

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

112. Jahrg. Nr. 7

S. 2347 – 2768

Eisen- und Cobalt-Cluster nach der Propen-Eliminierungs-Methode

*Egbert Keller und Heinrich Vahrenkamp**

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 20. Oktober 1978

Die Reaktion zwischen R_2PH -Komplexen und η^3 -Allyl-Komplexen, die normalerweise unter Eliminierung von Propen zu PR_2 -verbrückten Zweikernkomplexen mit Metall-Metall-Bindung führt, ist bei niedrigen Ligandenzahlen von einer Aggregation der Metallatome begleitet. Ausgehend von $\eta^3-C_3H_5Co(CO)_3$ (7) und den Verbindungen $L_3M - PMe_2H$ (6 und 8) wurden so neben ein- und zweikernigen Verbindungen die neuartigen Mehrkernkomplexe $Fe_3(PMe_2)_3(CO)_4(NO)_3$ (10), $Fe_2Co(PMe_2)_3(CO)_5(NO)_2$ (9), $Co_5(PMe_2)_3(CO)_{11}$ (14) und $Co_3(PMe_2)_3(CO)_6$ (15) gewonnen. Deren ungewöhnliche strukturelle und dynamische Eigenschaften wurden durch kristallographische und NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt.

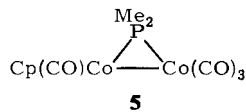
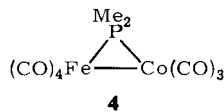
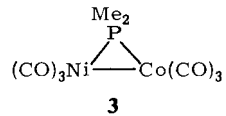
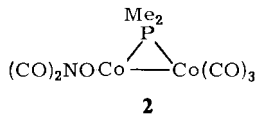
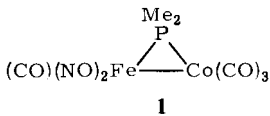
Iron and Cobalt Clusters by the Propene Elimination Method

The reaction between R_2PH complexes and η^3 -allyl complexes which normally leads to propene elimination and formation of PR_2 -bridged dinuclear complexes with metal-metal bonds, is in the case of low ligand numbers accompanied by an aggregation of the metal atoms. Thus, starting from $\eta^3-C_3H_5Co(CO)_3$ (7) and the compounds $L_3M - PMe_2H$ (6 and 8) besides mono- and dinuclear compounds the novel polynuclear complexes $Fe_3(PMe_2)_3(CO)_4(NO)_3$ (10), $Fe_2Co(PMe_2)_3(CO)_5(NO)_2$ (9), $Co_5(PMe_2)_3(CO)_{11}$ (14), and $Co_3(PMe_2)_3(CO)_6$ (15) were obtained. The unusual structural and dynamic properties of these were confirmed by crystallographic and NMR spectroscopic investigations.

Zur gezielten Synthese mehrkerniger Metall-Carbonyl-Komplexe hat sich in unserer Arbeitsgruppe das Prinzip der Verbrückung mit Liganden, die die basischen Atome P, As, S und Se enthalten, bewährt^{1,2)}. Seine Anwendung zur Synthese von Clustern ist dadurch eingeschränkt, daß zumindest bei den leichten Übergangsmetallen starke Donor-

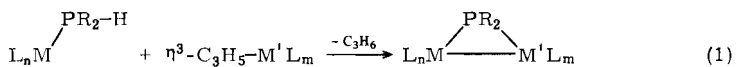
liganden das Auseinanderbrechen von Clustern begünstigen^{2,3)}. Es war deshalb nicht ohne weiteres vorherzusagen, daß verbrückende PR_2 -Liganden auch die Akkumulation von Metall-Metall-Bindungen gestatten würden, über deren Entstehung durch z.T. unerwartete Reaktionen in dieser Arbeit berichtet wird.

Anlaß der Untersuchungen war die Absicht, die Zweikernkomplexe **1–3** herzustellen. Sie waren als Verbindungen mit möglichst niedriger Zahl einfacher Liganden interessant im Rahmen einer Serienuntersuchung über den Einfluß der Ligandenzahl auf Metall-Metall-Bindungslängen^{4–6)}. Nach dem Scheitern einiger bewährter Synthesemethoden für solche Komplexe mit PR_2 - und AsR_2 -Brückenliganden wurde auf die Propen-Eliminierungs-Methode (s.u.) zurückgegriffen, die für die ähnlichen Verbindungen **4**⁶⁾ und **5**⁴⁾ erfolgreich gewesen war. Ihre gezielte Anwendung mißlang jedoch auch hier. Wir wurden aber dafür mit der Auffindung der neuen Mehrkernkomplexe **9, 10, 14** und **15** entschädigt⁷⁾.

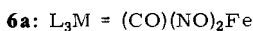
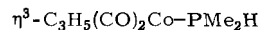
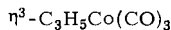


Ausgangsverbindungen

Die Propen-Eliminierungs-Methode in ihrer einfachsten Form¹¹⁾ läßt sich durch Gl. (1) beschreiben. Sie läuft darauf hinaus, daß das durch Komplexierung acidifizierte H-Atom eines sekundären Phosphans einen η^3 -Allyl-Liganden protoniert. Das dadurch gebildete komplexgebundene Propen wird abgespalten, und die beiden verbleibenden Komplexfragmente vereinigen sich unter Ausbildung der PR_2 -Brücke und der Metall-Metall-Bindung. Diese Reaktion, die großes synthetisches Potential verspricht, ist bis jetzt nur sporadisch angewendet worden^{4, 6, 11)}.

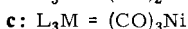
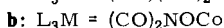


Ihre Anwendung zur Darstellung von **1–3** setzte die Darstellung der Dimethylphosphan-Komplexe **6a–c** voraus, die mit dem bekannten Allylkomplex **7** umzusetzen waren. Im Gegensatz zu der sehr großen Zahl von Komplexen tertiärer Phosphane sind sekundäre



7

8



Phosphane sehr wenig^{12–14)} und Dimethylphosphan ganz selten^{4, 15, 16)} als Liganden eingesetzt worden. Bei Einhaltung der durch die hohe Reaktivität und Flüchtigkeit des Dimethylphosphans gebotenen Vorsichtsmaßnahmen ließen sich **6a–c** und auch **8**, dessen Verwendung sich im Laufe dieser Arbeit ergab, jedoch ohne Mühe darstellen.

Die drei Komplexe **6** sind sehr luftempfindliche Flüssigkeiten, die durch Umkondensation im Vakuum gereinigt wurden. Sie sind bis mindestens 50°C thermisch stabil und unterscheiden sich damit von den entsprechenden Dimethylarsin-Komplexen¹⁷⁾, die sich bereits bei Raumtemperatur langsam zersetzen und nicht destillierbar sind. **8** ließ sich aus **7** nur in Form seiner roten Lösung herstellen und charakterisieren. Beim Versuch der Isolierung bei Raumtemperatur trat Umwandlung in **15** (s. u.) ein.

Tab. 1. IR- und NMR-Daten der Dimethylphosphan-Komplexe (IR: Cyclohexan, cm⁻¹; NMR: Benzol, int. TMS, ppm, Hz)

Nr.	$\nu(\text{CO, NO})$	$\delta(\text{Me})$	$^3J(\text{HH})$	$^2J(\text{PH})$	$\delta(\text{H})$	$^1J(\text{PH})$
6a	2005 m 1769 m 1727 st	0.75	6.2	9.6	4.12	333
6b	2035 m 1981 st 1765 m	0.75	6.3	9.3	4.18	323
6c	2067 s 1997 st	0.76	6.2	6.2	3.90	307
8^{a)}	1996 m 1943 st	0.93	6.1	9.0	4.22	321
freies PMe_2H		0.85	7.8	3.1	3.12	193

^{a)} Allyl-Gruppe¹⁸⁾: $\delta_{\text{H}1} = 4.48$, $\delta_{\text{H}2} = 2.33$, $\delta_{\text{H}3} = 1.74$; $J_{\text{H}1\text{H}2} = 5.4$, $J_{\text{H}1\text{H}3} = 10.2$, $J_{\text{H}2\text{H}3} = 5.4$ Hz.

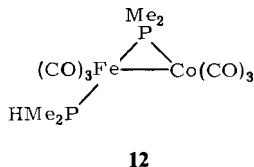
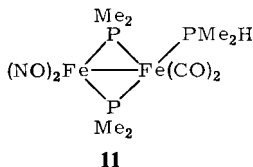
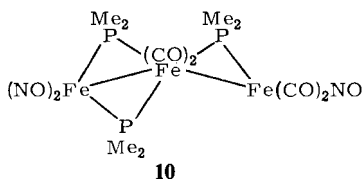
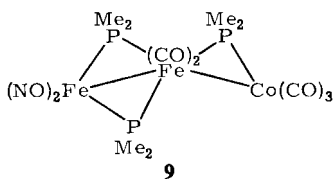
Die Spektren (Tab. 1) weisen **6a–c** und **8** als Mono-Phosphan-Komplexe aus. Bei den NMR-Daten sind im Vergleich zum freien Dimethylphosphan nur $^2J(\text{PH})$ und $^1J(\text{PH})$ deutlich verändert, was sich auf die Zunahme des s-Charakters in den vom Phosphor ausgehenden Bindungen zurückführen läßt. Das Doppel-Dublett der PCH_3 -Gruppen zeigt bei 60 MHz für den freien Liganden wie für die Komplexe zwei scharfe und zwei verbreiterte Signale. Dies korrespondiert mit dem Erscheinungsbild des nahebei liegenden Hochfeld-Teils des PH-Signals als kompliziertes Multipllett. Es findet seine Erklärung darin¹⁹⁾, daß dieser Teil des A_6BX -Spinsystems Anlaß zu einem Spektrum höherer Ordnung gibt.

Darstellung der Cluster

In der Absicht, gemäß Gl. (1) die Zweikernkomplexe **1**, **2** und **3** zu erhalten, wurden **6a**, **b** und **c** mit **7** umgesetzt. In keinem Fall fanden sich jedoch Indizien dafür, daß die gewünschten Produkte gebildet wurden. Zwar ließ sich die erwartete Entstehung von Propen nachweisen, doch die erhaltenen Substanzen waren Gemische, die vorwiegend einfache Ein- und Zweikernkomplexe neben geringen Mengen der neuen Cluster enthielten.

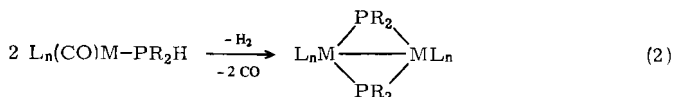
Die meisten Verbindungen entstanden bei der Reaktion von **6a**. Das Hauptprodukt war $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$, das in Ausbeuten um 70% bezogen auf **7** anfiel. Chromatographie der Reaktionsmischung lieferte dann zwei Verbindungen, die zwar IR-spektroskopisch als $(\text{NO})_2\text{COFe-X}$ und $(\text{CO})_2\text{NOCO-X}$ identifiziert, aber wegen zu geringer Substanzmengen nicht vollständig charakterisiert werden konnten, dazu geringe Mengen von

$(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu\text{-PMe}_2)\text{Co}(\text{CO})_3$, $[(\text{CO})_3\text{Fe-PMe}_2]_2$ und $[(\text{NO})_2\text{Fe-PMe}_2]_2$. Die letzten Fraktionen der Chromatographie enthielten **9** (8–18%) und **10** (1–2%).



9 und **10** sind braun, in organischen Lösungsmitteln mäßig gut löslich und im festen Zustand luftstabil. Ihr Aufbau ergab sich trotz der recht informativen NMR- (s. u.) und Massenspektren erst aus der Kristallstrukturanalyse.

Art und Zahl der neben **9** und **10** erhaltenen Produkte erschweren ein gedankliches Nachvollziehen der Bildungsreaktion der Dreikernkomplexe. Sie beweisen aber, daß im Reaktionsgemisch 2- und 3-Elektronen-Liganden ausgetauscht werden und daß sogar zwei NO- gegen drei CO-Gruppen ausgewechselt werden können. Die doppelt PMe_2 -verbrückten Zweikernkomplexe legen obendrein nahe, daß neben Reaktion (1) auch die bekannte H_2 -Abspaltung^{15, 20)} nach (2) eine Rolle spielt.



