

## Cluster-Konstruktion: Synthese von Vierkernclustern durch Aggregation

*Felix Richter, Harald Beurich, Manfred Müller, Nicole Gärtner  
und Heinrich Vahrenkamp\**

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 3. März 1983

An Dreikerncluster mit  $EM_3$ -Gerüst (1–3,  $EM_3 = SFeCo_2, SRuCo_2, PFeCo_2, CCo_3$ ) lassen sich durch CO-Substitution  $AsM'$ -Einheiten ( $M' = Cr, Mo, W$ ) anbinden. Die  $EM_3-AsM'$ -Zwischenstufen 7–10 spalten unter geeigneten Bedingungen CO ab, wobei Cluster 13–16 mit tetraedrischem  $M_3M'$ -Gerüst entstehen, welches  $\mu_3$ -E- und  $\mu_2$ - $AsMe_2$ -Liganden trägt. Es wurden die Kombinationen  $M_3M' = FeCo_2Mo, FeCo_2W, RuCo_2Mo, RuCo_2W, Co_3Mo$  und  $Co_3W$  verwirklicht. Ausgehend von Dreikernclustern 4, 5 mit den chiralen Gerüsten  $EM_3 = SFeCoMo, SFeCoW, SRuCoMo$  und  $SRuCoW$  entstehen auf die gleiche Weise über 11, 12 Vierkerncluster 17, 18 mit den Gerüsten  $M_3M' = FeCoMo_2, FeCoW_2, FeCoMoW, RuCoMo_2, RuCoW_2$  und  $RuCoMoW$ . Unter diesen sind die beiden ersten Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen. Von  $FeCo_2MoS(AsMe_2)Cp(CO)_8$  (13a),  $RuCo_2MoS(AsMe_2)Cp(CO)_8$  (14a) und  $FeCoMoWS(AsMe_2)Cp_2(CO)_7$  (17b) wurden die Kristallstrukturen bestimmt. Die Vierkerncluster zeigen eine Ligandenfluktuation, die durch dynamische  $^1H$ -NMR-Spektroskopie zu erfassen ist.

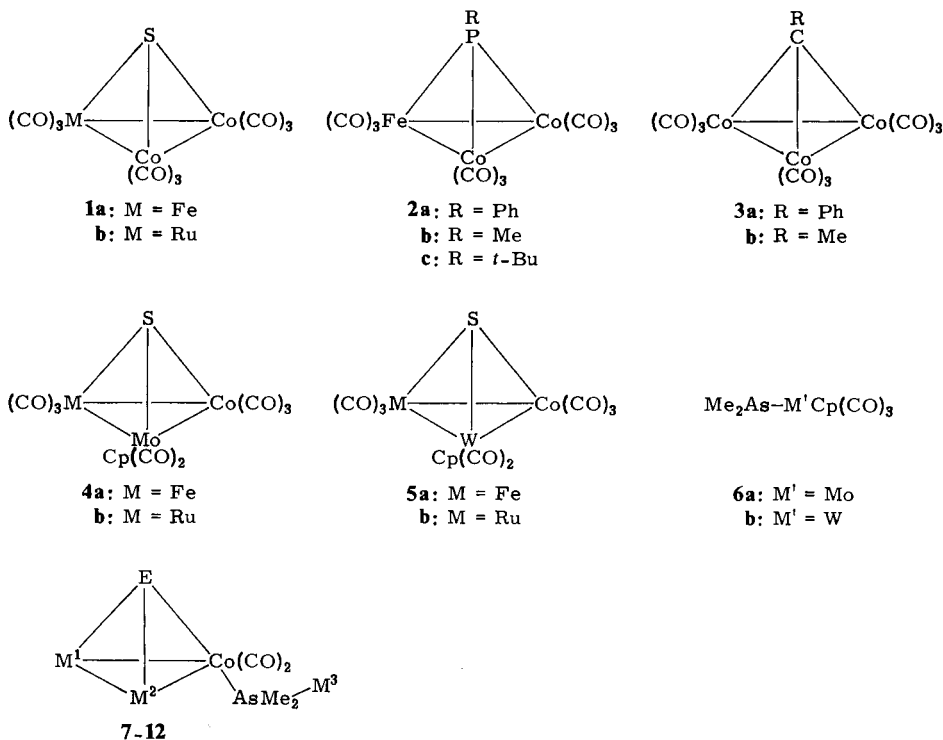
### Cluster Construction: Synthesis of Tetranuclear Clusters via Aggregation

Trinuclear clusters with  $EM_3$  frameworks (1–3,  $EM_3 = SFeCo_2, SRuCo_2, PFeCo_2, CCo_3$ ) can be connected via CO substitution with  $AsM'$  units ( $M' = Cr, Mo, W$ ). The  $EM_3-AsM'$  intermediates 7–10 eliminate CO under appropriate conditions to form clusters 13–16 with tetrahedral  $M_3M'$  frameworks which bear  $\mu_3$ -E and  $\mu_2$ - $AsMe_2$  ligands. The combinations  $M_3M' = FeCo_2Mo, FeCo_2W, RuCo_2Mo, RuCo_2W, Co_3Mo$ , and  $Co_3W$  were realized. Starting from trinuclear clusters 4, 5 with the chiral frameworks  $EM_3 = SFeCoMo, SFeCoW, SRuCoMo$ , and  $SRuCoW$  by the same procedure via 11, 12 tetranuclear clusters 17, 18 with the frameworks  $M_3M' = FeCoMo_2, FeCoW_2, FeCoMoW, RuCoMo_2, RuCoW_2$ , and  $RuCoMoW$  are obtained. Among these are the first two clusters with four different metal atoms. The crystal structures of  $FeCo_2MoS(AsMe_2)Cp(CO)_8$  (13a),  $RuCo_2MoS(AsMe_2)Cp(CO)_8$  (14a), and  $FeCoMoWS(AsMe_2)Cp_2(CO)_7$  (17b) were determined. The tetranuclear clusters show ligand fluxionality as shown by dynamic  $^1H$  NMR spectroscopy.

