

- van Lenthe, *Organometallics* **1990**, 9, 511–516; c) S. Harder, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. J. M. Duisenberg, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, 43, 1535–1537; d) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *Organometallics* **1989**, 8, 1696–1700; e) S. Harder, L. Brandsma, J. A. Kanters, A. Duisenberg, J. H. van Lenthe, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 420, 143–154.
- [17] W. Bauer, M. Feigel, G. Müller, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6033–6046.
- [18] a) W. Hollstein, K. Harms, M. Marsch, G. Boche, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1321–1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1287–1289; b) F. Bosold, P. Zulauf, M. Marsch, K. Harms, J. Lohrenz, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1497–1499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1455–1457.
- [19] J. F. K. Müller, M. Neuburger, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 2182–2190.
- [20] J. Clayden, *Synlett* **1998**, 810–816.

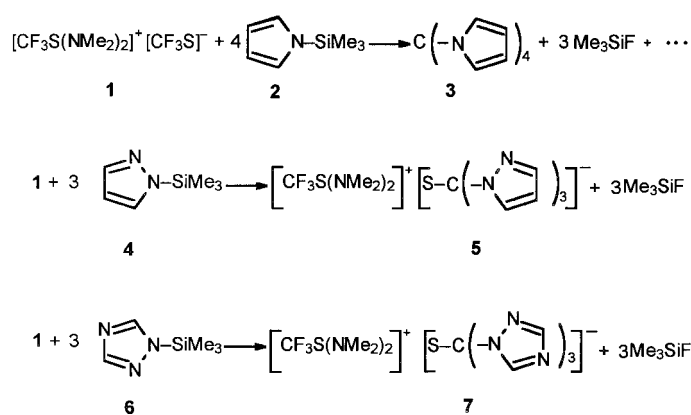
## Tris(azolyl)methylthiolate: eine weitere neue Scorpionatklasse?

Marco Müller, Enno Lork und Rüdiger Mews\*

Das Trimethylsilyldifluorsilicat-Ion  $[\text{Me}_3\text{SiF}_2]^-$ , zumeist als Sulfoniumsalz  $\text{A}^+[\text{Me}_3\text{SiF}_2]^-$  ( $\text{A}^+ = [(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}]^+$  (TAS),<sup>[1]</sup>  $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{SCF}_3]^+$  ( $\text{CF}_3\text{BAS}$ ),<sup>[2]</sup>  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{SO}]^+$  (TAOS)<sup>[3]</sup> eingesetzt, verhält sich aufgrund der sehr schwachen, langen<sup>[4]</sup> und damit äußerst reaktiven Si-F-Bindung ähnlich einem „nackten“ Fluorid.<sup>[5]</sup> Es eignet sich in hervorragender Weise zur nucleophilen Spaltung von Si-Element-Bindungen.<sup>[6]</sup> Die beträchtliche Verlängerung der C-F-Bindung in den Anionen  $[\text{OCF}_3]^-$  (139 pm)<sup>[7]</sup> und – weniger ausgeprägt –  $[\text{SCF}_3]^-$  (134–135 pm),<sup>[8]</sup> (verglichen mit C-F-Bindungslängen in kovalenten oder kationischen  $\text{CF}_3\text{S}$ -Derivaten von 130–131 pm) lässt ebenfalls eine beträchtliche Aktivierung dieser Bindung erwarten. Während  $[\text{OCF}_3]^-$  nur als Fluoridquelle dient,<sup>[9]</sup> ist von  $[\text{SCF}_3]^-$  bekannt, dass es als Nucleophil in hohen Ausbeuten Trifluormethylthioether liefert.<sup>[8, 10, 11]</sup> Wir konnten in Reaktionen von  $[\text{CF}_3\text{S}(\text{NMe}_2)_2]^+[\text{SCF}_3]^-$  **1**<sup>[12]</sup> mit den silylierten Azolen **2**, **4** und **6** (Schema 1) zeigen, dass auch in  $[\text{SCF}_3]^-$ -Ionen die C-F-Bindung derart aktiviert wird, dass sie bereits bei Temperaturen unterhalb von 0 °C reagiert.