Die Annahme, daß **9** und **10** schrittweise entstehen, führt z. B. bei **9** zu zwei denkbaren hypothetischen Zwischenstufen **11** und **12**. Von diesen könnte sich **11** gemäß (2) und **12** gemäß (1) aus den geeigneten Vorläufern gebildet haben. Weiterreaktion von **11** mit **7** nach (1) oder von **12** mit **6a** nach (2) würde dann zu **9** führen. Trotz der Kompliziertheit der Produkte wäre ihre Entstehung dann auf drei Reaktionstypen (Ligandenaustausch, Propen-Eliminierung, H_2 -Eliminierung) zurückgeführt. Der genaue Reaktionsablauf dürfte aber ohne extremen Aufwand kaum feststellbar sein.

Auch bei der Reaktion von **6b** entstand als Hauptprodukt $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$. Chromatographie lieferte daneben geringe Mengen eines vermutlich aus **13a** und **b** bestehenden Gemisches, wenig einer verunreinigten Substanz, die erst später als **15** identifiziert wurde (s. u.) und 6% schwarzes **14**. Die komplizierte Struktur von **14** machte wiederum seine Identifizierung über eine Kristallstrukturanalyse nötig, die es zu der immer noch kleinen Zahl²¹⁾ fünfkerniger Cluster einordnete.

Die Bildung von **14** ist noch weniger überschaubar als die von **9** und **10**. Zwar läßt eine Ligandenübertragungsreaktion wie (3) die Bildung des Hauptproduktes $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ mit

und ungewöhnlichen Strukturtypen. Das vermutete synthetische Potential dieser Methode hat sich mit **9**, **10**, **14** und **15**, wenn auch in unerwarteter Weise, bestätigt. Die große Zahl bekannter η^3 -Allyl-Komplexe macht uns optimistisch, daß damit weitere Synthesen von neuartigen Clustern gelingen.

Struktur und Bindung in **9** und **10**

Die beiden isoelektronischen Verbindungen **9** und **10** kristallisieren in der gleichen Raumgruppe in praktisch identischen Elementarzellen. Dem entspricht, daß sie sich auch in der Molekülform kaum unterscheiden. Es liegt hier also der seltene Fall vor, daß Analysen und Spektren stärker zur Unterscheidung von zwei Verbindungen beitragen als die Kristallstrukturanalysen. Tab. 2 – 4 und Abb. 1 fassen die Ergebnisse der Strukturbestimmungen zusammen.

Tab. 2. Atomparameter von **9** und **10**

Atom	9			10		
	X	Y	Z	X	Y	Z
Fe1	0.1569(8)	0.3267(8)	0.2015(7)	0.1556(7)	0.3255(6)	0.2026(6)
Fe2	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000	0.5000
H3	0.8253(9)	0.7565(8)	0.7646(8)	0.8387(8)	0.7601(6)	0.7690(7)
P1	0.3228(14)	0.2358(12)	0.3040(12)	0.3220(13)	0.2350(10)	0.3096(10)
P2	0.3253(17)	0.5915(16)	0.3102(15)	0.3335(14)	0.5970(11)	0.3155(11)
P3	0.7336(14)	0.5006(12)	0.7279(12)	0.7336(12)	0.4989(9)	0.7280(9)
N11	0.169(5)	0.274(4)	0.021(4)	0.169(4)	0.278(3)	0.018(4)
O11	0.187(4)	0.239(4)	-0.110(5)	0.181(4)	0.240(3)	-0.111(4)
N12	-0.045(5)	0.260(4)	0.220(5)	-0.045(5)	0.258(4)	0.215(4)
O12	-0.194(6)	0.212(5)	0.233(5)	-0.200(5)	0.201(4)	0.222(4)
C21	0.637(5)	0.529(4)	0.381(4)	0.642(4)	0.533(3)	0.384(4)
O21	0.730(4)	0.548(3)	0.307(3)	0.743(3)	0.557(3)	0.315(3)
C22	0.390(5)	0.517(4)	0.637(4)	0.396(4)	0.524(3)	0.644(3)
O22	0.323(4)	0.538(3)	0.731(3)	0.329(3)	0.540(2)	0.734(3)
X31	1.048(6)	0.817(5)	0.770(5)	1.057(4)	0.822(3)	0.771(4)
O31	1.205(5)	0.869(4)	0.785(4)	1.219(4)	0.875(4)	0.799(3)
C32	0.821(6)	0.794(5)	0.969(5)	0.828(5)	0.799(4)	0.969(5)
O32	0.834(5)	0.839(4)	1.108(5)	0.845(4)	0.831(3)	1.112(4)
C33	0.739(7)	0.674(6)	0.667(7)	0.754(7)	0.684(6)	0.664(6)
O33	0.719(7)	0.987(6)	0.616(6)	0.697(5)	0.980(5)	0.628(6)
C1	0.406(5)	0.117(4)	0.291(4)	0.418(5)	0.121(4)	0.300(4)
C2	0.208(5)	0.112(5)	0.504(5)	0.197(5)	0.107(4)	0.511(5)
C3	0.421(6)	0.720(6)	0.187(6)	0.427(5)	0.719(4)	0.184(4)
C4	0.215(6)	0.694(6)	0.384(6)	0.232(6)	0.702(5)	0.392(5)
C5	0.874(6)	0.413(5)	0.692(5)	0.887(5)	0.422(4)	0.693(4)
C6	0.672(5)	0.404(5)	0.893(5)	0.672(5)	0.399(4)	0.901(4)

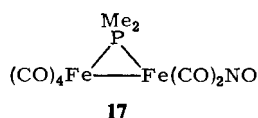
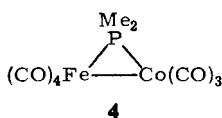
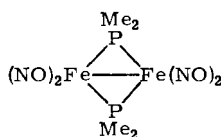
Auffälligstes Strukturmerkmal beider Komplexe ist die sequentielle Anordnung von zwei phosphorverbrückten Metall-Metall-Bindungen. Metall- und Phosphoratom konstituieren jeweils in sehr guter Näherung (± 0.9 pm) eine Ebene, die als nichtkristallographische Spiegelebene wirkt. Die Struktur von **9** läßt sich aus den bekannten Strukturen von **16**²⁰⁾ und **4**⁶⁾ zusammensetzen, die beide bei seiner Darstellung mit entstanden. Die Übereinstimmung ist dabei so gut, daß Unterschiede zwischen dem so erzeugten hypothetischen **9** und dem hier vermessenen **9** selten größer als ein oder zwei der für **9** errechneten Standardabweichungen sind. Gleiches sollte für **10** und seine Ähnlichkeit mit **16** und dem noch nicht dargestellten **17** gelten.

Tab. 3. Atomabstände in 9 und 10

Atome	Abstände [pm]		Atome	Abstände [pm]		Atome	Abstände [pm]	
	9	10		9	10		9	10
<u>1. Bindungslängen</u>								
Fe1-Fe2	266.8(7)	265.8(6)	M3-P3	215(1)	217(1)	C21-O21	114(6)	116(5)
Fe1-P1	219(1)	220(1)	M3-X31	170(5)	166(4)	C22-O22	119(6)	115(5)
Fe1-P2	216(1)	221(1)	M3-C32	175(5)	175(5)	X31-O31	115(6)	115(5)
Fe1-N11	162(4)	165(4)	M3-C33	170(7)	177(6)	C32-O32	116(6)	115(5)
Fe1-N12	163(5)	158(4)				C33-O33	126(9)	122(9)
			P1-C1	182(5)	187(5)	<u>2. Intramolekulare Kontaktabstände</u>		
			P1-C2	183(5)	188(4)	C22-C32	328(4)	324(3)
			P2-C3	181(5)	181(4)	C3-C21	325(7)	321(6)
Fe2-M3	265.9(7)	271.1(7)	P2-C4	182(7)	179(6)	C4-C22	318(7)	313(6)
Fe2-P1	216(1)	215(1)	P3-C5	180(6)	184(5)	C5-C21	327(6)	326(5)
Fe2-P2	227(2)	224(1)	P3-C6	186(5)	191(4)	C6-C32	325(6)	332(5)
Fe2-P3	219(1)	219(1)				C6-C22	322(6)	326(5)
Fe2-C21	177(5)	176(4)	N11-O11	120(6)	117(5)	P2-C33	331(4)	330(4)
Fe2-C22	177(5)	180(4)	N12-O12	120(7)	120(6)			

Tab. 4. Bindungswinkel in 9 und 10

Winkel	Grad		Winkel	Grad		Winkel	Grad	
	9	10		9	10		9	10
<u>1. an Fe1</u>								
Fe2-Fe1-P1	51.7(3)	51.6(2)	P1-Fe2-P2	103.8(4)	105.9(3)	Fe2-P1-C1	122(1)	120(1)
Fe2-Fe1-P2	54.8(4)	53.8(3)	P1-Fe2-P3	95.5(4)	94.4(3)	Fe2-P1-C2	120(1)	120(1)
Fe2-Fe1-N11	116(1)	116(1)	P1-Fe2-C21	96(1)	97(1)	C1-P1-C2	104(2)	106(2)
Fe2-Fe1-N12	118(1)	120(1)	P1-Fe2-C22	96(1)	98(1)	Fe1-P2-Fe2	74.1(5)	73.5(4)
			P2-Fe2-P3	160.7(4)	159.7(3)	Fe1-P2-C3	122(2)	119(1)
P1-Fe1-P2	106.5(5)	105.4(4)	P2-Fe2-C21	88(1)	88(1)	Fe1-P2-C4	118(1)	119(1)
P1-Fe1-N11	103(2)	104(1)	P2-Fe2-C22	88(1)	88(1)	Fe2-P2-C3	123(2)	123(1)
P1-Fe1-N12	104(2)	105(1)	P3-Fe2-C21	90(1)	90(1)	Fe2-P2-C4	120(2)	120(1)
P2-Fe1-N11	108(1)	108(1)	P3-Fe2-C22	89(1)	89(1)	C3-P2-C4	100(3)	102(2)
P2-Fe1-N12	109(2)	110(1)	C21-Fe2-C22	168(1)	165(1)	Fe2-P3-M3	75.5(4)	77.0(4)
N11-Fe1-N12	125(2)	124(1)				Fe2-P3-C5	120(1)	121(1)
<u>2. an Fe2</u>								
Fe1-Fe2-M3	160.1(3)	161.1(2)	<u>3. an M3</u>			Fe2-P3-C6	119(1)	120(1)
Fe1-Fe2-P1	52.7(3)	53.2(3)	Fe2-M3-P3	52.8(3)	51.8(2)	M3-P3-C5	123(1)	116(1)
Fe1-Fe2-P2	51.1(3)	52.8(2)	Fe2-M3-X31	120(1)	121(1)	M3-P3-C6	120(1)	120(1)
Fe1-Fe2-P3	148.2(3)	147.6(3)	Fe2-M3-C32	115(1)	114(1)	C5-P3-C6	100(2)	102(2)
Fe1-Fe2-C21	93(1)	93(1)	Fe2-M3-C33	86(1)	86(1)			
Fe1-Fe2-C22	94(1)	96(1)	P3-M3-X31	97(2)	99(1)	<u>5. an den M- und C-Atomen</u>		
M3-Fe2-P1	147.2(3)	145.7(3)	P3-M3-C32	95(2)	97(1)	Fe1-N11-O11	177(3)	178(3)
M3-Fe2-P2	109.0(3)	108.4(3)	P3-M3-C33	139(1)	137(1)	Fe1-N12-O12	179(4)	178(3)
M3-Fe2-P3	51.7(3)	51.3(3)	X31-M3-C32	118(2)	120(2)	Fe2-C21-O21	179(3)	177(2)
M3-Fe2-C21	86(1)	85(1)	X31-M3-C33	107(3)	105(3)	Fe2-C22-O22	176(3)	179(3)
M3-Fe2-C22	84(1)	83(1)	C32-M3-C33	101(3)	101(3)	M3-X31-O31	175(4)	170(3)
						M3-C32-O32	171(4)	172(4)
			<u>4. an den P-Atomen</u>			M3-C33-O33	166(4)	165(5)
			Fe1-P1-Fe2	75.6(4)	75.2(4)			
			Fe1-P1-C1	117(1)	117(1)			
			Fe1-P1-C2	118(2)	117(2)			