Während die Synthese neuer Organometall-Cluster bis vor kurzem vorwiegend zufallsbestimmt war, erreicht sie jetzt das Stadium systematischer Entwicklung. Dies ist zum einen der Auffindung dazu nutzbarer elementarer Cluster-Reaktionen zu verdanken<sup>1)</sup>, zum anderen der raschen Entwicklung der Heterometallcluster-Chemie<sup>2)</sup>. Die elementaren Cluster-Reaktionen Skelettatom-Vermehrung, Skelettatom-Verminderung und Metallaustausch erlauben es, ausgehend von einfach zugänglichen Clustern ande-

re, zumeist heterometallische Cluster in guten Ausbeuten zu gewinnen. Der Aufschwung der Cluster-Synthese hat seinerseits die Grundlage geschaffen für die erst in den Anfängen stehenden Studien zur Cluster-Reaktivität. Und dabei nehmen wiederum die Heterometall-Cluster wegen ihrer besseren spektroskopischen Identifizierbarkeit und wegen der Polarität ihrer Metall-Metall-Bindungen eine besondere Stellung ein.

Wir haben bisher im wesentlichen den Metallaustausch<sup>3)</sup> zur Synthese von Clustern aus Clustern untersucht. Dabei bleibt die Zahl der Metallatome im Komplex gleich. Bei



	E	M <sup>1</sup>	M <sup>2</sup>	M <sup>3</sup>		E	M <sup>1</sup>	M <sup>2</sup>	M <sup>3</sup>
<b>7a</b>	S	Fe(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	MoCp(CO) <sub>3</sub>	<b>10a</b>	PhC	Co(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	MoCp(CO) <sub>3</sub>
<b>b</b>	S	Fe(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>	<b>b</b>	PhC	Co(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>
<b>8a</b>	S	Ru(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	MoCp(CO) <sub>3</sub>	<b>c</b>	MeC	Co(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	MoCp(CO) <sub>3</sub>
<b>b</b>	S	Ru(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>	<b>d</b>	MeC	Co(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>
<b>9a</b>	PhP	Fe(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>	<b>11a</b>	S	Fe(CO) <sub>3</sub>	MoCp(CO) <sub>2</sub>	MoCp(CO) <sub>3</sub>
<b>b</b>	MeP	Fe(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>	<b>b</b>	S	Fe(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>2</sub>	MoCp(CO) <sub>3</sub>
<b>c</b>	<i>t</i> -BuP	Fe(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	MoCp(CO) <sub>3</sub>	<b>c</b>	S	Fe(CO) <sub>3</sub>	MoCp(CO) <sub>2</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>
<b>d</b>	<i>t</i> -BuP	Fe(CO) <sub>3</sub>	Co(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>	<b>d</b>	S	Fe(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>2</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>
					<b>12a</b>	S	Ru(CO) <sub>3</sub>	MoCp(CO) <sub>2</sub>	MoCp(CO) <sub>3</sub>
					<b>b</b>	S	Ru(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>2</sub>	MoCp(CO) <sub>3</sub>
					<b>c</b>	S	Ru(CO) <sub>3</sub>	MoCp(CO) <sub>2</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>
					<b>d</b>	S	Ru(CO) <sub>3</sub>	WCp(CO) <sub>2</sub>	WCp(CO) <sub>3</sub>

einem der verwendeten Verfahren, der Organometall-Dimethylarsenid-Methode, wird jedoch die neu einzuführende Organometall-Einheit zunächst über einen  $\text{AsR}_2$ -Brückenliganden extern mit dem umzuwandelnden Dreikerncluster verknüpft, also intermediär ein Vierkernkomplex erzeugt. Die Umwandlung eines solchen  $\text{M}_3 - \text{AsM}'$ -Komplexes in einen Vierkerncluster setzt die Knüpfung dreier neuer Metall-Metall-Bindungen, mithin die Eliminierung von drei Zweielektronen-Liganden voraus. Bei der alternativen Metallaustauschreaktion bleibt dagegen die Zahl der Metall-Metall- und Metall-Ligand-Bindungen konstant. Damit sollten Bedingungen, die Ligandenabspaltung begünstigen, auch die Entstehung von Vierkernclustern fördern. Über Versuche zu dieser Art von Cluster-Aggregation berichtet die vorliegende Arbeit. Teile davon wurden schon kurz mitgeteilt<sup>3-5)</sup>.

### Vierkernkomplex-Vorstufen

Als dreikernige Ausgangscluster wurden immer solche des  $\text{EM}_3$ -Typs mit einem  $\mu_3$ -verbrückenden Hauptgruppenelement-Liganden verwendet. Dies waren von den einfachen Vertretern die lange bekannten **1a**<sup>6)</sup> und **3**<sup>7)</sup> sowie die von uns entwickelten **1b**<sup>8)</sup> und **2**<sup>9)</sup>. Zusätzlich wurden die aus **1a** bzw. **b** durch Metallaustausch erhaltenen chiralen Cluster **4a** und **5a**<sup>10)</sup> bzw. **4b** und **5b**<sup>8)</sup> eingesetzt. Sie sind alle durch Umsetzung mit den von *Malisch*<sup>11)</sup> erschlossenen Organometall-dimethylarseniden **6** unter CO-Substitution in die Vierkernkomplexe **7–12** zu überführen. Von diesen haben wir die Verbindungen **7**<sup>10)</sup>, **8**<sup>8)</sup>, **9**<sup>3)</sup> und **10**<sup>12)</sup> schon beschrieben.