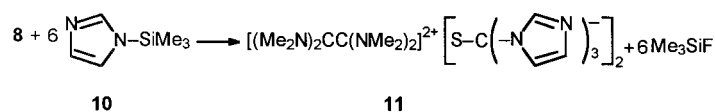
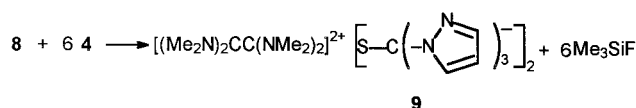
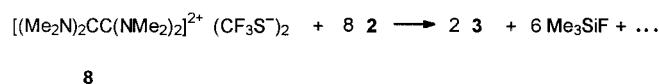
Hierbei wird ein überraschender Reaktionsverlauf beobachtet: Das Anion dient als Nucleophil und wird selbst nucleophil angegriffen. Aus der Umsetzung mit Trimethylsilylpyrrol **2** wird Tetrapyrrolmethan **3** isoliert, mit Trimethylsilylpyrazol **4** und 1,2,4-Trimethylsilyltriaazol **6** bleibt die Reaktion auf der Stufe der Tris(azolyl)methylthiolate **5** bzw. **7** stehen.

Erwartungsgemäß hängen diese Umsetzungen nur wenig vom Gegenion ab. Das vor kurzem von Kolomeitsev et al.

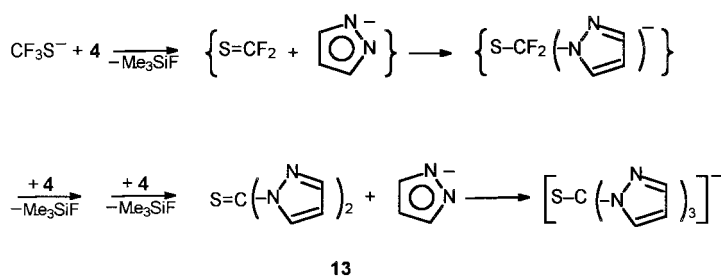


Schema 1.

hergestellte sehr stabile Salz **8**<sup>[8]</sup> geht analoge Reaktionen bei etwas höherer Temperatur ein (Schema 2). Ein Vorschlag für den Reaktionsverlauf der Bildung der Tris(azolyl)methylthiolate ist in Schema 3 dargestellt. Der letzte Schritt dieser



Schema 2.

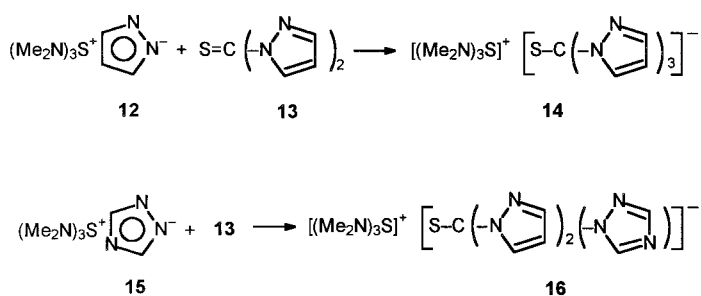


Schema 3.

Reaktionsfolge ist die Addition des Pyrazolanions an Bis-(pyrazolyl)thiokeeton **13**. Dieses konnte z. B. durch die direkte Umsetzung von **13**<sup>[13]</sup> mit **12**<sup>[14]</sup> bzw. **15**<sup>[14]</sup> bestätigt werden, **14** bzw. **16** bilden sich bei Raumtemperatur in  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel in quantitativer Ausbeute (Schema 4).

Eng verwandt mit unseren Tris(azolyl)methylthiolaten ist das kürzlich von Kläui und Mitarbeitern aus Lithium-tris(pyrazolyl)methan und  $\text{SO}_3\text{NMe}_3$  hergestellte Tris(pyrazolyl)me-

[\*] Prof. Dr. R. Mews, Dipl.-Chem. M. Müller, Dr. E. Lork  
Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
Universität Bremen  
Postfach 330440, 28334 Bremen (Deutschland)  
Fax: (+49) 421-218-4267  
E-mail: mews@chemie.uni-bremen.de



Schema 4.

thansulfonat  $[(\text{pyr})_3\text{CSO}_3]^-$ ,<sup>[15]</sup> ein wasserlösliches hydrolyseunempfindliches Tris(pyrazolyl)borat-Analogon,<sup>[16]</sup> das als neuartiger Scorpionat-Ligand<sup>[17]</sup> in der Koordinationschemie von großer Bedeutung sein könnte (pyr = Pyrazolyl). Wie bereits bisherige Untersuchungen ergaben, kann das als Ausgangsverbindung benutzte  $\text{Li}[\text{C}(\text{pyr})_3]$  als vielseitiges Reagens zur Synthese weiterer Tris(pyrazolyl)methanderivate eingesetzt werden.<sup>[15]</sup> Ob über die Reaktion des Salzes mit Schwefel die von uns beschriebenen Thiolate zugänglich sind, ist nicht bekannt.

