte isoelektronische Beziehung – gleiche Symmetrieverhalten der Grenzorbitale und gleiche Elektronenzahl in den Grenzorbitalen – wurde der Begriff Isolobalie eingeführt<sup>[41, 160]</sup>. Von den vielen Verwandtschaftsbeziehungen, die sich so aufstellen lassen, sind in Schema 5 einige herausgegriffen.

Fragmente	Zahl der Elektronen in den obersten drei Orbitalen
$\text{Cr}(\text{CO})_3$	0
$\text{Mn}(\text{CO})_3$	1
$\text{Fe}(\text{CO})_3$	2
$\text{Co}(\text{CO})_3$	3
$\text{R}-\ddot{\text{P}}$	4

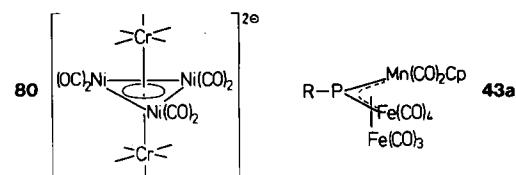
Schema 5. Isolobale Fragmente.

Das von K. Wade entwickelte Konzept<sup>[40]</sup> besagt nun, daß beim Vorhandensein von n Elektronenpaaren für die Clusterbindungen ein Dreieckspolyeder mit  $n - 1$  Ecken die stabilste Anordnung der Clusterbausteine ist. Ist die Zahl der Clusterbausteine kleiner als  $n - 1$ , läßt sich die Gerüststruktur noch immer als ein Polyeder mit  $n - 1$  Ecken beschreiben, von denen jedoch nur ein Teil mit Clusterbausteinen besetzt ist. Cluster, bei denen alle Ecken besetzt sind, werden als *closo*-, solche, bei denen eine Ecke fehlt, als *nido*- und solche, bei denen zwei Ecken fehlen, als *arachno*-Verbindungen bezeichnet. In dieser Terminologie sind Halbsandwichkomplexe wie 78 *nido*-Käfigverbindungen und Tripeldeckerkomplexe<sup>[170, 171]</sup> wie 79<sup>[172]</sup> Cluster vom *closo*-Typ.



Es ist die Umkehrung dieser Betrachtungsweise, aus der sich eine – wenigstens heuristisch nützliche – Analyse von Clustern entwickeln läßt:

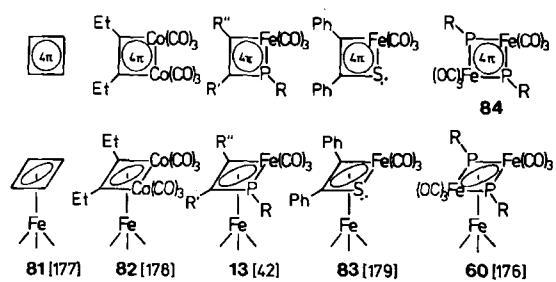
Clusterfragmente lassen sich als  $\pi$ -Liganden auffassen, die – ähnlich wie organische<sup>[170]</sup> oder bororganische<sup>[171]</sup>  $\pi$ -Systeme –  $\pi$ -Komplexe oder Tripeldeckerkomplexe<sup>[173]</sup> aufbauen können. Frühe Beispiele für eine solche Analyse sind die Beschreibung des Komplexes 80 als Tripeldeckerkomplex des  $2\pi$ -Elektronen-Systems  $[\text{Ni}_3(\text{CO})_6]^{2\ominus}$  durch L. F. Dahl et al.<sup>[174]</sup> und die Beschreibung des an einer Mangan-Eisen-Kante geöffneten Tetraederclusters 43a (43, L=CO) als  $\pi$ -Komplex des allylanionhomologen Phosphinidenkomplexes  $[(\mu_2-\text{RP})\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]]$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>[46]</sup>.



Bei dieser Betrachtungsweise werden die Bindungen im Cluster partiell lokalisiert: Jedes der  $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Fragmente von 80 hat in den obersten drei Orbitalen zwei Elektronen; diese werden zum Aufbau der  $\sigma$ -Bindungen im Ni-Dreieck benutzt. In die drei nicht für das  $\sigma$ -Gerüst verwendeten Orbitale, die von der Symmetrie her für  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den  $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Einheiten geeignet sind, werden dann die der negativen Ladung des Komplexes entsprechenden zwei Elektronen eingefüllt<sup>[174]</sup>. Eine analoge Betrachtungsweise charakterisiert den Phosphinidenkomplex  $[(\mu_2-\text{RP})\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}[\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]]$  als allylanionhomologes  $4\pi$ -System<sup>[175]</sup>, das in 43a als  $\eta^3$ -Ligand gebunden ist<sup>[46]</sup>.

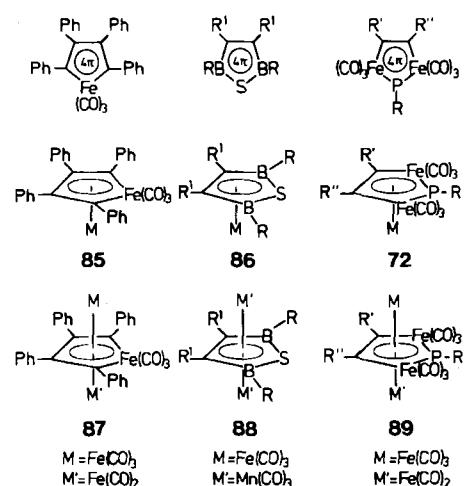
Jede Zerlegung eines Moleküls in Bausteine ist ein „künstlicher“ Prozeß, der seine Rechtfertigung nur aus dem Erfolg ableiten kann, den er bei der Einordnung von Bekanntem in ein einheitliches Schema hat, und aus dem Erfolg, mit dem er vorher nicht gesehene Möglichkeiten erkennen läßt. Die in Schema 6 zusammengefaßten Komplexe 13, 60 und 81–83 können im Rahmen der hier diskutierten Vorstellung aufgefaßt werden als Addukte von  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  an  $\eta^4$ -koordinierende cyclische  $4\pi$ -Elektronen-Liganden<sup>[180]</sup>. Alle diese  $4\pi$ -Elektronen-Liganden sind im freien Zustand instabil<sup>[181]</sup>. Ihre Komplexe mit  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  dagegen sind beständig. Die Bindungslängen in den „ $\pi$ -

Systemen“ und die Tatsache, daß die C- und P-Substituenten in den in Schema 6 aufgeführten Komplexen nahezu in der Ringebene liegen, zeigen, daß die hier gewählte Betrachtungsweise auch die Strukturcharakteristika richtig beschreibt.