Die aus den chiralen Dreikernclustern **4** und **5** mit **6a** bzw. **b** entstehenden Vierkernkomplexe **11a–d** und **12a–d** bildeten sich unter vergleichbaren Bedingungen wie ihre

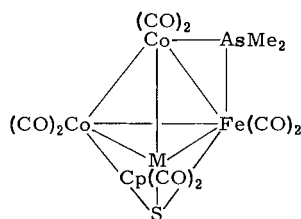
Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR (Benzol, int. TMS)- und IR-Daten (**11** in Benzol, **12** in  $\text{CCl}_4$ ) von **11** und **12**

	$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\delta(\text{M}^2\text{Cp})$	$\delta(\text{M}^3\text{Cp})$	$\nu(\text{CO})$			
<b>11a</b>	1.71, 173	4.80	4.70	2045 m 1947 m	2020 st 1930 Sch	1985 st 1872 ss,b	1960 Sch
<b>11b</b>	1.73, 1.77	4.77	4.73	2040 m 1945 m,b	2019 st	1982 st	1965 Sch
<b>11c</b>	1.76, 1.77	4.80	4.71	2043 m 1940 m	2018 st 1918 m	1983 st 1870 s,b	1965 Sch
<b>11d</b>	1.80, 1.83	4.77	4.75	2041 m 1945 m	2014 st 1922 m	1986 st 1870 s,b	1966 m
<b>12a</b>	1.81	4.78	4.83	2043 m 1986 s	2032 s 1961 m	2020 st 1937 m	1998 st
<b>12b</b>	1.83, 1.86	4.68	4.81	2044 m 1986 s	2034 m 1961 m	2015 st 1936 m	2000 st
<b>12c</b>	1.87, 1.90	4.76	4.83	2052 m 1990 s	2037 s 1969 s	2023 st 1952 m	2006 st 1931 m
<b>12d</b>	1.91, 1.94	4.66	4.82	2054 m 1968 s	2034 m 1950 m	2016 st 1926 m	2000 st

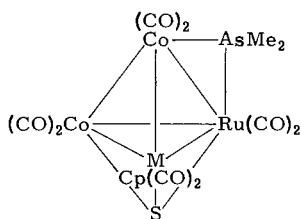
Analoga **7–10**. Umsetzung bei 50–55 °C lieferte alle acht Verbindungen in guter Ausbeute. Die Konstitution wurde auch für diese Komplexe auf Grund der Erfahrung festgelegt, daß Substitution zunächst am Cobaltatom erfolgt<sup>13)</sup>. Ihre Spektren (Tab. 1) liefern hierzu keine Information. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren sind die AsMe<sub>2</sub>-Signale zu meist aufgespalten, was der Asymmetrie der Moleküle entspricht, deren diastereotope Methylgruppen chemisch nicht äquivalent sind. Die IR-Spektren sind bandenreich, was ebenfalls wegen der mangelnden Symmetrie zu erwarten ist.

## Aggregation

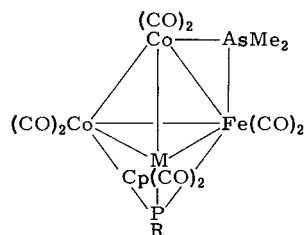
Alle 20 Vierkernkomplexe **7–12** ließen sich durch Thermolyse in siedendem Cyclohexan, Benzol oder Toluol zu Vierkernclustern aggregieren. Die Abspaltung der jeweils drei Äquivalente CO mußte ausgehend von **7**, **8**, **9a, b** und **10** durch Evakuieren der Gefäße begünstigt werden, weil sonst vorwiegend oder ausschließlich die Alternativreaktion, nämlich die Fragmentierung zu Dreikernclustern, eintrat. Bei **9c, d**, **11** und **12** genügte Erhitzen in siedendem Benzol unter Normaldruck. Die tiefbraunen bis schwarzen Vierkerncluster **13–18** fielen in mittleren bis guten Ausbeuten an. Sie enthalten zwei, drei oder vier verschiedene Metallatome und dazu jeweils den  $\mu_3$ -verbrückenden Liganden E und die  $\mu_2$ -verbrückende AsMe<sub>2</sub>-Gruppe. Die Konstitutionsformeln sind zur besseren Übersicht ohne verbrückende CO-Gruppen gezeichnet, die nach den Spektren und Strukturanalysen (s. u.) vorliegen. In zwei Fällen, nämlich bei der Darstellung von



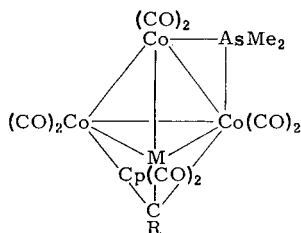
**13a:** M = Mo  
**b:** M = W



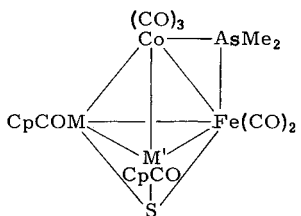
**14a:** M = Mo  
**b:** M = W



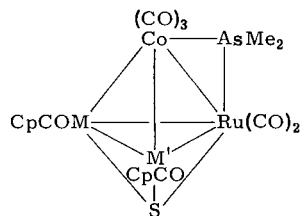
**15a:** R = Ph, M = W  
**b:** R = Me, M = W  
**c:** R = *t*-Bu, M = Mo  
**d:** R = *t*-Bu, M = W



**16a:** R = Ph, M = Mo  
**b:** R = Ph, M = W  
**c:** R = Me, M = Mo  
**d:** R = Me, M = W



**17a:** M = Mo, M' = Mo  
**b:** M = Mo, M' = W  
**c:** M = W, M' = W



**18a:** M = Mo, M' = Mo  
**b:** M = Mo, M' = W  
**c:** M = W, M' = W

**17b** aus **11b** oder **c** und bei der Darstellung von **18b** aus **12b** oder **c**, gibt es zwei verschiedene Synthesewege, die aber nach allen uns vorliegenden Informationen zum gleichen Produkt führen. Diese beiden Produkte **17b** und **18b** sind die ersten Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen.