Komplexe mit sequentieller Anordnung von drei Metallatomen sind nicht ungewöhnlich in der metallorganischen Chemie²³⁻³¹⁾. Mit Lewis-basischen Brückenatomen waren solche Komplexe aber bisher nur als Kationen oder mit 16-Elektronen-Zentralatomen

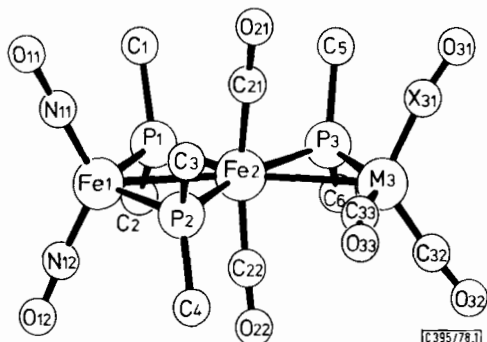
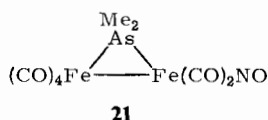
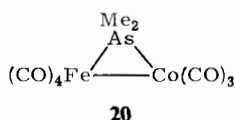
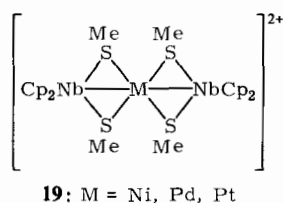
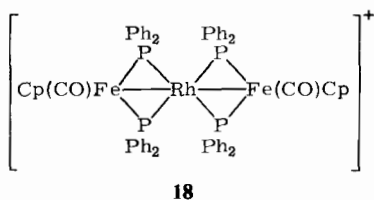


Abb. 1. Molekülstrukturen von **9** (M=Co, X=C) und **10** (M=Fe, X=N)

bekannt, vgl. **18**³²⁾ und **19**³³⁾. Der Grund dafür scheint in der erwähnten Destabilisierung von Metall-Metall-verknüpften Systemen durch Donorliganden zu liegen. Diese wird in **18** und **19** durch deren Elektronenarmut und in **9** und **10** durch die ausreichende Zahl der guten π -Akzeptor-Liganden CO und NO kompensiert.



Die Längen der Metall-Metall-Bindungen in **9** und **10** entsprechen in etwa der Erwartung. Die Fe1–Fe2-Bindungen von 267 bzw. 266 pm stellen dabei die größte Abweichung zwischen **16** (271 pm) und **9** bzw. **10** dar. Dies läßt sich darauf zurückführen^{4, 6, 20)}, daß beim Übergang von **6a** nach **9** zwei NO-Liganden durch die schwächeren π -Akzeptoren P und Co ersetzt werden, wodurch die Fe–P-Abstände insgesamt kürzer werden, was dann die Verkürzung von Fe1–Fe2 zur Folge hat. Der Fe–Co-Abstand in **9** (266 pm) stimmt praktisch überein mit dem in **4** (267 pm), so daß hier die Veränderungen beim Übergang von **4** nach **9** ohne Effekt bleiben. Das Ansteigen des Fe2–Fe3-Abstandes in **10** (271 pm) um 5 pm gegenüber dem Fe–Co-Abstand in **9** korrespondiert dagegen wieder gut mit der Beobachtung²⁰⁾, daß in isoelektronischen Reihen der Ersatz von CO durch NO-Liganden die Metall-Metall-Bindungen verlängert.

Die Abweichungen der Metallatom-Ketten von der Linearität in **9** (160°) und **10** (161°) sollten als Zeichen der Flexibilität in der Koordinationssphäre von Metallatomen ge-

wertet werden. Denn sie lassen sich als eine Konsequenz der stereochemischen Erfordernisse der Liganden auffassen. Durch das Abknicken der Metall-Metall-Bindungen werden die Abstoßungen zwischen den Brückenliganden an P1 und P3 vermindert, während die CO-Gruppen 33 gleichzeitig relativ ungehindert in Richtung auf P2 einschwenken können. Die Valenzwinkel P1 – Fe2 – P3 sind mit 95.5 bzw. 94.4° normal für *cis*-ständige Phosphanliganden, womit auch hier wieder für die Metall-Metall-Bindungen nur ein untypischer Platz in der Koordinationssphäre der Metallatome verbleibt.

Die NMR-Daten von **9** und **10** lassen sich mit Hilfe von deren Strukturen verstehen, hätten aber allein keine eindeutige Festlegung dieser Strukturen erlaubt. Da die drei PMe₂-Gruppen jeweils verschiedene chemische Verschiebungen haben, treten im ¹H- wie ³¹P-NMR-Spektrum jeweils drei Signalgruppen auf (Tab. 5). In den ¹H-Spektren wurde dabei das Doppeldublett der einfach verbrückenden PMe₂-Gruppe zugeordnet, weil seine Lage sich von **9** nach **10** am meisten verändert. Dafür spricht auch, daß die beobachtete long-range-P – H-Kopplung besser mit einer *trans*-Stellung der beteiligten Phosphoratome zu vereinigen ist und daß der Vergleich mit **4**⁶⁾, **16**²³⁾, **20**³⁴⁾ und **21**³⁵⁾ eher für ein Hochfeld-Signal für die einfach verbrückenden PMe₂-Gruppen spricht. Die beiden übrigen Dubletts mußten willkürlich zugeordnet werden, weil die für die Methylgruppen an P2 zu erwartende long-range-Kopplung nicht auftritt.

Tab. 5. NMR-Daten von **9** und **10** (Benzol, int. TMS, ext. H₃PO₄, ppm, Hz) Zuordnung entsprechend der Numerierung der P-Atome in Abb. 1

Komplex	¹ H-NMR-Spektren ^{a)}						³¹ P-NMR-Spektren					
	δ ₁	J	δ ₂	J	δ ₃	J	δ ₁	δ ₂	δ ₃	J ₁₂	J ₁₃	J ₂₃
9	1.58	10.6	2.04	11.0	1.55	10.1/1.5	224.7	219.7	175.8	51	18	26
10	1.61	11.2	2.01	11.2	1.62	11.0/1.5	225.0	221.0	172.7	51	20	24

^{a)} Durch Messung bei 60 und 180 MHz gesichert.

Die ³¹P-NMR-Spektren zeigen ABX-Spinsysteme, die sich eindeutig zuordnen lassen. Hierbei wird das Signal für P3 durch Vergleich seiner chemischen Verschiebung mit der von **4** (165.1 ppm) und durch seine Linienverbreiterung³⁶⁾ im Falle von **9** festgelegt. Die chemischen Verschiebungen für P1 und P2 vergleichen sich auch gut mit der von **16** (244.6 ppm). Die größere Kopplungskonstante zum *trans*-ständigen P3 diene dann als Argument zur Zuordnung des Signals für P2.

Aussagen zu den Bindungsverhältnissen sind mangels ausreichenden Vergleichsmaterials aus den NMR-Daten nicht möglich. Auch die bandenreichen IR-Spektren (exp. Teil) erlauben keine detaillierte Struktur- und Bindungsdiskussion. Verallgemeinernd läßt sich nur feststellen, daß Bildung und Molekülform von **9** und **10**, obwohl unerwartet, sich in den Rahmen bekannter Konzepte einordnen lassen.

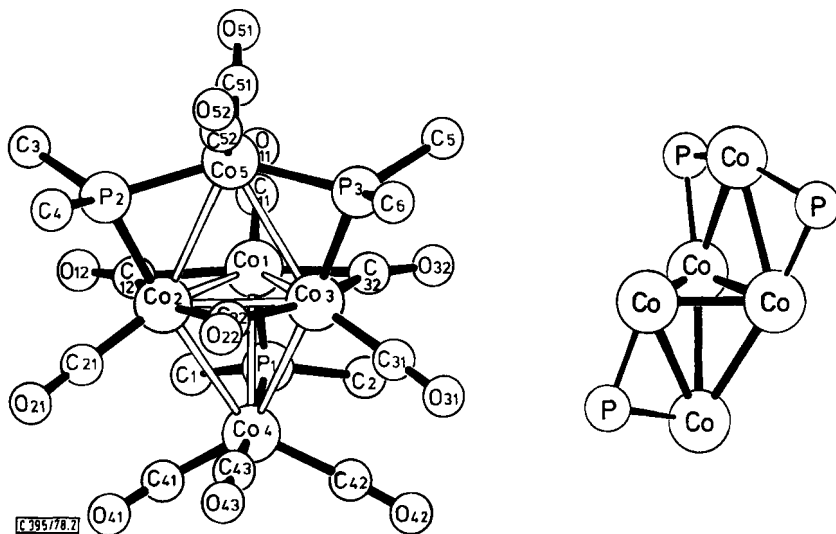
Bindungsverhältnisse in **14**

Bei **14** erlaubte das IR-Spektrum (exp. Teil) nur die Aussage, daß verbrückende CO-Gruppen zugegen sind. Das schlecht aufgelöste ¹H-NMR-Spektrum (exp. Teil) ließ sich nach Messung bei 30 und 60 MHz so verstehen, daß es aus einem Dublett und zwei

Pseudotriplets jeweils gleicher Intensität besteht, was zahlreiche Interpretationen ermöglichte. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei breite Signale bei 227 und 250 ppm im Intensitätsverhältnis 2:1. Die mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse gefundene Struktur von **14** (Tabb. 6–8, Abb. 2) ist zwar mit den NMR-Spektren in Einklang, entspricht aber keiner der auf Grund chemischer Erfahrung möglichen Vorhersagen.

Tab. 6. Atomparameter von **14**

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Co1	0.1802(1)	0.2268(1)	0.2039(1)	C32	0.1922(8)	0.3510(5)	0.2225(4)
Co2	0.1415(1)	0.1928(1)	0.0750(1)	O32	0.2029(7)	0.4021(4)	0.2701(3)
Co3	0.1670(1)	0.3463(1)	0.1188(1)	C41	-0.1964(9)	0.1624(6)	0.1004(5)
Co4	-0.0939(1)	0.2595(1)	0.1203(1)	O41	-0.2691(8)	0.1036(5)	0.0650(4)
Co5	0.4097(1)	0.2604(1)	0.1165(1)	C42	-0.1678(9)	0.3571(6)	0.1479(5)
P1	-0.0101(2)	0.2178(2)	0.2343(1)	O42	-0.2210(8)	0.4178(5)	0.1617(4)
P2	0.3319(2)	0.1420(1)	0.0560(1)	C43	-0.1307(8)	0.2915(6)	0.0256(4)
P3	0.3754(2)	0.3979(1)	0.1332(1)	O43	-0.1603(6)	0.3111(5)	-0.0345(3)
C11	0.2044(9)	0.1876(6)	0.2802(4)	C51	0.5174(8)	0.2230(6)	0.2026(5)
O11	0.3487(8)	0.1605(6)	0.3421(4)	O51	0.6007(7)	0.1999(6)	0.2533(4)
C12	0.1523(9)	0.1129(5)	0.1550(4)	C52	0.4886(8)	0.2905(5)	0.0482(4)
O12	0.1458(8)	0.0304(4)	0.1687(3)	O52	0.5441(6)	0.3006(5)	0.0056(4)
C21	0.0349(9)	0.1305(5)	0.0042(4)	C1	-0.0572(10)	0.1097(7)	0.2640(5)
O21	-0.0343(8)	0.0898(5)	-0.0417(4)	C2	-0.0370(9)	0.2884(8)	0.3075(4)
C22	0.1491(7)	0.3009(5)	0.0202(4)	C3	0.3905(10)	0.0315(5)	0.0912(5)
O22	0.1465(6)	0.3251(4)	-0.0304(3)	C4	0.3332(10)	0.1319(6)	-0.0404(5)
C31	0.0875(9)	0.4409(5)	0.0948(4)	C5	0.4622(10)	0.4541(7)	0.2204(6)
O31	0.0359(8)	0.5152(4)	0.0807(3)	C6	0.3924(11)	0.4799(6)	0.0653(6)