Schema 6. Cyclobutadien und analoge Vierring-Metallacyclen als  $4\pi$ -Elektronen-Liganden.

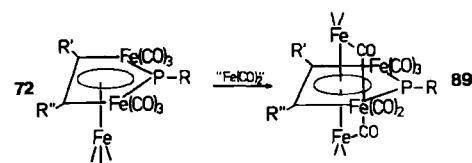
Schema 7 zeigt eine Auswahl von Fünfring- $4\pi$ -Elektronen-Liganden mit den zugehörigen Halbsandwich- und Tripeldeckerkomplexen. In den stabilen  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexen **85**, **86** und **72** mit  $\eta^5$ -koordinierten  $\pi$ -Liganden zeigen wiederum sowohl die Bindungslängen im  $\pi$ -Liganden als auch die Tatsache, daß die C-, P- und B-Substituenten annähernd in der Ringebene liegen, die Brauchbarkeit der Vorstellungen von Clusterfragmenten als  $\pi$ -Liganden für die Deutung der Strukturen.



Schema 7. Fünfring-Metallacycnen als  $4\pi$ -Elektronen-Liganden.

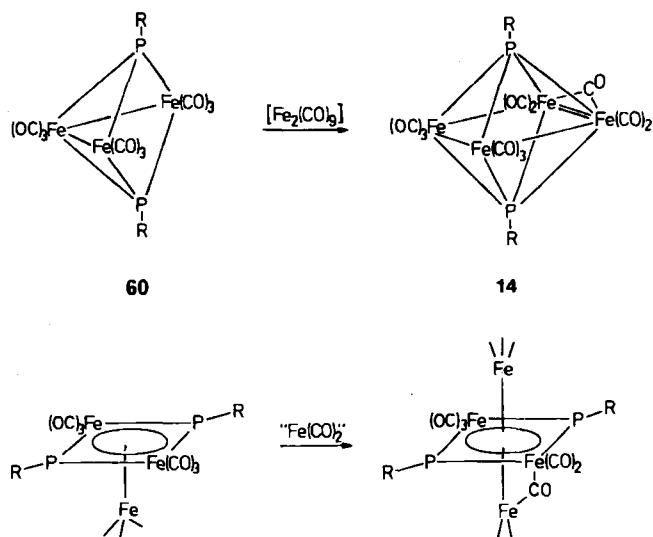
Halbsandwichkomplexe können zu Tripeldeckerkomplexen „aufgestockt“ werden. Die von W. Hübel et al.<sup>[162]</sup> zuerst beschriebene Verbindung **87**<sup>[182]</sup> muß damit als erstes Beispiel für Tripeldeckerkomplexe angesehen werden. Auch die Verbindungen **88**<sup>[183]</sup> und **89**<sup>[166]</sup> erfüllen mit ihrer Elektronenzahl die von R. Hoffmann et al.<sup>[173]</sup> angegebenen Zähldregeln für Tripeldeckerkomplexe ebenso wie die von K. Wade<sup>[80]</sup> für Cluster aufgestellten Regeln. Dies zeigt, daß die hier vorgenommene partielle Lokalisierung der Elektronen in Fragmenten, die als  $\pi$ -Liganden angesehen werden, nicht zu Widersprüchen führt; dagegen würde eine vollständig lokalisierte Betrachtungsweise, etwa im Sinne der 18-Elektronen-Regel, alle diese Tripeldeckerkomplexe als ungesättigt erscheinen lassen<sup>[184-186]</sup>.

Da **72** als Halbsandwichkomplex eines metallacyclischen  $\pi$ -Liganden im Sinne von Schema 7 beschrieben und seine Analogie zu **86** diskutiert worden war<sup>[164]</sup>, lag es nahe, den für **86** verifizierten Aufbau zum Tripeldeckerkomplex (**88**) auch für **72** zu versuchen. Die Umsetzung von **72** mit  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  als  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ -Quelle führte wie erwartet zum Tripeldeckerkomplex **89**<sup>[187]</sup>. Die besondere



Stabilität der Tripeldeckeranordnung von **89** wird beispielweise daran deutlich, daß die Verbindung **77** thermisch zu einem Strukturhomologen von **89** decarbonyliert wird<sup>[167]</sup>. Daß Schwefel die Rolle von RP in diesen Komplexen übernehmen kann, zeigt die Bildung eines zu **89** strukturhomologen Osmiumkomplexes aus dem mit **76** strukturgleichen  $[(\mu_3-\text{S})\text{Os}_4(\text{CO})_{15}]$  und Alkinen<sup>[188]</sup>. Auch die Bildung eines dem Baumschema von **89** entsprechenden Eisen-Schwefel-Komplexes aus **83** und  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_9]$  belegt diese Aussage<sup>[189]</sup>.