Es liegt nahe, sich den Mechanismus dieser Umwandlungen als ein Hereinklappen der externen  $M^3$ -Einheit auf das  $M^1M^2Co$ -Dreieck vorzustellen, wo sie dann nach Eliminierung von drei CO-Liganden angebunden wird. Dies kann jedoch nach Aussage der Strukturbestimmungen (s. u.) und auch der Produktverteilungen nicht so sein. Aus den Strukturanalysen folgt, daß bei der Aggregation sowohl die  $\mu_2$ -verbrückende  $AsMe_2$ -Einheit als auch die  $\mu_3$ -verbrückende E-Einheit ihre Bindungspartner wechseln. Aus der massenspektroskopischen und Hochtemperatur-NMR-spektroskopischen Analyse von **17b** folgt, daß dieser FeCoMoW-Cluster zu je etwa 5% mit den FeCoMo<sub>2</sub>- bzw. FeCoW<sub>2</sub>-Clustern **17a** und **c** verunreinigt ist, was analytisch, IR-spektroskopisch und kristallographisch nicht festzustellen ist. Weiter erbrachte ein Kreuzungsexperiment, nämlich die gemeinsame Thermolyse von **7a** und **8b**, nicht nur die „reinen“ Aggregationsprodukte **13a** und **14b**, sondern auch mit etwa einem Fünftel von deren Menge die Kreuzprodukte **13b** und **14a**. Und schließlich führte der Versuch einer asymmetrischen Synthese, nämlich der Umwandlung von optisch reinem (+)-(SS)-**4a**<sup>14)</sup> über **11c** in optisch aktives **17b**, zu völliger Racemisierung. Aus all diesen Befunden muß geschlossen werden, daß die Aggregationen über achirale Zwischenstufen verlaufen, daß dabei mehrfach Metall-Brückenligand-Bindungen gebrochen werden und daß der Prozeß nicht ausschließlich intramolekular verläuft. Die beste Erklärung dafür ist, daß die Zwischenstufen **7** – **12** bei der Thermolyse fragmentieren. In welcher Weise dies geschieht und ob die Fragmente völlig frei voneinander werden, läßt sich bis jetzt nicht sagen.

Die Identität der Vierkerncluster **13** – **18** wurde exemplarisch durch FD-Massenspektren von **13a**, **16d**, **17a** und **b** belegt. Bei dem FeCoMoW-Cluster **17b** kam dazu eine Vollanalyse. Die Einheitlichkeit der Substanzen ging bei **13** – **16** aus den einfachen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren hervor. Nur **13a** scheint dem NMR-Spektrum zufolge aus zwei Isomeren zu bestehen, die IR-spektroskopisch nicht zu unterscheiden sind, und deren Mengenverhältnis (5:1) sich zwischen 0 und 70°C (in [D<sub>8</sub>]Toluol) nicht ändert. Die Bis(cyclopentadienyl)metall-Komplexe **17** und **18** zeigen um Raumtemperatur recht breite <sup>1</sup>H-NMR-Signale (s. u.), die daher zur Reinheitskontrolle ungeeignet sind. Erst die Hochtemperatur-NMR-Aufnahme und das FD-Massenspektrum brachten die erwähnte Uneinheitlichkeit von **17b** an den Tag, die auch durch die Vollanalyse nicht erfaßt wird. Die Konstitution der Vierkerncluster **13a**, **14a** und **17b** wurde durch Kristallstrukturanalyse (s. u.) bewiesen. Für die Cluster **17** und **18** erlaubte dazu die dynamische NMR-Spektroskopie (s. u.) Konstitutionsaussagen.

Die Verwandtschaft aller Cluster **13** – **18** ist aus ihren NMR- und IR-Daten (Tab. 2) ersichtlich. Insbesondere die IR-Spektren zeigen durchweg ein sehr ähnliches Erscheinungsbild, was nicht nur für die Cluster **13** – **15** mit homologem Schweratomgerüst, sondern auch für die anders zusammengesetzten Cluster **16** – **18** gilt. Niedrig liegende  $\nu(CO)$ -Banden deuten jeweils das Vorliegen mehrerer verbrückender CO-Liganden an. In den NMR-Spektren fällt bei **13** – **16** die Nichtäquivalenz der beiden  $As-CH_3$ -

Gruppen auf, die mit der Stellung des verbrückenden Arsenliganden in Einklang ist. Bei **17** und **18** sind dagegen die leicht verbreiterten  $\text{AsMe}_2$ -Signale nicht aufgespalten, während für die  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden zwei sehr breite Signale auftauchen. Ersteres ist aus den angegebenen Konstitutionsformeln für **17b** und **18b** nicht abzuleiten, letzteres nicht für **17a,c** und **18a,c**. Erklärungen fanden sich jedoch durch die detaillierte Strukturanalyse und dynamische NMR-Spektroskopie (s. u.). In keinem Fall hätte die spektroskopische Information ausgereicht, die Konstitutionen der Vierkerncluster festzulegen.