Abb. 2. Atomanordnung und Schweratomgerüst von $\text{Co}_5(\text{PMe}_2)_3(\text{CO})_{11}$ (**14**)

14 besitzt als zentrale Einheit ein Cobalt-Dreieck (Co1, Co2, Co3) mit drei verbrückenden und drei terminalen CO-Gruppen. Mit diesem Dreieck ist eine $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit (Co4) durch drei Metall-Metall-Bindungen und eine PMe_2 -Brücke so verbunden, daß

eine nahezu trigonal-pyramidale Anordnung der vier Metallatome vorliegt. Auf der gegenüberliegenden Seite befindet sich eine $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Einheit (Co5), die durch zwei PMe_2 -verbrückte Co–Co-Bindungen an das zentrale Dreieck angebunden ist. Fällt man das Lot von Co5 auf die Dreiecksebene, so trifft man nicht den Dreiecksschwerpunkt, sondern recht genau den Mittelpunkt der aus Co2 und Co3 gebildeten Kante. Die Anordnung der fünf Cobaltatome stellt somit einen Kompromiß zwischen der trigonalen Bipyramide und einer kantenverbrückten trigonalen Pyramide dar (Abb. 2). Einziges molekulares Symmetrieelement ist eine zur Dreiecksebene senkrecht verlaufende nicht-kristallographische Spiegelebene, welche die Atome Co1, Co4, Co5, P1 sowie vier terminale und eine verbrückende CO-Gruppe enthält. Die große Zahl intramolekularer van-der-Waals-Kontakte (Tab. 7) macht deutlich, daß die CO- und PMe_2 -Liganden auf der Oberfläche des Co_5 -Clusters ziemlich dicht gepackt sind.

Tab. 7. Atomabstände in **14**

Abstand	Länge [pm]	Abstand	Länge [pm]	Abstand	Länge [pm]	Abstand	Länge [pm]
<u>1. Bindungslängen</u>				<u>2. intramolekulare Kontaktabstände</u>			
Co1–Co2	242,8(1)	Co1–C12	195(1)	P2–C3	184(1)	C22–C43	283(1)
Co1–Co3	241,0(1)	Co1–C32	193(1)	P2–C4	185(1)	C21–C43	304(1)
Co2–Co3	246,5(1)	Co2–C22	196(1)	P3–C5	186(1)	C11–C51	322(1)
		Co2–C12	193(1)	P3–C6	183(1)	C31–C43	326(1)
Co1–Co4	280,7(2)	Co3–C32	192(1)			C22–C52	329(1)
Co2–Co5	277,1(2)	Co3–C22	196(1)			C31–C42	329(1)
Co3–Co5	276,0(2)			C12–O12	117(1)	C21–C41	334(1)
		Co1–C11	176(1)	C22–O22	116(1)	C6–C52	308(1)
Co2–Co4	289,4(2)	Co2–C21	175(1)	C32–O32	117(1)	C5–O32	309(1)
Co3–Co4	292,4(2)	Co3–C31	175(1)			C4–C52	310(1)
		Co4–C41	178(1)			C5–C32	312(1)
Co1–Co5	321,2(2)	Co4–C42	180(1)	C11–O11	113(1)	C2–C42	313(1)
Co1–P1	213,2(3)	Co4–C43	180(1)	C21–O21	114(1)	C1–C41	314(1)
Co2–P2	216,3(3)	Co5–C51	179(1)	C31–O31	113(1)	C2–O32	318(1)
Co3–P3	216,8(3)	Co5–C52	175(1)	C41–O41	114(1)	C3–O12	318(1)
Co4–P1	219,2(2)			C42–O42	113(1)	C6–C31	327(1)
Co5–P2	215,5(2)	P1–C1	184(1)	C43–O43	114(1)	C2–C32	328(1)
Co5–P3	215,5(2)	P1–C2	183(1)	C51–O51	114(1)	C4–C21	331(1)
				C52–O52	113(1)	C1–C12	332(2)

14 ist der erste bekannte Cluster mit mehr als vier Metallatomen, der Brückenliganden aus der fünften oder sechsten Hauptgruppe des Periodensystems enthält, außerdem der erste Cluster mit einem Kern aus fünf Cobaltatomen²¹⁾. In der geringen Zahl bekannter Fünfkerncluster^{21, 37)} waren als Bauformen bisher vorwiegend die trigonale Bipyramide²¹⁾, dazu die tetragonale Pyramide^{21, 38)} und das Doppeldreieck³⁹⁾ bekannt, die Form von **14** ist neu. Mit Teilen von **14** vergleichbare Atomanordnungen finden sich in den zentralen $\text{Ni}_3(\text{CO})_6$ -Dreiecken der Cluster-Anionen $[\text{Ni}_5(\text{CO})_{12}]^{2-}$ ⁴⁰⁾ und $[\text{Ni}_3\text{M}_2(\text{CO})_{16}]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)⁴¹⁾, der trigonal-pyramidalen Co_4 -Anordnung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ⁴²⁾ und der Anordnung der vier Metallatome zu einem kantenverbrückten Dreieck in $\text{Co}_2\text{Pt}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)_2$ ⁴³⁾.

Versucht man, die Bindungsverhältnisse in **14** unter der Annahme von Einfachbindungen für jede Co–Co-Wechselwirkung zu beschreiben, so ergibt sich, daß einzelne Cobaltatome mehr als 18 Valenzelektronen erhalten. Da die bekannten neutralen Fünfkerncluster der 18-Elektronen-Regel gehorchen, liegt in **14** auch eine bisher unbekannte

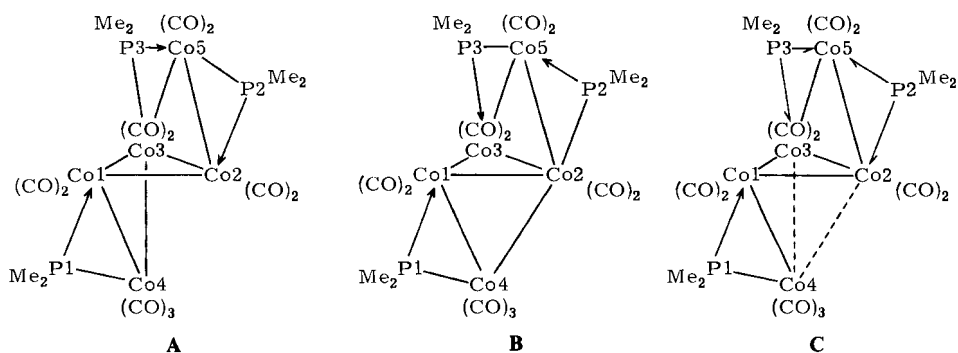
Bindungssituation vor. Auch die Anwendung der *Wade*-Regeln⁴⁴⁾ versagt bei **14**. Nach ihnen errechnen sich 8 Skelettelektronenpaare, woraus sich für die fünf Cobaltatome die Anordnung in einer Arachno-Struktur ergeben würde, die sich von der pentagonalen Bipyramide ableitet. Abb. 2 verdeutlicht, daß dies auch nicht annähernd der Fall ist. Auch die Einbeziehung der Phosphoratome als Gerüstatome hilft nicht weiter. Man sieht in Abb. 2, daß das Co_5P_3 -Gerüst keinen Ausschnitt aus einem geschlossenen Polyeder darstellt, auch nicht, wenn man die Möglichkeit der Kanten- oder Flächenüberbrückung⁴⁵⁾ in Rechnung stellt. Es erscheint so, daß die verbrückenden PR_2 -Liganden stereochemische Zwänge einbringen, die stärker sind als das Bestreben der Metallatome, bestimmte Bindungsabstände oder Cluster-Positionen zu verwirklichen.

Tab. 8. Bindungswinkel in **14**

Winkel	Grad	Winkel	Grad	Winkel	Grad	Winkel	Grad
<u>1. an Co1</u>		Co4-Co2-C12	62.1(3)	C22-Co3-C31	96.5(3)	P3-Co5-C51	104.7(3)
Co2-Co1-Co3	61.25(4)	Co4-Co2-C21	92.6(3)	C22-Co3-C32	161.8(3)	P3-Co5-C52	98.6(3)
Co2-Co1-Co4	66.67(4)	Co4-Co2-C22	90.9(2)	C31-Co3-C32	98.7(3)	C51-Co5-C52	110.0(4)
Co2-Co1-P1	110.50(7)	Co5-Co2-P2	49.93(6)	<u>4. an Co4</u>		<u>6. an den P-Atomen</u>	
Co2-Co1-C11	137.6(3)	Co5-Co2-C12	99.6(2)	Co1-Co4-Co2	50.30(4)	Co1-P1-Co4	80.35(3)
Co2-Co1-C12	50.6(3)	Co5-Co2-C21	139.3(3)	Co1-Co4-Co3	49.86(4)	Co1-P1-C1	117.4(4)
Co2-Co1-C32	112.2(2)	Co5-Co2-C22	70.5(2)	Co1-Co4-P1	46.60(7)	Co1-P1-C2	119.5(3)
Co3-Co1-Co4	67.63(4)	P2-Co2-C12	92.2(3)	Co1-Co4-C41	112.9(3)	Co4-P1-C1	120.0(3)
Co3-Co1-P1	109.87(7)	P2-Co2-C21	63.5(3)	Co1-Co4-C42	113.2(2)	Co4-P1-C2	110.9(3)
Co3-Co1-C11	140.9(3)	P2-Co2-C22	93.0(2)	Co1-Co4-C43	121.0(3)	C1-P1-C2	100.9(5)
Co3-Co1-C12	112.0(2)	C12-Co2-C21	99.0(4)	Co2-Co4-Co3	50.12(4)	Co2-P2-Co5	79.06(6)
Co3-Co1-C32	51.0(2)	C12-Co2-C22	161.3(3)	Co2-Co4-P1	94.00(7)	Co2-P2-C3	110.5(4)
Co4-Co1-P1	50.45(6)	C21-Co2-C22	96.6(3)	Co2-Co4-C41	96.5(3)	Co2-P2-C4	115.6(3)
Co4-Co1-C11	145.0(3)	<u>3. an Co3</u>		Co2-Co4-C42	143.7(3)	Co5-P2-C3	122.8(3)
Co4-Co1-C12	94.1(2)	Co1-Co3-Co2	59.73(4)	Co2-Co4-C43	76.1(3)	Co5-P2-C4	119.6(3)
Co4-Co1-C32	36.1(2)	Co1-Co3-Co4	62.63(4)	Co3-Co4-P1	92.20(7)	C3-P2-C4	101.0(5)
P1-Co1-C11	94.7(3)	Co1-Co3-Co5	76.49(4)	Co3-Co4-C41	146.6(3)	Co3-P3-Co5	79.30(4)
P1-Co1-C12	92.0(3)	Co1-Co3-P3	108.22(7)	Co3-Co4-C42	93.9(3)	Co3-P3-C5	110.6(4)
P1-Co1-C32	91.7(3)	Co1-Co3-C22	110.5(2)	Co3-Co4-C43	79.0(3)	Co3-P3-C6	115.2(3)
C11-Co1-C12	96.1(4)	Co1-Co3-C31	141.5(3)	P1-Co4-C41	90.7(3)	Co5-P3-C5	121.6(3)
C11-Co1-C32	100.1(3)	Co1-Co3-C32	51.4(2)	P1-Co4-C42	91.5(3)	Co5-P3-C6	120.5(4)
C12-Co1-C32	162.0(3)	Cn7-Cn7-Co4	64.11(4)	P1-Co4-C43	169.6(3)	C5-P3-C6	101.0(5)
<u>2. an Co2</u>		Co2-Co3-Co5	63.77(4)	C41-Co4-C42	119.3(4)	<u>7. an den C-Atomen</u>	
Co1-Co2-Co3	59.02(4)	Co2-Co3-P3	113.09(8)	C41-Co4-C43	93.6(4)	Co1-C12-Co2	77.6(5)
Co1-Co2-Co4	62.95(4)	Co2-Co3-C22	51.0(2)	C42-Co4-C43	94.6(4)	Co1-C12-O12	139.9(7)
Co1-Co2-Co5	75.99(4)	Co2-Co3-C31	139.1(2)	<u>5. an Co5</u>		Co2-C12-O12	142.5(4)
Co1-Co2-P2	109.34(7)	Co2-Co3-C32	111.1(2)	Co2-Co5-Co3	52.92(4)	Co2-C22-Co3	70.1(3)
Co1-Co2-C12	51.6(2)	Co4-Co3-Co5	124.99(5)	Co2-Co5-P2	50.21(7)	Co2-C22-O22	141.1(6)
Co1-Co2-C21	141.9(3)	Co4-Co3-P3	170.77(7)	Co2-Co5-P3	102.76(7)	Co3-C22-O22	140.8(6)
Co1-Co2-C22	109.8(2)	Co4-Co3-C22	90.0(2)	Co2-Co5-C51	115.9(3)	Co1-C32-Co5	77.6(3)
Co3-Co2-Co4	65.57(4)	Co4-Co3-C31	93.6(3)	Co2-Co5-C52	116.6(2)	Co1-C32-O32	140.6(6)
Co3-Co2-Co5	63.30(4)	Co4-Co3-C32	83.0(2)	Co3-Co5-P2	102.20(7)	Co3-C32-O32	141.6(6)
Co3-Co2-P2	112.14(7)	Co5-Co3-P3	50.10(7)	Co3-Co5-P3	116.6(3)	Co1-C11-O11	170.0(9)
Co3-Co2-C12	110.6(3)	Co5-Co3-C22	70.8(2)	Co3-Co5-C51	117.4(3)	Co2-C21-O21	179.0(6)
Co3-Co2-C21	139.2(3)	Co5-Co3-C31	130.9(3)	Co3-Co5-C52	117.4(3)	Co3-C31-O31	170.6(6)
Co3-Co2-C22	51.0(2)	P3-Co3-C32	94.8(2)	P2-Co5-P3	146.9(1)	Co4-C41-O41	175.7(8)
Co4-Co2-Co5	125.73(5)	P3-Co3-C31	93.5(3)	P2-Co5-C51	104.9(3)	Co4-C42-O42	175.6(7)
Co4-Co2-P2	172.22(7)	P3-Co3-C32	90.1(2)	P2-Co5-C52	99.9(3)	Co4-C43-O43	172.9(7)
						Co5-C51-O51	170.7(9)
						Co5-C52-O52	177.4(7)