Eindeutig charakterisiert wurden die Tris(azolyl)methylthiolate **5**, **7**, **9**, **11** und **16** sowie Tetra(pyrrölyl)methan **3** durch Röntgenstrukturanalysen. In Abbildung 1 ist exemplarisch

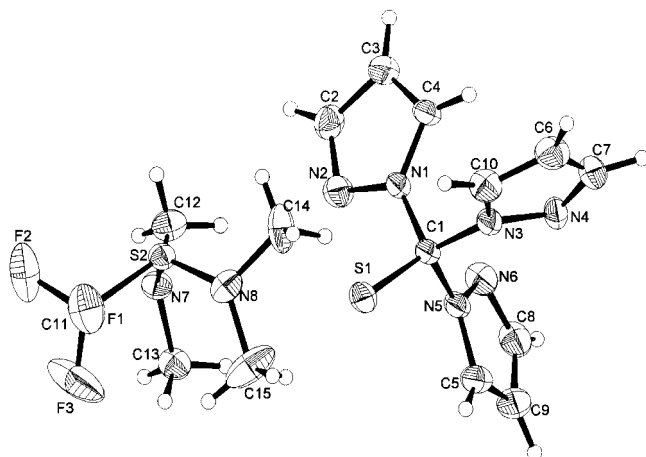


Abbildung 1. Struktur des Salzes **5** mit gemittelten Bindungslängen [pm] und ausgewählten Bindungs- und Torsionswinkeln [°]. Anion: C1-S 178.8, C1-N1 147.6, N1-N2 135.5, N2-C2 132.6, C2-C3 139.7, C3-C4 136.6, C4-N1 135.4; N1-C1-N3 105.8(2), N3-C1-N5 107.1(2), N5-C1-N1 107.0(2), S1-C1-N1 113.1(2), S1-C1-N3 110.9(2), S1-C1-N5 112.6(5); S1-C1-N1-N2 –54.9(3), S1-C1-N3-N4 153.9(2), S1-C1-N5-N6 152.1(2); Kation: C-F 131.2, S-N 160.6, C-S 185.4, C-N 147.2; N7-S2-N8 119.96(13), N8-S2-C11 100.79(14), N7-S2-C11 99.00(13); Winkelsumme an N7 353.8, an N8 355.7°.

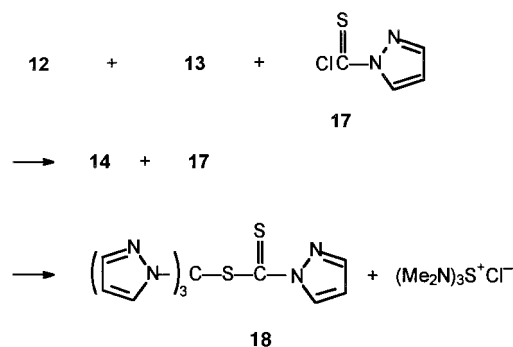
die Struktur des Tris(pyrazolyl)-Salzes **5** wiedergegeben. In Tabelle 1 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Anionen dieser Salze und des Anions in  $\text{Ti}^+[(\text{pyr})_3\text{CSO}_3]^-$  **A**<sup>[16]</sup> zusammengestellt. Während das zentrale  $\text{SCN}_3$ -Gerüst in den Tris(azolyl)thiolaten nahezu unabhängig von den unterschiedlichen Azolylresten ist, besteht ein deutlicher Unterschied zwischen dem  $[(\text{pyr})_3\text{CS}]^-$  und dem  $[(\text{pyr})_3\text{CSO}_3]^-$ -Anion. Besonders augenfällig ist der um 10 pm längere C-S-Abstand im Methansulfonat **A** im Vergleich zu den Thiolatanionen. Die Coulomb-Abstoßung zwischen dem

Tabelle 1. Ausgewählte gemittelte Bindungslängen und -winkel von **A**, **5**, **9**, **7** und **11**.