Tab. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (bei  $35^\circ\text{C}$ , in  $\text{C}_6\text{H}_6$  bzw.  $\text{C}_6\text{D}_6$ , int. TMS, ppm, Hz) und IR-Spektren (in  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) der Vierkerncluster **13–18**

	$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta/J$ (R)	$\nu(\text{CO})$			
<u>13a</u> <sup>a)</sup>	1.48 1.64	4.70		2050 m 1958 m	2015 st 1864 s	2010 sst 1839 s	1992 sst 1782 s
<u>13b</u>	1.47 1.65	4.73		2048 m 1953 m	2011 st 1860 s	2009 sst 1825 s	1987 sst 1775 s
<u>14a</u>	1.46 1.66	4.71		2053 st 1966 m	2022 sst 1864 m	2004 sst 1831 s	1777 s
<u>14b</u>	1.41 1.63	4.70		2051 st 1962 m	2019 sst 1860 m	1999 sst 1826 s	1767 s
<u>15a</u>	1.51 1.83	4.63	7.62 <sup>b)</sup>	2036 m 1942 m	1998 sst 1867 m	1976 st 1837 s	1767 s
<u>15b</u>	1.50 1.75	4.59	2.35/13.0	2052 s 1941 s	2036 s 1867 s	1996 sst 1835 s	1977 m 1769 s
<u>15c</u>	1.58 1.81	4.87	1.56/17.8	2035 st 1938 m	2000 st 1868 m	1996 sst 1831 s	1976 st 1769 m
<u>15d</u>	1.52 1.78	4.87	1.57/18.0	2033 m 1937 m	1998 sst 1867 m	1994 sst 1838 s	1974 st 1758 m
<u>16a</u>	1.31 1.61	4.79	7.32 M	2047 st 1982 s	2018 sst 1879 m	2003 sst 1845 s	1993 st 1782 m
<u>16b</u>	1.28 1.59	4.82	7.04 M	2046 st 1982 s	2018 sst 1877 m	2004 st 1842 s	1991 st 1771 m
<u>16c</u>	1.27 1.58	4.86	3.54	2041 st 1982 s	2011 sst 1885 m	2000 sst 1848 s	1995 st 1782 st
<u>16d</u>	1.22 1.56	4.84	3.41	2040 st 1979 s	2012 sst 1884 m	2001 sst 1845 s	1993 st 1770 st
<u>17a</u>	1.80	4.37 <sup>c)</sup> 4.90 <sup>c)</sup>		2008 m 1893 s	1994 sst 1816 m	1952 m 1783 Sch	1779 m
<u>17b</u>	1.74	4.36 <sup>c)</sup> 4.86 <sup>c)</sup>		2008 m 1888s	1987 sst 1812 m	1946 m 1779 m	1770 m
<u>17c</u>	1.72	4.36 <sup>c)</sup> 4.83 <sup>c)</sup>		2004 m 1886 s	1985 sst 1807 m	1944 m 1769 m	
<u>18a</u> <sup>d)</sup>	1.78	4.47 <sup>c)</sup> 4.80 <sup>c)</sup>		2055 s 1866 m	2022 st 1810 m	1999 sst 1771 m	1961 st
<u>18b</u> <sup>d)</sup>	1.73	4.46 <sup>c)</sup> 4.85 <sup>c)</sup>		2053 s 1866 m	2014 st 1809 m	1996 sst 1768 m	1959 st
<u>18c</u> <sup>d)</sup>	1.70	4.56 <sup>c)</sup>		2055 s 1871 m	2012 st 1802 m	1994 sst 1763 m	1958 st

<sup>a)</sup> Das Isomere geringerer Häufigkeit hat  $\delta(\text{AsMe}_2) = 1.36, 1.40$  und  $\delta(\text{Cp}) = 4.73$ . – <sup>b)</sup> Multi-  
plett in  $\text{CCl}_4$ . – <sup>c)</sup> Sehr breite Signale. – <sup>d)</sup> IR-Spektrum in  $\text{CCl}_4$ .

## Kristallstrukturanalysen

Die Strukturbestimmung von **13a** diente zur Sicherung der Konstitution der Verbindungsklasse **13** – **18**. Die dabei verbleibende Unsicherheit bezüglich der Lagen der kristallographisch ununterscheidbaren Atome Eisen und Cobalt veranlaßte die Strukturbestimmung des homologen Komplexes **14a**. Mit der Strukturbestimmung von **17b** schließlich sollte der erste Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen endgültig abgesichert werden. Die kristallographischen Details finden sich im exp. Teil. Die Abb. 1 – 3 zeigen die Strukturen der Cluster. Tab. 3 faßt die wichtigsten molekularen Parameter zusammen.