Um der Struktur und Symmetrie von **14** gerecht zu werden und gleichzeitig die Gültigkeit der 18-Elektronen-Regel zu erhalten, bietet sich dann für diesen Cluster nur eine aus

der Valenzbindungsschreibweise abgeleitete Formulierung mit halbzahligen Elektronenverteilungen für einzelne Metall-Metall-Wechselwirkungen an. Dies läßt sich mit den beiden mesomeren Grenzformeln **A** und **B** oder ihrem „Resonanzhybrid“ **C** ausdrücken. Dabei werden die beiden P-Atome P2 und P3 zu $1\frac{1}{2}$ -Elektronen-Liganden für Co2, Co3 und Co5, und Co2–Co4 und Co3–Co4 sind halbe Bindungen. Auf diese Weise errechnen sich 18 Valenzelektronen für jedes Cobaltatom und die Gesamtzahl der Metall-Metall-Bindungen ist 7, wie es auch in der von den *Wade*-Regeln geforderten Arachno-Struktur der Fall wäre. Eine solche Art von delokalisierte Bindung wird normalerweise nur in „großen“ Clustern beobachtet^{2, 21)}.



Die Verteilung der Co–Co-Abstände in **14** ist in Einklang mit der hier gegebenen Bindungsinterpretation. Die Abstände im zentralen $\text{Co}_3(\text{CO})_6$ -Dreieck (241, 243, 247 pm) lassen sich vergleichen mit den entsprechenden in $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ⁴²⁾ und $\text{Co}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_3$ ⁴⁶⁾, die nur CO-verbrückt und als Einfachbindungen akzeptiert sind. Die PMe_2 -verbrückten Co–Co-Bindungen in **14** sind mit 276, 277 und 281 pm zwar wesentlich länger und auch länger als vergleichbare Bindungen in **4**⁶⁾ und **5**⁴⁾, doch sie sind durch van-der-Waals-Abstoßung vicinaler Liganden (Tab. 7) gedehnt, so daß sie mit dem Fe–Mn-Abstand von 283 pm in $(\text{CO})_4\text{Fe}(\mu_2\text{-PPh}_2)\text{Mn}(\text{CO})_4$ ⁴⁷⁾ vergleichbar werden, der ebenfalls einer Metall-Metall-Einfachbindung zuzuordnen ist. Die Abstände Co2–Co4 und Co3–Co4, denen die formale Bindungsordnung $\frac{1}{2}$ zukommt, betragen 289 bzw. 292 pm. Sie sind schwieriger einzuordnen, weil wenig Vergleichsmaterial vorliegt. Doch sie sind deutlich länger als die anderen Co–Co-Abstände und auch länger als in dem Cluster $\text{Co}_3\text{Cp}_3(\mu_3\text{-S})_2$ ⁴⁸⁾, bei dem sich eine formale Co–Co-Bindungsordnung von $\frac{2}{3}$ errechnen läßt. Der Abstand Co1–Co5 schließlich liegt mit 321 pm deutlich im Bereich nicht-bindender Abstände^{39, 43, 49)}. Eine strenge Trennung sterischer und elektronischer Effekte ist zwar für **14** nicht möglich, doch bis auf diesen Vorbehalt ist die durch **C** repräsentierte qualitative Bindungsbeschreibung von **14** widerspruchsfrei.

Bindungen und Winkel in der Ligandensphäre von **14** sind normal. Die Co–P-Abstände liegen mit 216 ± 3 pm am unteren Ende des bekannten Co–P-Bindungslängenbereichs⁶⁾, was sich mit der geringen Zahl von CO-Gruppen pro Cobaltatom korrelieren läßt^{4, 6)}. Die Co–P–Co-Winkel von $80 \pm 1^\circ$ sind infolge der relativ langen zugehörigen Co–Co-Bindungen größer als üblich^{4, 6, 20)}. Die verbrückenden CO-Gruppen liegen in

guter Näherung in der durch die drei Atome Co1, Co2 und Co3 definierten Ebene. Im Gegensatz zu der Situation bei **9** und **10** gibt die Struktur von **14** keine Hinweise auf den schrittweisen Aufbau des Clusters.

Struktur und Dynamik von 15

Von den hier beschriebenen Clustern ist **15** durch eindeutige Synthese zugänglich und hat die ungewöhnlichste Struktur. Zwar verwirklicht sich die mit Hilfe des Massenspektrums identifizierte trimere Co – P-Einheit in der erwarteten Weise als Cluster mit einem Dreieck aus Cobaltatomen, doch die Stereochemie und Dynamik dieses Clusters sind ohne Beispiel. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tab. 9, 10 und in Abb. 3 zusammengefaßt.

Tab. 9. Atomparameter von 15

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Co1	0.4734(1)	0.2112(1)	0.2327(1)	C22	0.5833(7)	0.2786(7)	-0.0236(10)
Co2	0.5547(1)	0.2831(1)	0.1090(1)	O22	0.6004(6)	0.2751(6)	-0.1124(8)
Co3	0.5679(1)	0.3076(1)	0.3156(1)	C31	0.5642(7)	0.3989(8)	0.3578(11)
P1	0.5631(2)	0.1663(2)	0.1410(2)	O31	0.5673(6)	0.4568(5)	0.3096(10)
P2	0.6487(2)	0.3264(2)	0.1928(2)	C32	0.6200(7)	0.2533(7)	0.4057(11)
P3	0.4535(2)	0.2883(2)	0.3597(2)	O32	0.6532(7)	0.2234(6)	0.4693(8)
C11	0.4022(8)	0.2332(6)	0.1364(12)	C1	0.5423(9)	0.1056(8)	0.0245(12)
O11	0.3537(6)	0.2411(7)	0.0832(9)	C2	0.6374(6)	0.1156(7)	0.2064(10)
C12	0.4509(10)	0.1281(8)	0.2933(12)	C3	0.6775(8)	0.4212(7)	0.1642(11)
O12	0.4347(10)	0.0717(7)	0.3258(11)	C4	0.7380(6)	0.2788(8)	0.1852(12)
C21	0.4993(6)	0.3661(7)	0.1065(8)	C5	0.3870(7)	0.3637(8)	0.3496(11)
O21	0.4663(5)	0.4176(5)	0.1022(6)	C6	0.4319(9)	0.2528(8)	0.4938(11)

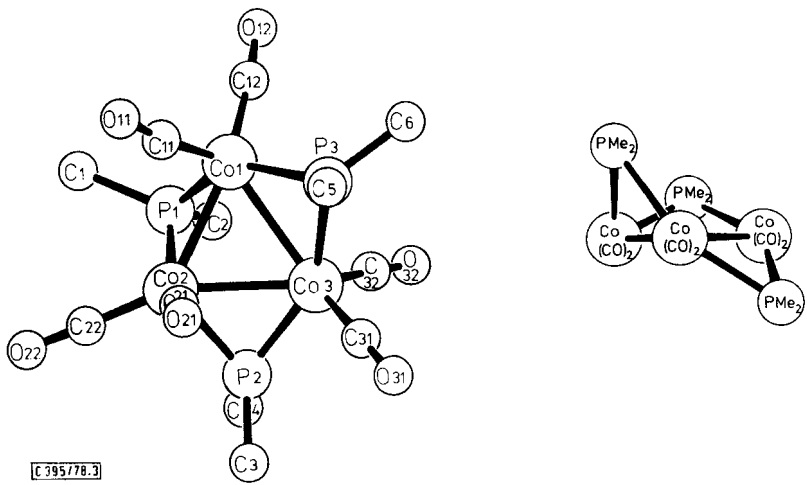


Abb. 3. Molekülstruktur und Schweratomgerüst von 15

Im Gegensatz zu den meisten Dreikernclustern^{2,50)} entspricht bei **15** der einfachen Formel keine symmetrische Struktur. Das Molekül von **15** enthält kein Symmetrie-

element, jedes der Cobaltatome hat eine andere Koordinationsgeometrie, die Metall-Metall-Bindungen sind verschieden lang und die PMe_2 -Brückenliganden befinden sich nicht in der Ebene der drei Metallatome, sondern darunter und darüber in verschiedenen chemischen Umgebungen. Ähnliches wurde bisher über Dreikernkomplexe mit drei EX_2 -Brückenliganden nicht berichtet^{51–55}).