	<b>A</b>	<b>5</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>11</b>
S-C [pm]	189.1	178.8	177.8	176.9	177.4
C-N [pm]	145.2	147.6	148.3	148.2	148.1
N-N [pm]	137.3	135.5	135.7	–	–
N-C-S [°]	109.7	112.2	111.8	112.6	112.7
N-C-N [°]	109.2	106.6	107.0	106.3	106.0

stark positivierten  $\text{S}^{\text{VI}}$ -Zentrum und dem ebenfalls positiv polarisierten zentralen Kohlenstoffatom führt zu dieser Bindungsverlängerung, eine etwas verstärkte Coulomb-Anziehung zur Verkürzung der C-N-Bindungen. Die höhere Elektronendichte in der C-S-Bindung der Thiolate bewirkt eine Aufweitung der S-C-N- und eine Stauchung der N-C-N-Winkel.

Von den Tris(azolyl)methylthiolaten erwarten wir ein interessantes Koordinationsverhalten, Untersuchungen dazu stehen noch aus. Dass diese Verbindungsklasse nicht nur in der Koordinationschemie, sondern auch in der Organischen Chemie als Nucleophil von Bedeutung sein kann, zeigt z. B. die Umsetzung von  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}]^+[\text{pyr}]^-$  **12** mit einem Gemisch aus  $\text{ClC}(\text{S})(\text{pyr})$  **17** und Bis(pyrazolyl)thioketon **13** (Schema 5). Isoliert wurde ein Gemisch aus  $(\text{pyr})_3\text{CSC}(\text{S})(\text{pyr})$  **18** und  $[(\text{Me}_2\text{N})_3\text{S}]^+\text{Cl}^-$ . Die Bildung von **18** lässt sich zwanglos über einen nucleophilen Angriff von **14** auf  $\text{ClC}(\text{S})(\text{pyr})$  erklären.



Schema 5.

### Experimentelles

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einem zweiseitenkligen Reaktionsgefäß mit Teflonhahn werden in einer Trockenbox 0.75–1 mmol der Salze **1** bzw. **8** vorgelegt, in den zweiten Schenkel wird unter trockenem  $\text{N}_2$  mit einer Spritze ein geringer Überschuss an entsprechendem Trimethylsilylazol eingeführt. Bei  $-196^\circ\text{C}$  werden an einer Vakuumapparatur zu **1** bzw. **8** 10 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel kondensiert. Die Silylazole werden langsam bei  $-40^\circ\text{C}$  zu den Lösungen der Salze gegossen. Während **1** bereits rasch bei  $-10^\circ\text{C}$  reagiert, sind die Umsetzungen mit **8** nach 30 min. bei Raumtemperatur beendet. Die Bildung von Tetrapyrrolmethan **3** aus **8** und **2** erfordert mehr als 24 h. Für die Umsetzungen von **8** können die Silylazole auch direkt bei Raumtemperatur zu Lösungen der Salze gegeben werden. Das als Nebenprodukt gebildete  $\text{Me}_3\text{SiF}$  wird im Vakuum entfernt, die Reaktionslösung bei  $-40^\circ\text{C}$  mit 30 mL Diethylether überschichtet und in einem Kryostaten bei dieser Temperatur eine Woche erschütterungsfrei gelagert.

Durch Abgießen der Mutterlauge von den Kristallen kann man den größten Teil der Edukte und Zersetzungsprodukte entfernen. Nach dem Abkondensieren der Lösungsmittel werden die Kristalle mit Ether gewaschen und im Vakuum quantitativ von flüchtigen Bestandteilen befreit.

Die Tris(azoly)l-methanthiolat-Salze werden in Ausbeuten von 80–90 % isoliert. An feuchter Luft zersetzen sich die Salze.

**3:** Ausbeute 90 %; Schmp. 130 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 20 °C):  $\delta$  = 6.6 (<sup>3</sup>J(AA') = 1.0, <sup>3</sup>J(AB) = 3.2, <sup>4</sup>J(AB') = 1.5 Hz; 2H), 6.3 (<sup>4</sup>J(BB') = 2.0 Hz; 2H).

**5:** Ausbeute 92 %; Schmp. 119 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 20 °C):  $\delta$  = 3.2 (q, <sup>5</sup>J(H,F) = 0.8 Hz),  $\delta$  = 6.1 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.5, 1.6 Hz), 7.3 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.6, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.9 Hz), 8.1 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.5, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.9 Hz); <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 20 °C):  $\delta$  = –58.3 (tridezett, <sup>5</sup>J(F,H) = 0.8 Hz).