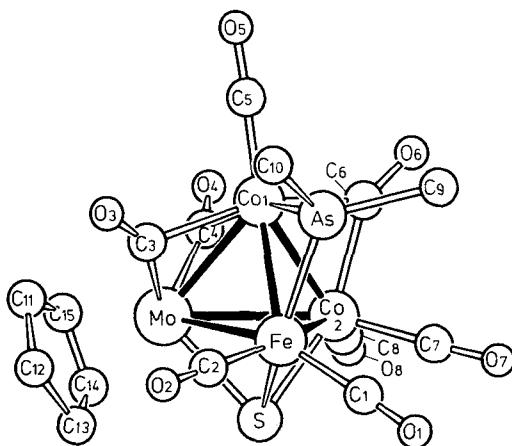


Abb. 1. Molekülstruktur von **13a**

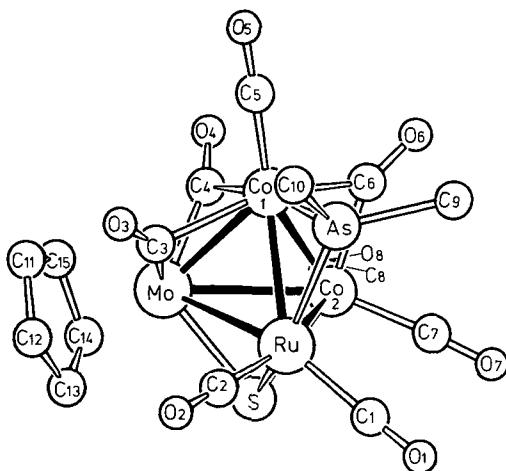


Abb. 2. Molekülstruktur von **14a**

Die in den Formelbildern 13–18 wiedergegebenen Schweratomgerüste aller hier beschriebenen Vierkerncluster beruhen auf der Annahme, daß die bei 13a, 14a und 17b gefundenen Konstitutionen analog auch in den anderen Fällen vorliegen. Die wichtigste Beobachtung ist hierbei, daß die Brückenliganden  $\mu_2$ -AsMe<sub>2</sub> und  $\mu_3$ -E (S, PR, CR) in den Ausgangskomplexen 7–12 einerseits und den Produkten 13–18 andererseits jeweils verschiedene Metallatome verknüpfen, was die Ursache der erwähnten mechanistischen Problematik ist. Die Aussage, daß auch die Carbonylliganden in allen Clustern 13–18 in vergleichbarer Weise wie in 13a, 14a und 17b angeordnet sind, erscheint uns als zu spekulativ.

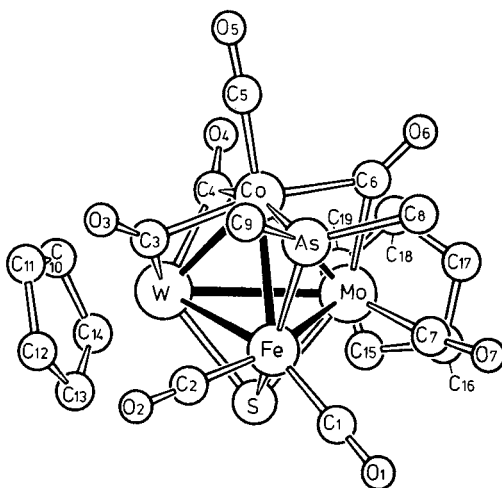


Abb. 3. Molekülstruktur von 17b

Grundkörper der drei Vierkerncluster 13a, 14a und 17b ist erwartungsgemäß ein verzerrtes Tetraeder, das durch je einen  $\mu_3$ - und  $\mu_2$ -Brückenliganden ergänzt wird. Alle drei Cluster sind chiral, was bei 17b schon durch die Unterschiedlichkeit der vier Metallatome, bei 13a und 14a dagegen durch die verschiedene Koordination der beiden Cobaltatome bedingt ist. Die strukturelle Verwandtschaft der Homologen 13a und 14a ist sehr groß. Doch auch 17b ist beiden sehr ähnlich. Es läßt sich aus 13a entstanden denken, indem man das Atom Co2 mit dem Liganden C8–O8 entfernt und stattdessen eine WC<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Einheit einsetzt, während alle anderen Metall- und Ligandenatome in ihrer Position verbleiben.

Die Metall-Metall- und Metall-Brückenligand-Abstände der drei Cluster liegen sowohl in ihrer absoluten Größe als auch in ihrer Schwankungsbreite im üblichen Rahmen<sup>2)</sup>. So sind bei vergleichbaren Bindungen diejenigen des Rutheniums um etwa 10 pm länger als die des Eisens, und die des Molybdäns oder Wolframs um 15–20 pm länger als die des Eisens oder Cobalts. Die Schwankung vergleichbarer Metall-Metall-Bindungslängen läßt sich auf verschiedene Arten der Verbrückung zurückführen. So sind die Bindungen Co1–Mo (13a und 14a) bzw. Co–W (17b) doppelt CO-verbrückt und daher deutlich kürzer als die benachbarten Bindungen Fe–Mo bzw. Fe–W oder Co2–Mo bzw. Mo–W. Auffällig ist auch der nivellierende Einfluß des  $\mu_2$ -AsMe<sub>2</sub>-



Liganden, der den Ru – Co1-Abstand in **14a** kaum länger werden läßt als die entsprechenden Fe – Co-Abstände in **13a** und **17b**.

Das Molybdän- und Wolframatom in **17b**, die durch die Ligandenfluktuation (s.u.) in Lösung im Durchschnitt eine gleiche Koordination erhalten, sind im festen Zustand in verschiedener Umgebung. Dies zeigt sich am deutlichsten in den um 18 pm verschiedenen langen Co – Mo- bzw. Co – W-Abständen, die wieder auf die unterschiedliche CO-Verbrückung ansprechen. Eine Besonderheit bei der Strukturbestimmung von **17b** weist aber darauf hin, daß auch im festen Zustand noch Information über die Ligandenfluktuation vorhanden ist: Bei der Verfeinerung des in Abb. 3 wiedergegebenen Strukturmodells wurde ein *R*-Wert von 0.087 erreicht, bei unbefriedigenden Temperaturfaktoren für Mo und W. Bei alternativer Besetzung der beiden Schwermetall-Posi-

Tab. 3. Wichtigste Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **13a**, **14a** und **17b**