Mit dem Konzept von Clusterfragmenten als  $\pi$ -Liganden lassen sich mehrere gut dokumentierte Clusteraufbauprozesse begreifen. So wurde über die Umsetzung von **60** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  zu dem interessanten, nach der Edelgasregel ungesättigten Cluster **14** berichtet<sup>[43]</sup>. Das Edukt **60** kann aber auch als eine Halbsandwichverbindung gesehen werden, die mit „ $\text{Fe}(\text{CO})_2$ “ zum Tripeldeckerkomplex **14** aufgestockt wird.

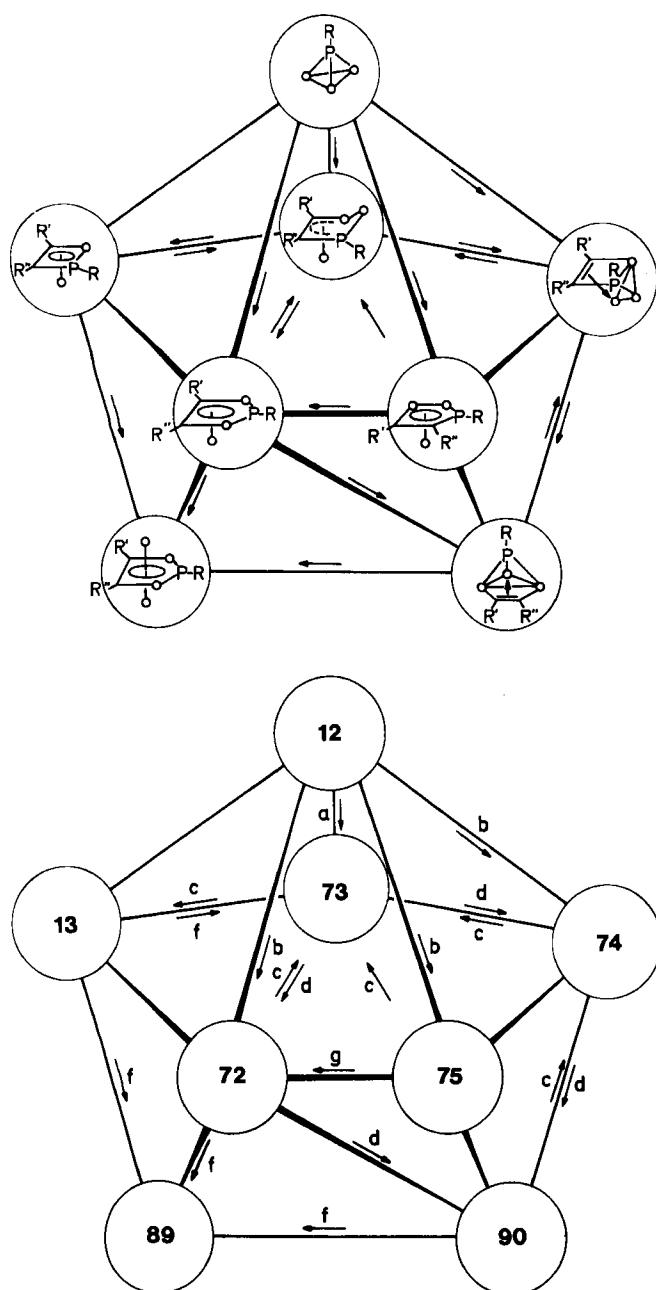


Die hier entwickelten Vorstellungen sind schon deshalb nützlich, weil sie Cluster unter einem anderen als dem gewohnten Blickwinkel zeigen und damit zu neuen Experimenten anregen.

## 10. Gerüstumlagerungen

Für Gerüstumlagerungen bei Käfigverbindungen sind die Carborane das klassische Beispiel<sup>[190]</sup>. Nachdem durch den Ansatz von K. Wade Carborane und Metalcluster als

verschiedene Formen der Realisierung des gleichen Bindungskonzepts charakterisiert sind<sup>[80]</sup>, kann man auch für beide ähnliche Gerüstumlagerungen erwarten. Voraussetzung für die wechselseitige Umwandelbarkeit verschiedener Gerüst-Topologien ist sicherlich, daß die „Bindungsenergien“ zwischen den Bausteinen eines Käfigmoleküls annähernd gleich sind. Im System  $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}]$  12/R'C≡CR" erfüllen offenbar die Fe-P-, P-C- und Fe-C-Bindungen diese Voraussetzung, so daß sich die in Schema 8 angegebenen Transformationen alle realisieren lassen<sup>[164–166, 187]</sup>. Mit diesem Schema, in dem die Reaktionen und Gerüstumlagerungen eines Organometallclustersystems im Graphen der Dodekaederstruktur von  $\text{B}_8\text{H}_8^{2+}$ <sup>[19]</sup> zusammengefaßt sind, finden sich zwei „verschiedene“ Gebiete der Chemie mehr als symbolisch zusammengeführt.



Schema 8. Gerüstumlagerungen im System 12/R'C≡CR". a) R'C≡CR". b) R'C≡CR", hv. c) CO. d) -CO. e) hv, -CO. f)  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$ . g)  $\Delta T$ . 90 =  $[(\mu_3\text{-RP})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-R'CCR'})\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  [165]. Die Kreise symbolisieren  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ -Zentren.