**7:** Ausbeute 92 %; Schmp. 120 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 20 °C):  $\delta$  = 3.2 (q, <sup>5</sup>J(H,F) = 0.8 Hz),  $\delta$  = 7.8 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.7 Hz), 8.9 (d, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.7 Hz); <sup>19</sup>F-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 20 °C):  $\delta$  = –58.3 (tridezett, <sup>5</sup>J(F,H) = 0.8 Hz).

**9:** Ausbeute 87 %; Schmp. 116 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 20 °C):  $\delta$  = 3.0 (s), 3.3 (s), 6.1 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.5, 1.6 Hz), 7.3 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.6, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.8 Hz), 8.0 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.5, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.8 Hz).

**11:** Ausbeute 83 %; Schmp. 114 °C; <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>CN, 20 °C):  $\delta$  = 3.0 (s), 3.3 (s), 7.1 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.8, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.9 Hz), 7.6 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.8, 1.4 Hz), 8.1 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.4, <sup>4</sup>J(H,H) = 0.9 Hz).

Röntgenstrukturanalyse: Die Züchtung der Kristalle erfolgte durch langsame Diffusion von Diethylether in CH<sub>3</sub>CN-Lösungen der Verbindungen bei –40 °C. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden mit Kel-F-Öl an einem Glasfaden fixiert und auf einem Siemens-P4-Vierkreisdiffraktometer bei –100 °C mit graphitmonochromatisierter MoK $\alpha$ -Strahlung vermessen.

Eingegangen am 10. Oktober 2000 [Z15933]

- [1] W. J. Middleton (du Pont), US-A 3940402, **1976**; *Org. Synth.* **1985**, 64, 221.
- [2] D. Viets, E. Lork, M. Müller, R. Mews, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] J. Wessel, E. Lork, R. Mews, noch unveröffentlichte Ergebnisse; J. Wessel, Dissertation, Bremen, **1995**.
- [4] D. A. Dixon, W. B. Farnham, W. Heilemann, R. Mews, M. Noltemeyer, *Heteroatom Chem.* **1993**, 4, 287–295.
- [5] K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 299–300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 292–293.
- [6] R. Mews in *Inorganic Fluorine Chemistry Toward the 21st Century* (Hrsg.: J. S. Thrasher, S. H. Strauss), ACS Symp. Ser. **1994**, 555, 148–166.
- [7] W. B. Farnham, B. E. Smart, W. J. Middleton, J. C. Calabrese, D. A. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 4565–4567.
- [8] A. Kolomeitsev, M. Médebielle, P. Kirsch, E. Lork, G.-V. Röschenthaler, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **2000**, 2183–2185.
- [9] [(Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>[OCF<sub>3</sub>]<sup>–</sup> reagiert mit Me<sub>3</sub>Si(pyr) zu [(Me<sub>2</sub>N)<sub>3</sub>S]<sup>+</sup>[pyr]<sup>–</sup>, OCF<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>SiF: M. Müller, R. Mews, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] Z. B. T. D. Petrova, V. E. Platonov, L. N. Shchegoleva, A. M. Maksimov, A. Haas, M. Schelvis, M. Lieb, *J. Fluorine Chem.* **1996**, 79, 13–25.
- [11] D. J. Adams, J. H. Clark, P. A. Heath, L. B. Hansen, V. C. Sanders, S. J. Tavernar, *J. Fluorine Chem.* **2000**, 105, 187–191.
- [12] Das Salz entsteht aus einem Gemisch aus CF<sub>3</sub>SiF<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>SSiF<sub>3</sub> und Me<sub>2</sub>NSiMe<sub>3</sub>, als Nebenprodukt bildet sich (Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CS: M. Müller, R. Mews, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] W. Ried, B. M. Beck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 646, 96–100; wir modifizierten die Synthese und stellten die Verbindung aus Thiophosgen und Me<sub>3</sub>Si(pyr) in Toluol bei 50 °C her.
- [14] J. Wessel, U. Behrens, E. Lork, R. Mews, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 516–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 443–446.
- [15] W. Kläui, M. Berghahn, G. Rheinwald, H. Lang, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2590–2592; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2464–2466.
- [16] Übersicht: S. Trofimenko, *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [17] Röntgenstrukturanalyse von **5** (C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>), *M<sub>r</sub>* = 434.52; Kristallgröße 0.5 × 0.4 × 0.3 mm<sup>3</sup>; orthorhombisch, Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, *a* = 821.70(10), *b* = 1534.2(6), *c* = 1574.4(2) pm, *V* = 1.9848(9) nm<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.454 Mg m<sup>–3</sup>,  $\mu$  = 0.315 mm<sup>–1</sup>. Im  $\omega/2\theta$ -Scan wurden 5023 Intensitäten gesammelt (2.59 <  $\theta$  < 27.51°). Nach Mittelung verblieben 3990 Reflexe (*R*<sub>int</sub> = 0.0207). Die Struktur wurde mit Direkten