	<u>13a</u>		<u>14a</u>		<u>17b</u>
Fe-Co1	260.8(2)	Ru-Co1	265.7(2)	Fe-Co	260.3(4)
Fe-Co2	255.8(3)	Ru-Co2	266.3(2)	Fe-Mo	281.8(3)
Fe-Mo	282.1(3)	Ru-Mo	291.5(2)	Fe-W	285.1(4)
Co1-Co2	249.9(3)	Co1-Co2	250.2(2)	Co-W	257.0(3)
Co1-Mo	257.1(2)	Co1-Mo	259.0(2)	Co-Mo	275.1(3)
Co2-Mo	280.5(2)	Co2-Mo	279.5(2)	Mo-W	303.6(2)
Fe-As	228.5(3)	Ru-As	239.7(2)	Fe-As	227.8(4)
Co1-As	225.7(3)	Co1-As	227.2(2)	Co-As	226.7(4)
Fe-S	217.5(5)	Ru-S	230.7(4)	Fe-S	218.5(7)
Co2-S	219.5(4)	Co2-S	220.5(3)	Mo-S	236.8(5)
Mo-S	233.6(4)	Mo-S	233.6(3)	W-S	234.9(7)
Co1-Fe-Mo	56.37(7)	Co1-Ru-Mo	55.16(4)	Co-Fe-W	56.00(10)
Co2-Fe-Mo	62.64(7)	Co2-Ru-Mo	59.95(4)	Mo-Fe-W	64.75(7)
Co1-Fe-Co2	57.85(8)	Co1-Ru-Co2	56.10(6)	Co-Fe-Mo	60.84(9)
Fe-Co1-Co2	67.15(7)	Ru-Co1-Co2	66.57(6)	Fe-Co-Mo	63.45(10)
Fe-Co1-Mo	65.99(7)	Ru-Co1-Mo	67.47(5)	Fe-Co-W	66.89(10)
Co2-Co1-Mo	60.07(8)	Co2-Co1-Mo	62.07(6)	Mo-Co-W	69.48(8)
Fe-Co2-Co1	62.08(9)	Ru-Co2-Co1	61.84(6)	Fe-Mo-Co	55.71(9)
Fe-Co2-Mo	63.27(7)	Ru-Co2-Mo	64.50(5)	Fe-Mo-W	58.15(8)
Co1-Co2-Mo	57.65(6)	Co1-Co2-Mo	58.23(5)	Co-Mo-W	52.45(7)
Fe-Mo-Co1	57.64(7)	Ru-Mo-Co1	57.37(4)	Fe-W-Co	57.11(9)
Fe-Mo-Co2	54.09(7)	Ru-Mo-Co2	55.56(5)	Fe-W-Mo	57.10(7)
Co1-Mo-Co2	55.20(7)	Co1-Mo-Co2	55.21(5)	Co-W-Mo	58.07(8)
Fe-As-Co1	70.10(9)	Ru-As-Co1	69.33(6)	Fe-As-Co	69.9(1)
Fe-S-Co2	71.7(1)	Ru-S-Co2	72.3(1)	Fe-S-Mo	76.4(2)
Fe-S-Mo	77.3(1)	Ru-S-Mo	77.8(1)	Fe-S-W	77.9(2)
Co2-S-Mo	76.4(1)	Co2-S-Mo	75.9(1)	Mo-S-W	80.1(2)

tionen mit Mo und W resultierte ein *R*-Wert von 0.065, wenn 30% der für W angegebenen Lage mit Mo besetzt waren und umgekehrt. Dies scheint auch der Gleichgewichtsverteilung der beiden möglichen starren Strukturen in Lösung bei tiefer Temperatur zu entsprechen (s. u.).

Die Verteilung der Liganden in den drei Clustern scheint wieder den Gesetzen optimaler Raumerfüllung zu folgen. Der  $\mu_3$ -S-Ligand ist praktisch unbeweglich. Die  $\mu_2$ -AsMe<sub>2</sub>-Gruppe hat einen Freiheitsgrad: sie kann hin- und herschaukeln. Die Cyclopentadienylliganden können in Torsionsbewegungen mit den CO-Gruppen des gleichen Metalls die Plätze tauschen, und die CO-Liganden können auch zwischen den Metallatomen wandern. Die optimale Verteilung sieht in allen drei Fällen so aus, daß die AsMe<sub>2</sub>-Gruppe nicht symmetrisch über einer Kante des Tetraeders steht, sondern leicht seitlich ausgeschwenkt ist. Die beiden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden in **17b** sind ebenfalls in verschiedener Orientierung bezüglich des Tetraedergerüsts. Und die CO-Gruppen verteilen sich sehr unsymmetrisch, wie schon bei der Diskussion der Metall-Metall-Bindungslängen erwähnt. Es liegen in allen drei Clustern drei CO-Brücken vor, von denen die beiden über der doppelt verbrückten Metall-Metall-Bindung (C3 – O3 und C4 – O4) als semi-verbrückend angesehen werden müssen: mit Mo – C – O- bzw. W – C – O-Valenzwinkeln von 148 – 160° haben sie für das Mo- bzw. W-Atom mehr terminalen und für das Co-Atom mehr vicinalen Charakter. In bezug auf die Elektronenzählung in den Clustern sind wegen der nicht eindeutig zuzuordnenden CO-Gruppen Willkürlichkeiten unvermeidlich, je nach Wahl läßt sich aber durch Annahme verschiedener Donator-Akzeptor-Metall-Metall-Bindungen für alle Metallatome eine 18-Elektronen-Konfiguration formulieren. Bei den Formelbildern und für die Nomenklatur der Cluster **13** – **18** wurde bewußt auf die Angabe verbrückender CO-Liganden verzichtet, da eine genauere Formulierung nicht zweifelsfrei möglich, unseres Erachtens aus den erwähnten Gründen aber auch nicht sinnvoll ist.

## Dynamische <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie

Die sehr breiten Cyclopentadienyl-NMR-Resonanzen der Cluster **17** und **18** gaben Anlaß zu der Vermutung, daß hier Fluktuationen in der Ligandensphäre vorlägen, die auch die Orientierung der C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Einheiten erfassen. Zudem war es nicht vorherzusagen, wurde aber durch die Kristallstrukturanalyse von **17b** verständlich gemacht, daß die beiden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden an den gleichen Metallatomen in **17a,c** und **18a,c** sich in verschiedener chemischer Umgebung befinden. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Messungen bei verschiedenen Temperaturen an **17a** und **b** in [D<sub>8</sub>]Toluol klärten die Situation. Sie geben indirekt auch Aufschluß über die Fluktuation der CO-Liganden, die in der Regel nur <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch zu erfassen ist<sup>15,16</sup>.