## 11. Zusammenfassung

Drei kernige,  $\mu_3\text{-RX}$ -verbrückte ( $X = \text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) Carbonylmetallcluster sind nur ein sehr kleiner Ausschnitt aus dem breiten Spektrum der Clusterchemie. Unter den vielen bekannten Clustern haben sie zwei Vorteile: Sie sind „klein“ – drei Metallzentren sollte ein Cluster mindestens aufweisen –, und sie haben einen Brückenliganden RX, der die Metallzentren auch dann zusammenhält, wenn Metall-Metall-Bindungen brechen. Dies ermöglicht die kinetisch-mechanistische Analyse ihres Reaktionsverhaltens. So kann an ihnen gezeigt werden, daß Cluster mit weniger festen Metall-Metall-Bindungen aus einer valenztautometrischen Form heraus reagieren, in der eine Metall-Metall-Bindung geöffnet ist. Der Ersatz von Liganden läuft als Additions-Eliminierungs-Folge unter Öffnen und Schließen von Metall-Metall-Bindungen ab. Die Analyse solcher Elementarreaktionen ist möglich, weil das Hauptgruppenelement als Brückenligand am Reaktionsgeschehen nicht unmittelbar beteiligt ist, sondern nur die Funktion einer Klammer übernimmt. Daß diese Klammer dennoch gesprengt werden kann, zeigt beispielsweise die Austauschbarkeit von  $\mu_3\text{-RX}$ -verbrückten Carbonylmetalleinheiten durch andere Organometallfragmente. Chirale Cluster, deren Chiralität in der Gerüststruktur des Clusters begründet ist, wurden so erstmals zugänglich.

Aus den Reaktionen  $\mu_3\text{-RP}$ -verbrückter Cluster mit Alkinen schließlich folgt, daß sowohl Metall-Metall- als auch Metall-P-Bindungen reaktiv sein können; die Vielfalt der bei solchen Reaktionen erhaltenen Gerüst-Topologien läßt sich einheitlich beschreiben, wenn man die Clustersfragmente als  $\pi$ -Liganden betrachtet, die sowohl Halbsandwich- als auch Tripeldeckerkomplexe bilden können. Die vielfältigen Gerüstumlagerungen der Alkinaddukte legen vollends den Vergleich mit der Chemie der Borane und Carborane nahe und belegen, daß P-C-, M-C- und M-P-Bindungsstärken in Clustern sehr ähnlich sind.

Dank für die begeisterte und stimulierende Mitarbeit an den eigenen Beiträgen zu diesem Gebiet gilt Frau Dr. B. Sigwarth, Frau Dr. U. Weber, Frau Dr. J. Borm sowie den Herren Dr. L. Zsolnai, Dr. G. Mohr, Dr. J. von Seyerl, Dr. J. Schneider, Dr. B. Pritzlaff, Dr. A. Winter, Dr. O. Scheidsteiger, Dr. I. Jibril, Dr. H. Lang, Dipl.-Chem. L.-R. Frank, T. Fässler und Dipl.-Chem. D. Buchholz. Herrn Dozent Dr. H. Berke und Herrn Dipl.-Chem. K. Evertz danken wir für viele anregende Gespräche. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Eingegangen am 1. April,  
veränderte Fassung am 11. August 1986 [A 628]

- [1] Übersicht: J. Evans, *Chem. Soc. Rev.* 12 (1983) 159; E. L. Muetterties, *Angew. Chem.* 90 (1978) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 545.
- [2] Übersicht: G. Ertl, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 178; *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 10 (1982) 349; G. A. Somorjai, *Chem. Soc. Rev.* 13 (1984) 321.
- [3] a) B. F. G. Johnson (Hrsg.): *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980; b) R. Whyman in [3a], S. 545.
- [4] Übersicht: E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* 95 (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 135; R. D. Adams, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 67; R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* 14 (1982) 137; P. C. Ford, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 31.
- [5] Siehe beispielsweise G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford 1982.