Methoden gelöst. Die Verfeinerungsrechnungen konvergierten bei *wR*<sub>2</sub> = 0.1013 (Verfeinerung gegen *F*<sup>2</sup>) für alle 3990 Reflexe und 260 Variablen (*R*<sub>1</sub> = 0.0396 für 3532 Reflexe mit *I* > 2 $\sigma$ (*I*)). Die Verfeinerung des Absolutstruktur-Parameters ergab einen Wert von –0.05(8). Die Differenz-Fourier-Synthese ergab außerhalb des Bereiches +549 und –287 e nm<sup>–3</sup> keine Restelektronendichte. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem SHELXL-97-Programmpaket,<sup>[18]</sup> die Zeichnungen wurden mit dem Programm DIAMOND<sup>[19]</sup> erstellt.<sup>[20]</sup>

- [18] G. M. Sheldrick, SHELX-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [19] DIAMOND – Visual Crystal Structure Information System, Crystal Impact, Bonn.
- [20] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-149963 (**9**), -149964 (**11**), -149965 (**7**), -149966 (**5**) und -149967 (**3**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## Ein Ga<sub>8</sub>R<sub>6</sub>-Cluster als Idealmodell für eine Metall-Metall-Bindung?\*

Andreas Schnepf, Ralf Köppe und  
Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Kurt Dehnicke zum 70. Geburtstag gewidmet

Bei einfachen Clusterverbindungen wie [(CO)<sub>3</sub>CpW–WCp(CO)<sub>3</sub>], [(CO)<sub>5</sub>Mn–Mn(CO)<sub>5</sub>] und ClHg–HgCl galt in den 60er Jahren das primäre Interesse der Bindung zwischen den Metallatomen, da hier die komplexen Bindungsverhältnisse in Metallen auf eine 2e2c-Bindung reduziert sind.<sup>[1]</sup> Da die Liganden wie z. B. Halogenatome oder CO starke Wechselwirkungen mit den Metallatomen eingehen und somit auch die Bindung zwischen den beiden Metallatomen stark beeinflussen, ist eine solche Bindungssituation jedoch grundlegend verschieden von der in Metallen.

Daher kommt Verbindungen vom Typ Y<sub>3</sub>X–XY<sub>3</sub> (X, Y = Metallatome, d. h. zwei verknüpfte Y<sub>3</sub>X-Tetraeder) mit bindenden Wechselwirkungen zwischen den Y-Atomen eine besondere Bedeutung zu. Allerdings gibt es bisher nur wenige Beispiele, in denen jedoch auch z. T. Metallatome durch Nichtmetallatome ersetzt sind: X = C, Y = Co,<sup>[2]</sup> Y = Fe;<sup>[3]</sup> X = N, Y = Au;<sup>[4]</sup> X = Hg, Y = Pt<sup>[5]</sup> und X = (As, Co), Y = Co.<sup>[6]</sup> Die einzige uns bekannte, annähernd der gewünschten Modellverbindung entsprechende Spezies ist [Ir<sub>8</sub>(CO)<sub>22</sub>]<sup>2–</sup>.<sup>[7]</sup> Hier ist eine Ir<sub>2</sub>-Einheit beidseitig an Ir<sub>3</sub>CO<sub>11</sub>-Reste gebunden, wobei die CO-Liganden zum Teil verbrückende Funktion haben. Das bedeutet, eine einfache Modellverbindung für eine nach den oben genannten Einschränkungen typische Metall-Metall-Bindung, in der acht gleiche Metallatome in Form von zwei verknüpften M<sub>4</sub>-Tetraedern 13 Metall-Metall-

[\*] Prof. Dr. H. Schnöckel, Dr. A. Schnepf, Dr. R. Köppe  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hg@achpc9.chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.