Tab. 10. Atomabstände und Bindungswinkel in 15

Atomabstände [pm]		Bindungswinkel [Grad]	
<u>1. Bindungslängen</u>		<u>1. an Co1</u>	
Co1-Co2	251.4(2)	Co2-Co1-Co3	60.91(6)
Co1-Co3	267.3(2)	Co2-Co1-P1	54.8(1)
Co2-Co3	263.3(2)	Co2-Co1-P3	102.2(1)
Co1-P1	216.1(4)	Co2-Co1-C11	64.7(5)
Co1-P3	215.1(4)	Co2-Co1-C12	149.3(6)
Co2-P1	217.4(3)	Co3-Co1-P1	88.0(1)
Co2-P2	215.9(3)	Co3-Co1-P3	52.6(1)
Co3-P2	215.7(3)	Co3-Co1-C11	125.0(5)
Co3-P3	218.8(4)	Co3-Co1-C12	123.8(5)
Co1-C11	180(1)	P1-Co1-P3	140.1(1)
Co1-C12	174(2)	P1-Co1-C11	106.5(5)
Co2-C11	182(1)	P1-Co1-C12	94.5(6)
Co2-C22	174(1)	P3-Co1-C11	102.5(5)
Co3-C31	175(1)	P3-Co1-C12	102.1(5)
Co3-C32	178(1)	C11-Co1-C12	108.0(7)
P1-C1	187(2)	<u>2. an Co2</u>	
P1-C2	184(1)	Co1-Co2-Co3	62.54(6)
P2-C3	184(1)	Co1-Co2-P1	54.3(1)
P2-C4	185(1)	Co1-Co2-P2	111.2(1)
P3-C5	184(1)	Co1-Co2-C21	96.7(4)
P3-C6	184(1)	Co1-Co2-C22	137.6(4)
C11-O11	113(2)	Co3-Co2-P1	88.8(1)
C12-O12	115(2)	Co3-Co2-P2	52.4(1)
C21-O21	112(2)	Co3-Co2-C21	85.8(3)
C22-O22	116(2)	Co3-Co2-C22	156.3(4)
C31-O31	113(2)	P1-Co2-P2	102.3(1)
C32-O32	114(2)	P1-Co2-C21	149.0(4)
<u>2. intramolekulare Kontaktabstände</u>		P1-Co2-C22	96.2(5)
C11-C21	303(2)	P2-Co2-C21	98.3(4)
C1-C22	330(2)	P2-Co2-C22	104.0(4)
C3-C31	321(2)	C21-Co2-C22	100.9(6)
C5-C31	330(2)	<u>3. an Co3</u>	
		Co1-Co3-Co2	56.55(6)
		Co1-Co3-P2	105.7(1)
		Co1-Co3-P3	51.4(1)
		Co1-Co3-C31	135.9(4)
		Co1-Co3-C32	103.0(4)
		Co2-Co3-P2	52.5(1)
		Co2-Co3-P3	97.6(1)
		Co2-Co3-C31	117.0(4)
		Co2-Co3-C32	125.2(4)
		P2-Co3-P3	149.0(1)
		P2-Co3-C31	95.1(5)
		P2-Co3-C32	100.1(5)
		P3-Co3-C31	92.3(4)
		P3-Co3-C32	105.2(5)
		C31-Co3-C32	111.2(6)
		<u>4. an den P-Atomen</u>	
		Co1-P1-Co2	70.9(1)
		Co1-P1-C1	119.0(6)
		Co1-P1-C2	121.0(4)
		Co2-P1-C1	115.1(5)
		Co2-P1-C2	129.0(5)
		C1-P1-C2	101.4(7)
		Co2-P2-Co3	75.2(1)
		Co2-P2-C3	118.4(5)
		Co2-P2-C4	120.3(5)
		Co3-P2-C3	118.8(5)
		Co3-P2-C4	124.3(5)
		C3-P2-C4	100.4(6)
		Co3-P3-Co1	76.1(1)
		Co3-P3-C5	119.5(5)
		Co3-P3-C6	119.4(5)
		Co1-P3-C5	123.3(5)
		Co1-P3-C6	118.6(5)
		C5-P3-C6	100.6(7)
		<u>5. an den C-Atomen</u>	
		Co1-C11-O11	173(1)
		Co1-C12-O12	175(1)
		Co2-C21-O21	178(1)
		Co2-C22-O22	178(1)
		Co3-C31-O31	174(1)
		Co3-C32-O32	174(1)

Unter Vernachlässigung der Metall-Metall-Bindungen läßt sich die Koordination der Cobaltatome grob als tetraedrisch beschreiben. Dabei bilden in allen drei Fällen jeweils zwei der vier Liganden einen Winkel, der dem idealen Tetraederwinkel recht nahe kommt, während der Winkel zwischen den beiden anderen Liganden auf 140–150° aufgeweitet ist. Die Unsymmetrie des Clusters zeigt sich hier wieder darin, daß die diese Winkel aufspannenden Ligandatome jeweils verschieden sind. Die Abknickung der Phosphoratome aus der Ebene der Cobaltatome ist unregelmäßig (Interplanarwinkel $\text{PCoCo/CoCoCo} = 110^\circ$ an P1, 156° an P2, 137° an P3). Mit dieser Abknickung sind die Co–Co-Bindungslängen grob korrelierbar: der kürzeste Abstand (Co1–Co2) gehört zu dem am stärksten

abgelenkten Phosphoratom, die beiden längeren zu den beiden weniger abgelenkten Phosphoratomen. Der Mittelwert der Co – Co-Abstände (260 pm) ist gut vergleichbar mit dem Wert von 259 pm in **5**⁴⁾, so daß in Übereinstimmung mit der 18-Elektronen-Regel von Co – Co-Einfachbindungen gesprochen werden kann. Auch die Co – P-, Co – C- und P – C-Abstände in **15** entsprechen den Erwartungswerten. Das Ungewöhnliche an der Struktur dieses Clusters zeigt sich also im wesentlichen in der räumlichen Verteilung der Liganden.

Eine mögliche Erklärung dafür sehen wir in der Stöchiometrie von **15**, die einer Formel $[L_2M - \mu-EX_2]_3$ entspricht. Ein Komplex dieser Stöchiometrie ist unseres Wissens noch nicht beschrieben worden, während es für $[LM - \mu-EX_2]_3$ mit $[Ph_3PPT - SO_2]_3$ ⁵⁴⁾ und für $[L_3M - \mu-EX_2]_3$ mit $[(CO)_3Ru - GeMe_2]_3$ ⁵³⁾ kristallographisch untersuchte Beispiele gibt. Beide letzteren Komplexe zeigen ein planares M_3E_3 -Gerüst und dreizählige Symmetrie. Dies läßt sich damit korrelieren, daß in beiden Fällen jede M – L-Bindung so ausgerichtet ist, daß sie in den Bereich geringster sterischer Hinderung zwischen benachbarten E – X-Bindungen zeigt und umgekehrt, mithin das ebene M_3E_3 -Skelett der günstigsten räumlichen Anordnung aller Liganden entspricht. Würden aber die tetraedrisch konfigurierten Baueinheiten von **15** unter Ausbildung einer ebenen M_3E_3 -Anordnung miteinander verknüpft, dann würden die M – L- und E – X-Bindungen etwa gleiche Winkel mit der M_3E_3 -Ebene bilden. Das bedeutet, daß die L- und X-Atome (d. h. bei **15** die CO- und CH_3 -Gruppen) sich im Bereich maximaler sterischer Hinderung befänden. Dieser Gedankengang legt eine Umorientierung des Gesamtmoleküls unter Minimierung der van-der-Waals-Abstoßungen nahe, deren Ergebnis die beobachtete Struktur von **15** sein könnte. Dabei würden zunächst nur Bindungswinkel verändert, die darüber hinaus beobachtete Verschiedenheit der Co – Co-Abstände entspricht unserer Erfahrung, daß Metall-Metall-Bindungslängen unter sterischen Zwängen sehr leicht nachgeben. Die sterischen Zwänge in **15** würden dabei nicht, wie oft, von einer sehr hohen, sondern nur von einer ungünstigen Zahl von Liganden hervorgerufen.

Um die hier verwendete Argumentation stichhaltig zu belegen, fehlt es an geeignetem Vergleichsmaterial^{56, 57)}. Am nächsten verwandt mit **15** ist $Pd_3(CN - tBu)_5(\mu_2-SO_2)_2$ ⁵⁸⁾, dessen Pd_3S_2 -Gerüst ebenfalls nichtplanar ist. Unabhängig vom Versuch ihrer Erklärung ist aber die Struktur von **15** ein Spezialfall der allgemeinen Beobachtung, daß regelmäßige Koordination der Metallatome in der metallorganischen Chemie eher die Ausnahme als die Regel ist.

Das IR-Spektrum von **15** in Lösung (exp. Teil) ist bandenreich und bestätigt damit, daß die unsymmetrische Struktur in Lösung erhalten bleibt. Die NMR-Spektren, die die Nichtäquivalenz aller drei Phosphoratome und aller sechs Methylgruppen nachweisen sollten, tun dies nicht. Das 1H -rauschentkoppelte ^{31}P -NMR-Spektrum, das ein sehr breites Signal bei 234 ppm zeigt, ist wenig informativ. 1H -NMR-Spektren sind in Abb. 4 wiedergegeben. Bei Raumtemperatur beobachtet man ein Pseudo-Quartett aus zwei scharfen äußeren und zwei verbreiterten inneren Linien mit einem Abstand der beiden äußeren Linien von 8.0 Hz⁵⁹⁾. Dieses Spektrum läßt sich interpretieren als ein Spezialfall eines $AA'A''X_6X_6'X_6''$ -Spinsystems, bei dem aus dem Abstand der beiden scharfen Linien nur die Größe $J_{AX} + 2J_{AX'}$ zu entnehmen ist⁶⁰⁾. Für diese Interpretation spricht, daß bei ^{31}P -Entkopplung nur ein 1H -NMR-Signal verbleibt und daß im ^{13}C -NMR-Spektrum ein sehr ähnliches Quartett bei 25.3 ppm (int. TMS, Abstand der äußeren Linien 19.5 Hz)

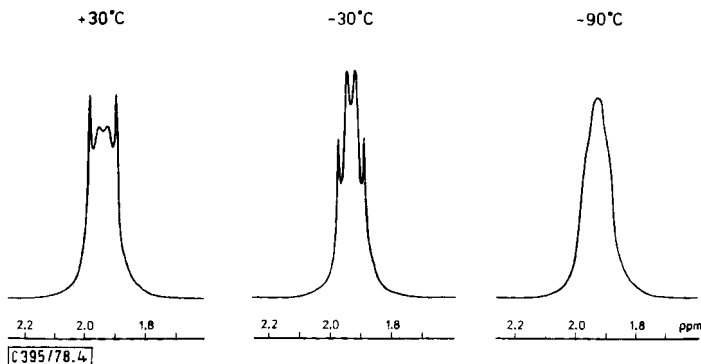


Abb. 4. ^1H -NMR-Spektren von **15** bei verschiedenen Temperaturen in CH_2Cl_2

für die Methylgruppen auftritt, das man dementsprechend einem $\text{AA}'\text{X}_2\text{X}_2'\text{X}_2''$ -Spinsystem zuordnen muß⁶¹⁾.

Die einzige Erklärung der NMR-Spektren besteht darin, daß auf der NMR-Zeitskala alle Phosphoratome und Methylgruppen von **15** chemisch äquivalent sind. Das bedeutet, daß die Struktur von **15** in Lösung im Durchschnitt D_{3h} ($\bar{6}m2$)-Symmetrie besitzt, was eine planare Co_3P_3 -Anordnung verlangt. Da dies nicht der Festkörperstruktur und auch nicht der im IR-Spektrum wiedergegebenen Momentaufnahme des Moleküls in Lösung entspricht, muß **15** fluktuierend sein, indem z. B. alle PMe_2 -Gruppen gleichzeitig oder einzelne PMe_2 -Gruppen rasch nacheinander von einer Seite der Co_3 -Ebene auf die andere umklappen. Derartige Umklappvorgänge sind am Molekülmodell nachvollziehbar. Ein gemeinsamer Übergangszustand ist die symmetrische Struktur mit der ebenen Co_3P_3 -Anordnung.

Der Versuch, durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie die Dynamik von **15** genauer zu erfassen, war nur bedingt erfolgreich. Wie Abb. 4 erkennen läßt, tritt bei Temperaturerniedrigung zunächst eine Verschärfung der Linien ein, was sich auf die temperaturabhängigen Quadrupoleffekte durch die Cobaltatome zurückführen läßt. Erst bei -90°C , der tiefsten uns zugänglichen Temperatur, deutet sich Koaleszenz der Signale an. Das Tieftemperatur-Grenzspektrum, das der Festkörperstruktur entsprechen sollte, wurde nicht erreicht. Während so die Fluktuation in **15** einigermaßen gesichert erscheint, ist ihre Energetik für uns nicht erfaßbar. Als bemerkenswert verbleibt jedoch, daß in Clustern nicht nur Carbonylgruppen⁶²⁾ und H-Atome⁶³⁾, sondern auch Schweratom-Liganden enorm mobil sein können.