- [6] Zur strukturchemischen Verwandtschaft zwischen Cluster- und Festkörperchemie siehe beispielsweise H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 93 (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 33.
- [7] Eine Ausnahme sind Carbonylosmiumcluster; Zusammenfassung: A. J. Deeming in [3a], S. 391.
- [8] Übersicht: H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.
- [9] Das Wort „Bindung“ ist hier nicht auf lokalisierte Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen beschränkt. Es deutet daher mehr die geometrische Beziehung zwischen zwei Zentren an: Wenn sie sich so nahe sind, wie es die Summe der kovalenten Radien erwarten lässt, besteht zwischen ihnen eine „Bindung“; ist die Bindung gebrochen, so ist diese geometrische Bedingung nicht erfüllt.
- [10] „Daran merkt man, daß wir nicht nur blöd, sondern auch gebildet sind.“, Karl Valentin, Liesl Karlstadt; alle Titel bei Piper, München; Phonoaufnahme im Vertrieb der Ariola Eurodisc GmbH.
- [11] Übersicht: D. Seyerth, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 97; B. R. Penfold, B. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 73; G. Pályi, F. Piacenti, L. Markó, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 4 (1970) 109.
- [12] Für Komplexe wie  $[(Cp)(OC_2Mn)_2(XR)]$  ( $X = P, As, Sb, Bi$ ) sind die Bezeichnungen Phosphiniden-, Arsiniden-, Stibiniden- bzw. Bismutiniden-Komplex international eingeführt. Wir verwenden diese Begriffe daher statt der wenig gebräuchlichen IUPAC-konformen Ausdrücke Phosphandiy-, Arsandiyl-, ... Komplex.
- [13] Übersicht: G. Huttner, K. Evertz, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 406; G. Huttner, *Pure Appl. Chem.* 58 (1986) 585.
- [14] Übersicht: W. A. Nugent, B. L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* 31 (1980) 123; S. Cenini, G. La Monica, *Inorg. Chim. Acta* 18 (1976) 279.
- [15] P. S. Elmes, P. Leverett, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 747.
- [16] Übersicht: U. Schmidt, *Angew. Chem.* 87 (1975) 535; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 523.
- [17] Siehe B. O. West in A. L. Rheingold (Hrsg.): *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, Elsevier, Amsterdam 1977; A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727.
- [18] P. M. Treichel, W. K. Dean, W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1609.
- [19] Die Umsetzungen von  $RX(SiMe_3)_2$  mit Metallhalogeniden, die zu interessanten RX-verbrückten, carbonylfreien Clustergerüsten führen, werden hier nicht besprochen: D. Fenske, R. Basoglu, J. Hachgenei, F. Rogel, *Angew. Chem.* 96 (1984) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 160; D. Fenske, J. Hachgenei, F. Rogel, *ibid.* 96 (1984) 959 bzw. 23 (1984) 982.
- [20] G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr, J. von Seyerl, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 161.
- [21] K. Natarajan, O. Scheidsteger, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 221 (1981) 301.
- [22] F. Iwasaki, M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor, P. J. Wheatley, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 185.
- [23] K. Natarajan, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 365.
- [24] Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 336; Übersicht: T.-Y. Luh, *Coord. Chem. Rev.* 60 (1984) 255.
- [25] E. Röttinger, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90 (1978) 294; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 273.
- [26] J. Schneider, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* 115 (1982) 989.
- [27] M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2311.
- [28] G. Huttner, H.-D. Müller, P. Friedrich, U. Kölle, *Chem. Ber.* 110 (1977) 1254; weitere Beispiele: *Organophosphorus Chemistry* 15 (1985) – A Specialist Periodical Report, The Royal Society of Chemistry.
- [29] Vgl. hierzu die Radikale  $[L_nM'(XR_m)]$  ( $X = N, P, S$ ): P. M. Treichel, D. C. Molzahn, K. P. Wagner, *J. Organomet. Chem.* 174 (1979) 191; D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 691; A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. C. Wilburn, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 331; A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck, M. Gottlieb, *Angew. Chem.* 96 (1984) 986; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 975; D. Sellmann, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* 281 (1985) 249.
- [30] W. Hieber, O. Geisenberger, *Z. Anorg. Chem.* 262 (1950) 15; W. Hieber, J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 296 (1958) 91.
- [31] Übersicht: G. Schmid, *Angew. Chem.* 90 (1978) 417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 392.
- [32] A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, G. Bor, G. Natile, *J. Organomet. Chem.* 107 (1976) 235; A. Vizi-Orosz, V. Galamb, I. Ötvös, G. Pályi, L. Markó, *Transition Met. Chem. (Weinheim Ger.)* 4 (1979) 294; A. Vizi-Orosz, V. Galamb, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* 216 (1981) 105.
- [33] G. Etzrodt, R. Boese, G. Schmid, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2574.
- [34] C. H. Wei, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1229.
- [35] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 5633; A. S. Foust, C. F. Campana, J. D. Sinclair, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3047; C. F. Campana, A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, L. F. Dahl, *ibid.* 18 (1979) 3054.
- [36] A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* 60 (1973) C 25; L. Markó, *Inorg. Chim. Acta* 14 (1975) L39.
- [37] J.-P. Lampin, F. Mathey, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. Ser. C* 282 (1976) 979.
- [38] G. Huttner, A. Frank, G. Mohr, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1161.
- [39] G. Huttner, G. Mohr, A. Frank, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 118 (1976) C 73.
- [40] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 282 (1985) 23.
- [41] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 711.
- [42] H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4426.
- [43] H. Vahrenkamp, D. Wolters, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) C 17.
- [44] L. D. Lower, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5046.
- [45] Ähnliche Käfigstrukturen: [19]; D. F. Rieck, R. A. Montag, T. S. McKechnie, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1330, zit. Lit.
- [46] G. Huttner, G. Mohr, A. Frank, *Angew. Chem.* 88 (1976) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 682.
- [47] G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H.-G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 59.
- [48] G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1254.
- [49] R. L. De, J. von Seyerl, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 178 (1979) 319.
- [50] J. Borm, K. Knoll, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 532.
- [51] M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2322.
- [52] H. Lang, G. Huttner, B. Sigwarth, I. Jibril, L. Zsolnai, O. Orama, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 137.
- [53] R. C. Ryan, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6904.
- [54] K. Natarajan, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 209 (1981) 85; K. Natarajan, G. Huttner, *Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci.* 91 (1982) 507.
- [55] H. Lang, G. Huttner, L. Zsolnai, G. Mohr, B. Sigwarth, U. Weber, O. Orama, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.* 304 (1986) 157.
- [56] J. Borm, G. Huttner, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1069.
- [57] U. Weber, G. Huttner, O. Scheidsteger, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 289 (1985) 357.
- [58] Katalytische Aktivität RX-verbrückter Cluster: R. C. Ryan, C. U. Pittman, Jr., J. P. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1986; C. U. Pittman, Jr., G. M. Wilemon, W. D. Wilson, R. C. Ryan, *Angew. Chem.* 92 (1980) 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 478; C. U. Pittman, Jr., M. G. Richmond, M. Absi-Halabi, H. Beurich, F. Richter, H. Vahrenkamp, *ibid.* 94 (1982) 805 bzw. 21 (1982) 780; Y.-P. Wang, S.-M. Zhang, N. Wu, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) 65.
- [59] Übersicht: P. E. Garrou, *Chem. Rev.* 85 (1985) 171.
- [60] J. M. Fernandez, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 1015; *Acta Crystallogr. Sect. B* 35 (1979) 1711.
- [61] S. C. Brown, J. Evans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1021.
- [62] S. A. MacLaughlin, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 87.
- [63] G. Lavigne, J.-J. Bonnet, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2713; C. Bergounhou, J.-J. Bonnet, P. Pompeyrine, G. Lavigne, N. Lugan, F. Mansilla, *Organometallics* 5 (1986) 60.
- [64] O. Stelzer, S. Hietkamp, H. Sommer, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 279; D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *J. Organomet. Chem.* 281 (1985) 187; D. J. Brauer, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, G. Müller, C. Krüger, *ibid.* 288 (1985) 35; D. J. Brauer, G. Hasselkuß, S. Hietkamp, H. Sommer, O. Stelzer, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 961.
- [65] Siehe beispielsweise D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1572; D. E. Fjare, D. G. Keyes, W. L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 383; B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. M. Mace, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 186; J. A. Smieja, W. L. Gladfelter, *J. Organomet. Chem.* 297 (1985) 349; M. L. Blohm, D. E. Fjare, W. L. Gladfelter, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2301.
- [66] Übersicht: W. L. Gladfelter, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 41.
- [67] E. Sappa, L. Milone, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) 383, zit. Lit.
- [68] E. Koerner von Gustorf, R. Wagner, *Angew. Chem.* 83 (1971) 968; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 910; K. Burgess, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) C 40.
- [69] M. A. Andrews, H. D. Kaez, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7238, 7255. Die hier an Carbonyleisenclustern erhaltenen Ergebnisse lassen sich auf Osmium- und Rutheniumcluster übertragen: siehe [70].
- [70] J. Banford, Z. Dawoodi, K. Henrick, M. J. Mays, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 554; Z. Dawoodi, M. J. Mays, K. Henrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 433; W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 96 (1984) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 381; W. Bernhardt, C. von Schnerring, H. Vahrenkamp, *ibid.* 98 (1986) 285 bzw. 25 (1986) 279.
- [71] G. Süß-Fink, U. Thewalt, H.-P. Klein, *J. Organomet. Chem.* 224 (1982) 59.
- [72] Ob die von D. Seyerth et al. hergestellten, zu 32 homologen RCP-Komplexe [73] ähnlich in  $\mu_3$ -RP-Cluster umgewandelt werden können, ist nicht untersucht.