Synthese und Struktur der hier beschriebenen Komplexe bestätigen die allgemeine Aussage, daß die Vorhersagbarkeit von Ergebnissen in der Cluster-Chemie gering ist. Einige Beobachtungen dürften jedoch ausbaufähig sein. Zu diesen gehört, daß das Prinzip der Ligandenverbrückung auch die Synthese von Clustern erleichtert. Weiterhin sollte die Vereinigung von zwei funktionellen Liganden in einem Molekül wie in **8** eine vielseitige Methode zur Erzeugung ligandenarmer Cluster-Bausteine sein. Letztere schließlich dürften in allen hier beschriebenen Synthesen entscheidende Zwischenstufen sein, denn mit ligandenreichen Ausgangskomplexen werden nach der Propen-Eliminierungs-

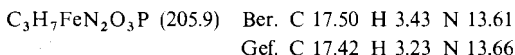
Methode nur Zweikernkomplexe aufgebaut^{4, 6, 11)}. Cluster-Bausteine sind bisher aus einfachen Komplexen zumeist durch thermolytische oder photolytische Liganden-Eliminierung erzeugt worden. Wir haben Hoffnung, daß dazu auch die chemische Liganden-Eliminierung erfolgreich sein wird.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Für die Massenspektren sind wir Herrn Dr. K. Steinbach, für die NMR-Spektren Herrn Dr. P. Braunstein, Dr. W. Gronski, Dr. B. Wrackmeyer und Dipl.-Chem. H. Beurich zu Dank verpflichtet. Das Rechenzentrum der Universität Freiburg stellte großzügig Rechenzeit zur Verfügung.

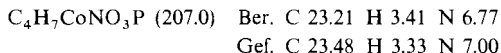
Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen wurden unter Luftausschluß in trockenen und sauerstoff-freien Lösungsmitteln durchgeführt. — Chromatographie: Kieselgel, 6 h i. Hochvak. bei 180°C getrocknet. — IR-Daten (in Cyclohexan, Gerät Perkin-Elmer 177) beziehen sich auf die CO- und NO-Valenzschwingungen. — NMR-Spektren: auf 30-, 60-, 90-, 180- und 270-MHz-Geräten, PFT-Methode, die Schwerkern-NMR-Spektren sind ¹H-rauschenkoppelt. — Fe(CO)₂(NO)₂⁶⁴⁾, Co(CO)₃NO⁶⁵⁾ und η-C₃H₅-Co(CO)₃⁶⁶⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Für PMe₂H modifizierten wir die beschriebene Synthese^{67, 68)}. Es wurde normalerweise in Form gekühlter 1–3 M Lösungen in Benzol eingesetzt. Das verwendete Hexan hatte einen Siedebereich von 50–70°C.

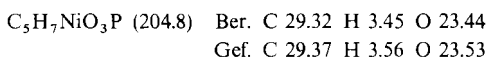
Carbonyl(dimethylphosphan)dinitrosyleisen (6a): 3.1 g (18 mmol) Fe(CO)₂(NO)₂ wurden mit 20 mmol PMe₂H in 10 ml Benzol versetzt, dann wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile bei 10°C lieferte Kurzweg-Destillation bei 0.1 Torr und 40–50°C-Badtemp. 2.5 g (67 %) braunes flüssiges **6a**.



Dicarbonyl(dimethylphosphan)nitrosylcobalt (6b): 2.8 g (16 mmol) Co(CO)₃NO wurden mit 19 mmol PMe₂H in 16 ml Benzol bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Nach vorsichtiger Abtrennung der flüchtigen Bestandteile destillierten bei 30–35°C Badtemp. und 0.1 Torr 2.9 g (88 %) rotbraunes **6b**.



Tricarbonyl(dimethylphosphan)nickel (6c): 3.4 g (20 mmol) Ni(CO)₄ und 16 mmol PMe₂H in 5 ml Pentan wurden bei 0°C 4 h gerührt. Dann wurde bei 0°C i. Vak. vorsichtig eingengt, bis die Lösung keine Siedeerscheinungen mehr zeigte. Nach kurzem Evakuieren bei Raumtemp. zur Entfernung von Resten an Ni(CO)₄ und Lösungsmittel wurde bei Raumtemp. in einen mit flüss. N₂ gekühlten Kolben umkondensiert, wobei 1.7 g (50 %) schwach gelbliches, flüssiges **6c** übergingen.



Herstellung einer Lösung von 8: Zu 2.50 g (13.5 mmol) **7** wurden 19 mmol PMe₂H in 16 ml Benzol gegeben. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde nach etwa 3 h zur Entfernung von überschüssigem PMe₂H i. Vak. auf $\frac{5}{6}$ des Volumens eingengt. Die Spektren dieser roten, klaren Lösung zeigten praktisch ausschließlich das Vorhandensein von **8** an. Bei weiterem Einengen begann die Umwandlung in **15**.

Dicarbonyl-tris(μ_2 -dimethylphosphido)-(dinitrosylferrio)(tricarbonylcobaltio)eisen(Fe–Fe, Fe–Co) (9) und Dicarbonyl(dicarbonylnitrosylferrio)-tris(μ_2 -dimethylphosphido)-(dinitrosylferrio)eisen(2Fe–Fe) (10): 2.5 g (12 mmol) **6a** und 2.0 g (11 mmol) **7** wurden ohne Lösungsmittel 2 d gerührt. (Das dabei entstehende Gas (170 ml) entfärbte 0.18 ml (3.5 mmol) Brom. Das Bromierungsprodukt, eine gelbliche Flüssigkeit, wurde IR-spektroskopisch⁶⁹⁾ als Propylen-dibromid identifiziert.) Vom Reaktionsgemisch wurden 1.3 g (70%) $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ abkondensiert. Der Rückstand wurde mit 10×10 ml Hexan extrahiert und über eine $2 \text{ cm} \times 120 \text{ cm}$ -Säule chromatographiert. Cyclohexan eluierte nacheinander Reste von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ (orange), 0.24 g (6%, bezügl. **7**, nach Umkristallisation aus Hexan) **4**⁶⁾ (braun), geringe Mengen einer Substanz, der auf Grund des IR-Spektrums (2026 m, 1976 st, 1759 m) die Formel $(\text{NO})(\text{CO})_2\text{CoX}$ zukommt (braun), 0.02 g (0.4% bezügl. **6a**, nach Umkristallisation aus Hexan) $[(\text{CO})_3\text{Fe} - \text{PMe}_2]_2$ ⁷⁰⁾ (gelb), 0.12 g (6% bezügl. **6a**, nach Umkristallisation aus Hexan) **16**⁷¹⁾ (rotbraun) und geringe Mengen einer Substanz, der auf Grund des IR-Spektrums (1998 m, 1761 m, 1721 st) die Formel $(\text{NO})_2(\text{CO})\text{FeX}$ zukommt (braun). Zuletzt eluierte Cyclohexan/Benzol (3 : 1) nacheinander **9** (rotviolette Lösung) und **10** (braune Lösung).

9 wurde durch Umkristallisation aus Benzol rein erhalten: 0.42 g (13% bezügl. **6a**) braune Kristalle vom Schmp. 182°C. – IR: 2036 Sch, 2030 m, 1995 s, 1984 s, 1968 st, 1961 Sch, 1766 m, 1758 Sch, 1728 m, 1722 cm^{-1} Sch.

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{CoFe}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{P}_3$ (553.8) Ber. C 23.86 H 3.28 N 5.06 Fe 20.2 Co 10.6
Gef. C 23.97 H 3.37 N 4.98 Fe 18.8 Co 12.1
Molmasse 554 (FD-MS)

10 wurde bei -30°C aus Hexan umkristallisiert: 15 mg (0.7% bezügl. **6a**) braune Kristalle vom Schmp. 162°C. – IR: 2012 s, 1985 st, 1965 Sch, 1958 st, 1937 m, 1768 st, 1735 Sch, 1731 cm^{-1} st.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Fe}_3\text{N}_3\text{O}_7\text{P}_3$ (552.7) Ber. C 21.73 H 3.28 N 7.60
Gef. C 22.32 H 3.45 N 7.44
Molmasse 553 (FD-MS)

Undecacarbonyl-tris(μ_2 -dimethylphosphido)-pentacobalt(7Co–Co) (14): 2.1 g (10 mmol) **6b** und 1.8 g (10 mmol) **7** reagierten ohne Lösungsmittel unter Erwärmung und starker Gasentwicklung. Nach 24 h wurden 1.2 g (70%) $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ abkondensiert. Der Rückstand wurde mit 3×10 ml Benzol extrahiert und über eine $2 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ -Säule chromatographiert. Hexan eluierte zunächst eine orangefarbene Fraktion, die Reste von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ enthielt, und dann eine grünbraune Fraktion. Aus dieser ließen sich nach Entfernen des Lösungsmittels durch Kurzwegdestillation bei 80°C Badtemp./0.1 Torr 0.26 g eines orangefarbenen Öls abtrennen. Dessen spektroskopische Daten [IR: 2026 m, 1977 st, 1759 cm^{-1} m; ^1H -NMR (int. TMS, Benzol, ppm, Intensitäten in Klammern): 0.83(4), 0.84(1), 0.95(1), 0.97(4), 0.99(1), 1.09(1), weitere intensitätsschwache Signale im Bereich 0.8–2.2 und 4.8–5.1 ppm] sind mit der Annahme vereinbar, daß die Substanz aus einem Gemisch von **13a** und **b** besteht. Hierfür sprechen auch die Analysenwerte: $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{CoNO}_3\text{P}$ (247.1) Ber. C 34.03, H 4.49, N 5.67; Gef. C 34.20, H 4.73, N 5.90. Eine weitere Auftrennung des Gemisches wurde nicht versucht. Der Rückstand der Destillation enthielt neben Resten von **13** den Dreikernkomplex **15**, der IR-spektroskopisch identifiziert, aber nicht durch Kristallisation rein erhalten werden konnte.

Weitere Elution der Chromatographiesäule mit Hexan/Benzol (1 : 1) lieferte eine schmutzgrüne Fraktion. Diese wurde zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit 10 ml Hexan/Benzol (1 : 4) gewaschen und aus Benzol durch langsames Einengen i. Vak. kristallisiert, wobei 0.10 g (6% bezügl. **6b**) schwarzes kristallines **14** vom Schmp. 166–167°C anfielen. – IR: 2050 s, 2008 m, 1998 st, 1995 Sch, 1979 m, 1949 s, 1818 cm^{-1} m. – ^1H -NMR (Benzol, int. TMS, ppm, rel. Int.

in Klammern), 30 MHz: 1.31(1), 1.44(1), 1.58(2), 1.71(2); 60 MHz: 1.43(2), 152(1), 155(1), 1.62(6), 1.66(1), 1.69(1).

$C_{17}H_{18}Co_5O_{11}P_3$ (785.9) Ber. C 25.98 H 2.31 O 22.39
 Gef. C 25.75 H 2.26 O 21.80
 Molmasse 786 (FD-MS)

Hexacarbonyl-tris(μ_2 -dimethylphosphido)-triangulo-tricobalt(3 Co – Co) (15)

a) 4.0 g (20 mmol) **6c** und 3.7 g (20 mmol) **7** wurden 1 d ohne Lösungsmittel gerührt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden 1.9 g leichtflüchtige Produkte abkondensiert, die (IR) hauptsächlich $Ni(CO)_4$ enthielten. Der Rückstand wurde mit 3×10 ml Benzol extrahiert und der Extrakt über eine $2\text{ cm} \times 100\text{ cm}$ -Säule chromatographiert. Hexan/Benzol (4:1) eluierte eine tiefgrüne Fraktion. Deren nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibender Rückstand wurde viermal bei tiefen Temperaturen aus Hexan umkristallisiert, bis 15 mg (0.4% bezügl. **7**) reines **15** verblieben. Hexan/Benzol (2:1) eluierte von der Säule eine zweite schmutziggrüne Fraktion, die nach Entfernen des Lösungsmittels und nach langsamem Einengen einer benzolischen Lösung 0.22 g (7% bezügl. **7**) **14** lieferte.

b) Die oben beschriebene, aus 13.5 mmol **7** erzeugte Lösung von **8** wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Das zurückbleibende braune Öl verfärbte sich im Verlaufe einiger Stunden nach schwarzgrün. Nach 24 h wurde mit 6×10 ml Hexan/Benzol (4:1) extrahiert und der Extrakt über eine $2\text{ cm} \times 100\text{ cm}$ -Säule chromatographiert. Hexan/Benzol (4:1) eluierte nach geringen Mengen einer gelben Fraktion (IR: 1998 m, 1962 cm^{-1} st), die verworfen wurde, eine tiefgrüne Lösung. Daraus wurden nach Einengen zur Trockne und Umkristallisieren aus Hexan bei -30°C 0.47 g (20%) schwarzes kristallines **15** vom Schmp. $188-190^\circ\text{C}$ erhalten. – IR: 2025 Sch, 2019 s, 1995 Sch, 1986 sst, 1974 sst, 1957 s, 1937 m , 1927 cm^{-1} ss.

$C_{12}H_{18}Co_3O_6P_3$ (528.0) Ber. C 27.30 H 3.44 O 18.18
 Gef. C 27.30 H 3.61 O 18.41
 Molmasse 528 (FD-MS)

Kristallographische Daten (nur Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, alle Daten absorptionskorrigiert, Einheitswichtung)

9: Raumgruppe $P1$, $Z = 1$, $a = 847.9(9)$, $b = 948.2(6)$, $c = 848.2(6)\text{ pm}$, $\alpha = 95.85(9)^\circ$, $\beta = 112.00(7)^\circ$, $\gamma = 115.33(8)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 1.69$, $d_{\text{gef.}} = 1.67\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 23.8\text{ cm}^{-1}$, 1212 unabhängige Reflexe, $R = 0.085$, Restelektronendichte $\pm 0.9\text{ e}/10^6\text{ pm}^3$.

10: Raumgruppe $P1$, $Z = 1$, $a = 846.5(8)$, $b = 947.9(10)$, $c = 844.7(8)\text{ pm}$, $\alpha = 94.81(8)^\circ$, $\beta = 112.06(7)^\circ$, $\gamma = 116.36(8)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 1.71$, $d_{\text{gef.}} = 1.68\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 23.1\text{ cm}^{-1}$, 1387 unabhängige Reflexe, $R = 0.083$, Restelektronendichte $\pm 0.9\text{ e}/10^6\text{ pm}^3$.

14: Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 997.4(4)$, $b = 1519.2(2)$, $c = 1898.1(3)\text{ pm}$, $\beta = 105.79(3)^\circ$, $d_{\text{ber.}} = 1.89$, $d_{\text{gef.}} = 1.88\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 32.7\text{ cm}^{-1}$, 3617 unabhängige Reflexe, $R = 0.041$, Restelektronendichte $\pm 0.6\text{ e}/10^6\text{ pm}^3$.

15: Raumgruppe $P4_2/c$, $Z = 8$, $a = 1825.4(5)$, $c = 1250.1(7)\text{ pm}$, $d_{\text{ber.}} = 1.68$, $d_{\text{gef.}} = 1.60\text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 27.0\text{ cm}^{-1}$, 1705 unabhängige Reflexe, $R = 0.041$, Restelektronendichte $\pm 0.5\text{ e}/10^6\text{ pm}^3$.

Lösung der Strukturen: Die Strukturen von **9**, **14** und **15** wurden mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst, für **10** wurden die Atomparameter von **9** verwendet. Bei der Kleinst-Quadrat-Verfeinerung wurden bei **9** und **10** nur die Schweratome, bei **14** und **15** alle Atome anisotrop gerechnet. Für **9** und **10** konnten nur Kristalle erhalten werden, die stark verbreiterte Reflexe zeigten, so daß die R -Werte und Standardabweichungen relativ hoch ausfielen. Die Tabellen mit den Temperaturfaktoren sind bei den Autoren erhältlich.

Literatur

- ¹⁾ H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).
- ²⁾ H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding* **32**, 1 (1977).
- ³⁾ T. A. Manuel, *Adv. Organomet. Chem.* **3**, 181 (1964).
- ⁴⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 537 (1978).
- ⁵⁾ E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **111**, 2199 (1978).
- ⁶⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 430 (1977).
- ⁷⁾ In Kurzmitteilungen wurde bereits über **9** und **10**⁸⁾, **14**⁹⁾ und **15**¹⁰⁾ berichtet.
- ⁸⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **89**, 568 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 542 (1977).
- ⁹⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **89**, 738 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 731 (1977).
- ¹⁰⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **155**, C 41 (1978).
- ¹¹⁾ B. C. Benson, R. Jackson, K. K. Joshi und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 1506.
- ¹²⁾ P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *J. Organomet. Chem.* **42**, 175 (1972).
- ¹³⁾ J. G. Smith und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1694.
- ¹⁴⁾ M. Green, A. Taunton-Rigby und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1875.
- ¹⁵⁾ P. M. Treichel, W. K. Dean und W. M. Douglas, *Inorg. Chem.* **11**, 1609 (1972).
- ¹⁶⁾ O. Stelzer und E. Unger, *Chem. Ber.* **108**, 1246 (1975).
- ¹⁷⁾ P. Umland und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 2809 (1977).
- ¹⁸⁾ M. L. H. Green und P. I. Nagy, *Adv. Organomet. Chem.* **2**, 325 (1964).
- ¹⁹⁾ S. L. Mannatt, G. L. Juvinall, R. I. Wagner und D. D. Elleman, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2689 (1966).
- ²⁰⁾ E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112**, 1626 (1979).
- ²¹⁾ P. Chini, G. Longoni und V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 285 (1976).
- ²²⁾ R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 823 (1964).
- ²³⁾ P. A. Agron, R. D. Ellison und H. A. Levy, *Acta Crystallogr.* **23**, 1079 (1967).
- ²⁴⁾ R. Bau, S. W. Kirtley, T. N. Sorrell und S. Winarko, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 988 (1974).
- ²⁵⁾ G. O. Evans und R. K. Sheline, *Inorg. Chem.* **10**, 1598 (1971).
- ²⁶⁾ P. Braunstein und J. Dehand, *J. Organomet. Chem.* **88**, C24 (1975).
- ²⁷⁾ A. L. Balch, J. R. Boehm, H. Hope und M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7431 (1976).
- ²⁸⁾ A. Keasey, P. M. Bailey und P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 178.
- ²⁹⁾ C. W. Bradford und R. S. Nyholm, *Chem. Commun.* **1968**, 867.
- ³⁰⁾ J. R. Moss und W. A. G. Graham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 89.
- ³¹⁾ J. W. Kelland und J. R. Norton, *J. Organomet. Chem.* **149**, 185 (1978).
- ³²⁾ R. J. Haines, R. Mason, J. A. Zubietta und C. R. Nolte, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 990.
- ³³⁾ K. Prout, S. R. Critchlen und G. V. Rees, *Acta Crystallogr. B* **30**, 2305 (1974).
- ³⁴⁾ W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2563 (1973).
- ³⁵⁾ H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 1195 (1977).
- ³⁶⁾ H. Beurich und H. Vahrenkamp, *J. Chem. Res.* **1977**, S 98, M 1069.
- ³⁷⁾ C. R. Eady, J. J. Guy, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. C. Malatesta und G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 807.
- ³⁸⁾ K. Jödden, H. G. von Schnering und H. Schäfer, *Angew. Chem.* **87**, 594 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 570 (1975).
- ³⁹⁾ H. Vahrenkamp und L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **81**, 152 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 144 (1969).
- ⁴⁰⁾ G. Longoni, P. Chini, L. D. Lower und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5034 (1975).
- ⁴¹⁾ J. K. Ruff, R. P. White und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2159 (1971).
- ⁴²⁾ C. H. Wei, *Inorg. Chem.* **8**, 2384 (1969).
- ⁴³⁾ J. Fischer, A. Mitschler, R. Weiss, J. Dehand und J. F. Nennig, *J. Organomet. Chem.* **91**, C 37 (1975).
- ⁴⁴⁾ K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1 (1976).
- ⁴⁵⁾ C. R. Eady, B. F. G. Johnson und J. Lewis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 2606.
- ⁴⁶⁾ F. A. Cotton und J. D. Jamerson, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1273 (1976).
- ⁴⁷⁾ H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 814 (1975).
- ⁴⁸⁾ P. D. Frisch und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5082 (1972).
- ⁴⁹⁾ B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **70**, 413 (1974).
- ⁵⁰⁾ R. B. King, *Prog. Inorg. Chem.* **15**, 287 (1972).
- ⁵¹⁾ R. C. Dobbie und D. Whittaker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2427.

- ⁵²⁾ R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **2**, 1031 (1963).
⁵³⁾ J. Howard und P. Woodward, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3648.
⁵⁴⁾ D. C. Moody und R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **16**, 1052 (1977).
⁵⁵⁾ E. W. Abel und I. H. Sabherwal, *J. Organomet. Chem.* **10**, 491 (1967).
⁵⁶⁾ Nach der Kurzmitteilung über **15**¹⁰⁾ erfuhren wir von L. F. Dahl, daß in seiner Arbeitsgruppe die Struktur von $[(\text{CO})_2\text{Co}-\text{PPh}_2]_3$ bestimmt worden ist. Ihr Schweratomgerüst ist dem von **15** sehr ähnlich, was ebenfalls mit sterischen Argumenten begründet wird.
⁵⁷⁾ Der mit **15** verwandte Cluster $[(\text{CO})_2\text{Co}-\text{P}(\text{CF}_3)_2]_3$ ⁵¹⁾, dem auf Grund seines einfachen IR-Spektrums ein ebenes Co_3P_3 -Gerüst zugeschrieben wird, wurde nicht eindeutig genug charakterisiert, um über seine Existenz Gewißheit zu haben.
⁵⁸⁾ S. Otsuka, Y. Tatsuno, M. Miki, T. Aoki, M. Matsumoto und K. Nakatsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 445.
⁵⁹⁾ Das Aussehen dieses Pseudoquartetts ist unabhängig von der verwendeten Magnetfeldstärke.
⁶⁰⁾ E. G. Finer, R. K. Harris, M. R. Bond, R. Keat und R. A. Shaw, *J. Mol. Spectroscopy* **33**, 72 (1970).
⁶¹⁾ Angesichts der geringen Wahrscheinlichkeit, daß mehr als ein ^{13}C -Atom im Molekül vorkommt, müßte es exakter AA'A''X heißen, und das beobachtete Spektrum wäre dann als Dublett von Triplets zu beschreiben. Zwischen den beiden Aussagen besteht nur ein geringer Unterschied, da das Erscheinungsbild solcher Spektren wenig von der Zahl der X-Atome abhängt. Die Aussagen zur Symmetrie des Moleküls sind in beiden Fällen gleich.
⁶²⁾ R. D. Adams und F. A. Cotton in L. M. Jackman und F. A. Cotton (Herausgeber), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, S. 489, Academic Press, New York 1975.
⁶³⁾ H. D. Kaesz, *Chem. Br.* **9**, 344 (1973).
⁶⁴⁾ R. B. King, *Organometallic Synthesis*, S. 167, Academic Press, New York 1965.
⁶⁵⁾ R. Job und J. Rovang, *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **6**, 367 (1976).
⁶⁶⁾ R. F. Heck und D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 750 (1960).
⁶⁷⁾ G. W. Parshall, *Inorg. Synth.* **11**, 157 (1965).
⁶⁸⁾ A. Trenkle und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
⁶⁹⁾ C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, S. 46, Aldrich Chemical Company 1970.
⁷⁰⁾ R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **3**, 711 (1964).
⁷¹⁾ R. G. Hayter, *Inorg. Chem.* **3**, 717 (1964).