- [73] D. Seyferth, J. S. Merola, R. S. Henderson, *Organometallics* 1 (1982) 859.
- [74] G. Süß-Fink, *Z. Naturforsch. B* 35 (1980) 454.
- [75] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90 (1978) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 444.
- [76] A. Winter, I. Jibril, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 247 (1983) 259.
- [77] R. D. Adams, I. T. Horváth, S. Wang, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1728.
- [78] A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.* 111 (1976) 61; R. L. De, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B* 40 (1985) 1250.
- [79] W. Malisch, P. Panster, *Angew. Chem.* 88 (1976) 680; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 618.
- [80] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1.
- [81] C. E. Strouse, L. F. Dahl, *Discuss. Faraday Soc.* 47 (1969) 93.
- [82] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3456.
- [83] P. T. Chesky, M. B. Hall, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4419.
- [84] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York 1980; *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., 1. Nachdr., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985; P. S. Brateman: *Metal Carbonyl Spectra*, Academic Press, London 1975.
- [85] R. J. H. Clark, T. J. Dines, *Angew. Chem.* 98 (1986) 131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 131.
- [86] H. Beurich, T. Madach, F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 91 (1979) 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 690.
- [87] B. M. Peake, P. H. Rieger, B. H. Robinson, J. Simpson, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2540.
- [88] Weitere EPR-spektroskopische Arbeiten: B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, D. J. Watson, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 405; P. A. Dawson, B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, *ibid.* 19 (1980) 465; P. J. Krusic, J. San Filippo, Jr., B. Hutchinson, R. L. Hance, L. M. Daniels, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2129; P. N. Lindsay, B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, U. Honrath, H. Vahrenkamp, A. M. Bond, *Organometallics* 3 (1984) 413.
- [89] G. Huttner, J. Borm, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 263 (1984) C33.
- [90] G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986) C11.
- [91] B. F. G. Johnson, R. E. Benfield in [3a], S. 471.
- [92] H. Schäfer-Stahl, J. Schneider, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 610.
- [93] P. D. Frisch, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5082.
- [94] Übersicht: H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 87 (1975) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 322.
- [95] Trinh-Toan, B. K. Teo, J. A. Ferguson, T. J. Meyer, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 408; C. D. Garner in [3a], S. 265.
- [96] So ist z.B. die Einelektronenoxydation von  $[(\mu_3\text{-tBuP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{P}(\text{OMe})_3]$  [117] im Gegensatz zu der der Stammverbindung vollständig reversibel: T. Fässler, K. Knoll, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [97] Übersicht über die Elektrochemie von Übergangsmetallclustern: P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.* 47 (1982) 55.
- [98] Bisher einziges Literaturbeispiel  $[(\mu_3\text{-Y})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  (Y=S, Se, Te): R. P. Ferrari, G. A. Vaglio, M. Valle, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 1164.
- [99] Siehe beispielsweise R. T. Aplin, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3180; M. von Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümler: *Elektronenlagerungs-Massenspektrographie organischer Substanzen*, Springer, Berlin 1971.
- [100] Negativ-Ionen-EI- und -CI-Massenspektren zahlreicher Verbindungen mit dem  $(\text{RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9$ -Strukturfragment: K. Knoll, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [101] Übersicht über radikalinduzierten Ligandenaustausch in der Organometallchemie: J. K. Kochi, *J. Organomet. Chem.* 300 (1986) 139.
- [102] Übersicht: D. J. Daresbourg, *Adv. Organomet. Chem.* 21 (1982) 113.
- [103] A. F. Clifford, A. K. Mukerjee, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 151; S. M. Grant, A. R. Manning, *Inorg. Chim. Acta* 31 (1978) 41.
- [104] J. D. Atwood: *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, Brooks/Cole, Monterey, CA, USA 1985.
- [105] K. J. Karel, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6812.
- [106] G. Huttner, J. Schneider, H.-D. Müller, G. Mohr, J. von Seyerl, L. Wohlfahrt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 82; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 76.
- [107] J. Schneider, G. Huttner, *Chem. Ber.* 116 (1983) 917.
- [108] A. Mayr, W. Ehrl, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3860.
- [109] Relevante Arbeiten sind in [111] als Zitate 3–26 zu finden; ein schönes Beispiel für die Wiederentdeckung dieses Prinzips bietet B. F. G. Johnson, *Inorg. Chim. Acta* 115 (1986) L39; eine Übersicht über kantengeöffnete Cluster geben M. O. Albers, D. J. Robinson, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* 69 (1986) 127.
- [110] G. R. John, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. Nelson, M. McPartlin, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) C14; D. H. Farrar, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. J. Rosales, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2051; R. J. Goudsmit, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 640.
- [111] J. Schneider, M. Minelli, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 75.
- [112] J. A. Connor in [3a], S. 345.
- [113] L.-R. Frank, *Diplomarbeit*, Universität Konstanz 1984; L.-R. Frank, A. Winter, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [114] A. V. Willi: *Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen*, Thieme, Stuttgart 1983.
- [115] M. S. Wrighton, J. L. Graff, J. C. Luong, C. L. Reichel, J. L. Robbins, *ACS Symp. Ser.* 155 (1981) 85; M. S. Wrighton (Hrsg.): *Inorganic and Organometallic Photochemistry (Adv. Chem. Ser.* 168 (1978)).
- [116] Weitere Übersichten: T. J. Meyer, J. V. Caspar, *Chem. Rev.* 85 (1985) 187; A. E. Stiegman, D. R. Tyler, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 61.
- [117] K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, I. Jibril, M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.* 294 (1985) 91.
- [118] Die Kinetik der Adduktbildung entspricht dem für die Umwandlung 16 → 43 diskutierten Muster: D. Buchholz, *Diplomarbeit*, Universität Konstanz 1986; G. Huttner, D. Buchholz, unveröffentlicht.
- [119] Siehe Zitat 22 in [117].
- [120] H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Organometallics* 1 (1982) 874.
- [121] T. Jaeger, S. Aime, H. Vahrenkamp, *Organometallics* 5 (1986) 245.
- [122] J. A. Iggo, M. J. Mays, P. L. Taylor, *Philos. Trans. R. Soc. London A* 308 (1982) 27.
- [123] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 409.
- [124] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) 337.
- [125] A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 232 (1982) 47.
- [126] Eine ähnliche Reaktionsfolge ist auch an nichtverbrückten Carbonylomiumclustern nachgewiesen worden: D. H. Farrar, P. G. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1009.
- [127] Übersicht: R. Bau (Hrsg.): *Transition Metal Hydrides*, (*Adv. Chem. Ser.* 167 (1978)).
- [128] I. Fischler, R. Wagner, E. A. Koerner von Gustorf, *J. Organomet. Chem.* 112 (1976) 155.
- [129] B. Pätzlaff, *Dissertation*, Universität Konstanz 1985.
- [130] K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* 96 (1984) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 739.
- [131] K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Obama, M. Wasiucionek, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) 225.
- [132] K. Knoll, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [133] M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor, K. Henrick, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 959.
- [134] J. Schneider, *Dissertation*, Universität Konstanz 1982.
- [135] Übersicht: H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* 4 (1985) 253.
- [136] R. A. Epstein, H. W. Withers, G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 942.
- [137] H. Beurich, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 93 (1981) 128; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 98.
- [138] H. Beurich, R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2409.
- [139] U. Honrath, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 559.
- [140] W. Malisch, M. Kuhn, *Angew. Chem.* 86 (1974) 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 84.
- [141] F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) C5.
- [142] Die ersten chiralen Cluster hatten eine  $\mu_3\text{-S}$ -Brücke: F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90 (1978) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 864; für chirale, RP-verbrückte Cluster siehe M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2748.
- [143] P. Gusbeth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1770.
- [144] M. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2765.
- [145] F. Richter, E. Roland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2429.
- [146] M. I. Bruce, D. C. Kehoe, J. G. Matson, B. K. Nicholson, P. H. Rieger, M. L. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 442.
- [147] Bei der thermischen Zersetzung  $\mu_3\text{-RP}$ -verbrückter Cluster werden ebenfalls Metall-Metall- und Metall-P-Bindungen gespalten. Nahezu alle Cluster des Typs  $[(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{ML}_n)]$  ergeben als stabiles Endprodukt der Thermolyse den Komplex  $[(\mu_3\text{-RP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  60. Daß beim Erhitzen auch mehrkernige Cluster entstehen können, zeigt die Thermolyse von  $[(\mu_2\text{-Ph}_2\text{P})(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_9]$  zu  $[(\mu_3\text{-PhP})\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}]$  [62].
- [148] Reaktionen, bei denen, wie etwa bei der Umwandlung von  $[(\mu_3\text{-R}_2\text{NP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  in  $[(\mu_3\text{-CIP})_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9]$  durch HCl [123], nur der Substituent am Phosphor modifiziert oder ausgetauscht wird, sollen hier nicht diskutiert werden, da sie nichts Clusterspezifisches sind.
- [149] a) B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. Pippard, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 551; b) S. B. Colbran, B. F. G. Johnson, J. Lewis, R. M. Sorrell, *ibid.* 1986, 525.
- [150] J. S. Field, R. J. Haines, D. N. Smit, K. Natarajan, O. Scheidsteiger, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* 240 (1982) C23.
- [151] K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* 307 (1986) 237.
- [152] H. H. Ohst, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 121; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2897.
- [153] M. G. Richmond, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 656, 1334.

- [154] Die  $\mu\text{-}\eta^2$ -Koordination eines phosphaalkenanalogen RP=NR-Liganzen fanden O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 115; Übersicht: O. J. Scherer, *ibid.* 97 (1985) 905 bzw. 24 (1985) 924; R. Appel, F. Knoll, J. Ruppert, *ibid.* 93 (1981) 771 bzw. 20 (1981) 731.
- [155] Die Addukte von Cp(OC)Rh-Fragmenten an die Ru-P-Bindungen von  $\mu\text{-}$ RP-verbrückten Rutheniumclustern (D. Mani, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 97 (1985) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 422) sind isolobale Analoga von Phosphaalkenkomplexen.
- [156] K. Knoll, G. Huttner, unveröffentlicht; H. Vahrenkamp (Freiburg), persönliche Mitteilung.
- [157] Ein Phosphagermaalken wurde vor kurzem beschrieben: J. Escudie, C. Couret, J. Satge, M. Andrianarison, J.-D. Andriamizaka, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3378.
- [158] G. D. Williams, G. L. Geoffroy, R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 729.
- [159] U. Schubert, H. Fischer, P. Hofmann, K. Weiss, K. H. Dötz, F. R. Kreissl: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- [160] H.-J. Bestmann, R. Zimmermann in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band E1, Organische Phosphorverbindungen I*, Thieme, Stuttgart 1982.
- [161] W. Reppe, *Chimia* 3 (1949) 233, 257; *Chem. Ing. Tech.* 22 (1950) 273, 361, 437, 527.
- [162] W. Hübel, E. H. Braye, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 10 (1959) 250.
- [163] W. Hübel in I. Wender, P. Pino (Hrsg.): *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Interscience, New York 1968.
- [164] K. Knoll, O. Orama, G. Huttner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 976.
- [165] K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Orama, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1099; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1119.
- [166] K. Knoll, G. Huttner, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [167] J. Lunness, S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, E. Sappa, *Organometallics* 4 (1985) 2066.
- [168] T. Jaeger, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* B41 (1986) 789; nach den spektroskopischen Eigenschaften zu urteilen, entspricht die Verbindung 3 dieser Arbeit dem Verbindungstyp 61.
- [169] M. Elian, M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1148.
- [170] H. Werner, A. Salzer, *Synth. Inorg. Met. Org. Chem.* 2 (1972) 239; A. Salzer, H. Werner, *ibid.* 2 (1972) 249; *Angew. Chem.* 84 (1972) 949; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 930.
- [171] Übersicht: W. Siebert, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 301.
- [172] G. E. Herberich, J. Hengesbach, U. Kölle, G. Huttner, A. Frank, *Angew. Chem.* 88 (1976) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 433.
- [173] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
- [174] J. K. Ruff, R. P. White, Jr., L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2159.
- [175] G. Huttner, H.-G. Schmid, *Angew. Chem.* 87 (1975) 454; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 433; G. Huttner, J. von Seyerl, M. Marsili, H.-G. Schmid, *ibid.* 87 (1975) 455 bzw. 14 (1975) 434.
- [176] S. L. Cook, J. Evans, L. R. Gray, M. Webster, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) 367.
- [177] J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 3254; R. P. Dodge, V. Schomaker, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 614.
- [178] S. Aime, L. Milone, D. Osella, A. Tiripicchio, A. M. Manotti Lanfredi, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 501.
- [179] G. N. Schrauzer, H. N. Rabinowitz, J. A. K. Frank, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 212.
- [180] Anwendung dieser Betrachtungsweise auf Alkinkomplexe: D. M. Hoffmann, R. Hoffmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 1471; erweiterte präparative Anwendung: J. C. Jeffery, K. A. Mead, H. Razay, F. G. A. Stone, M. J. Went, P. Woodward, *ibid.* 1984, 1383; Übersicht: F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* 96 (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 89.
- [181] Ein Derivat des  $4\pi$ -Elektronen-Systems 84 mit sperrigen Substituenten ist bekannt: K. M. Flynn, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* 5 (1986) 813; für kleine Substituenten R ist das Isomer vom Tetrahedran-Typ stabiler: H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154.
- [182] Struktur: R. P. Dodge, V. Schomaker, *J. Organomet. Chem.* 3 (1965) 274; A. A. Hock, O. S. Mills, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 139; vgl. auch R. D. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7476.
- [183] W. Siebert, K. Kinberger, *Angew. Chem.* 88 (1976) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 434.
- [184] Bei der MO-Analyse von Clustern, die Übergangsmetallfragmente und Hauptgruppenelemente enthalten, wird üblicherweise die Wechselwirkung der Hauptgruppenliganden (z.B. RP [185] oder Acetylen [186]) mit dem Übergangsmetallfragment untersucht. Dieses Vorgehen basiert darauf, daß für die Analyse Blöcke von Bausteinen, deren Zentren ähnliche Orbitalenergien haben, zu Teilstücken zusammengefaßt werden. Bei der hier vorgeschlagenen Fragmentanalyse, die bisher nicht durch MO-Rechnungen ergänzt ist, wird dieser Grundsatz durchbrochen. Eine Rechtfertigung hierfür, auch im Rahmen der MO-Modelle, kann man darin sehen, daß die Wechselwirkung zwischen „weichen“ Liganden wie RP, S oder Acetylen und Übergangsmetallen sicherlich stark Überlappungskontrolliert sind, so daß der Unterschied der Orbitalenergien von Hauptgruppenzentren und Übergangsmetallzentren nicht mehr so stark ins Gewicht fällt. Wir danken Herrn Dozent Dr. H. Berke (Konstanz) für diesen Hinweis.
- [185] J.-F. Halet, R. Hoffmann, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1695.
- [186] J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, R. Lissilour, M. J. McGlinchey, G. Jaouen, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 218.
- [187] K. Knoll, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [188] R. D. Adams, unveröffentlichte Ergebnisse, vorgetragen auf dem Internationalen Workshop *Fundamental Pathways at Dinuclear and Polynuclear Transition Metal Centers*, Königstein/Taunus, September 1985.
- [189] T. Fässler, G. Huttner, unveröffentlicht.
- [190] R. N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 26 (1983) 55.
- [191] F. Klanberg, D. R. Eaton, L. J. Guggenberger, E. L. Muettteries, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 1273; L. J. Guggenberger, *ibid.* 8 (1969) 2771.