Die Situation bei **17a** (Abb. 4) ist relativ einfach. Das bei –20°C erhaltene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum entspricht der Situation im festen Zustand, vgl. **17b**, Abb. 3. Sowohl die beiden C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Liganden als auch die beiden CH<sub>3</sub>-Substituenten sind in deutlich verschiedener chemischer Umgebung. Beim Erwärmen verbreitern sich die C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Resonanzen stark, und die CH<sub>3</sub>-Resonanzen laufen zusammen. Bei etwa 50°C ist der Koaleszenzbereich, und oberhalb von 80°C liegt nur noch ein scharfes C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>- und CH<sub>3</sub>-Signal vor. Das bedeutet, daß bei hohen Temperaturen schnelle Umklappvorgänge ab-

laufen, etwa derart, daß das starre Molekül **17a** in sein Spiegelbild übergeht. Für das NMR-Experiment scheint der Komplex dann eine Spiegelebene zu besitzen, in der die Atome Fe, As und Co liegen und die die Mo–Mo-Bindung halbiert.

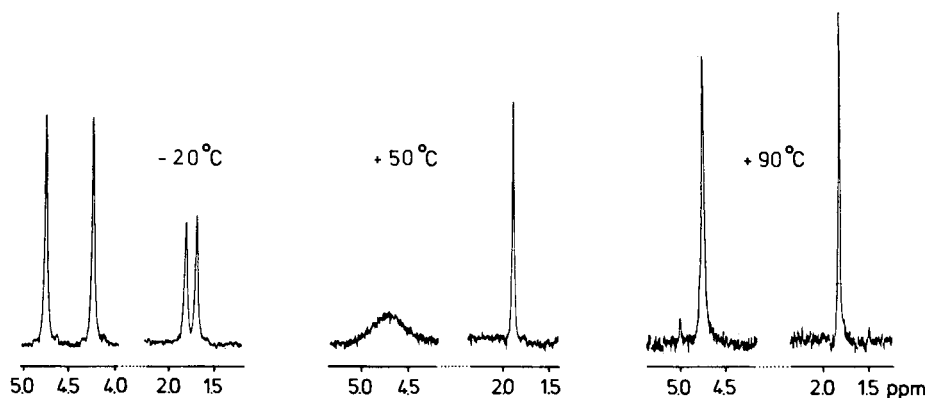


Abb. 4. Dynamische  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **17a**

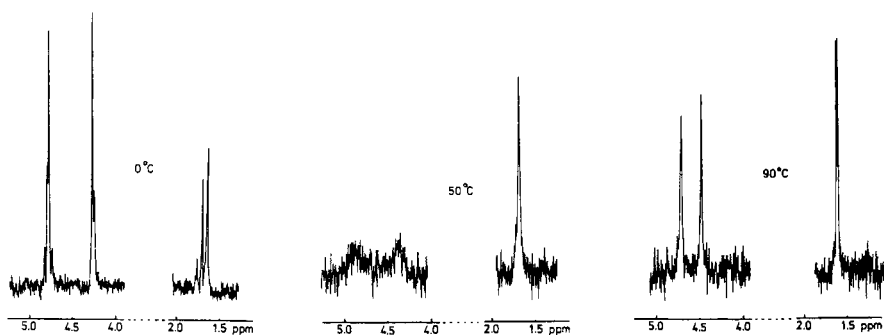


Abb. 5. Dynamische  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **17b**

Komplizierter sind die Verhältnisse bei **17b** (Abb. 5). Hier sind durch die Unterschiedlichkeit der Schwermetallatome Mo und W die beiden  $\text{C}_5\text{H}_5$ - bzw.  $\text{CH}_3$ -Gruppen grundsätzlich nicht äquivalent, so daß sie auch bei hoher Temperatur zu zwei Signalen Anlaß geben. Diese Signale zeigen als Schultern die Verunreinigung durch **17a** und **c**, die massenspektroskopisch erkannt wurde. Bei Normaltemperatur macht die Signalbreite Aussagen auch bezüglich der Verunreinigung unmöglich. Bei tiefer Temperatur ( $<0^\circ\text{C}$ ) tritt das abgebildete komplexe Signalmuster auf, das wir wie folgt interpretieren: Mit je 5% der Gesamtmenge zeigen sich die Verunreinigungen **17a** und **c** (kleine Schultern am linken  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signal und Erhöhung des rechten  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Signals; Schulter am linken kleinen  $\text{CH}_3$ -Signal und ein Teil der Erhöhung des rechten  $\text{CH}_3$ -Signals). Die Hauptmenge besteht aus zwei Isomeren von **17b**. Etwa 70% davon haben die in Abb. 3 wiedergegebene Ligandenanordnung (große  $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{CH}_3$ -Signale), etwa 30% haben die Ligandenanordnung, die entsteht, wenn man in Abb. 3 das Molybdän- und Wolf-

ramatom vertauscht (mittelhohe Signale neben den großen  $C_5H_5$ -Signalen; linkes kleines  $CH_3$ -Signal und Verbreiterung und Erhöhung des rechten  $CH_3$ -Signals). Diese Interpretation ist konsistent mit den Beobachtungen bei der Strukturbestimmung von **17b** (s.o.). Das Vorliegen von zwei Isomeren von **17b**, die miteinander im Gleichgewicht stehen, führt zurück zu der Frage, ob die zwei Synthesewege zu **17b** (aus **11b** bzw. **c**) verschiedene Produkte ergeben. Das NMR-Experiment gibt Anlaß zur Verneinung dieser Frage, da bereits bei Raumtemperatur die Umwandlung der Isomeren zu schnell ist.

Mit der Bewegung der  $C_5H_5$ - und  $CH_3$ -Einheiten der Cluster **17** wird NMR-spektroskopisch auch die Bewegung von Carbonylliganden erfaßt. Dies soll Abb. 6 verdeutlichen, in der in zwei verschiedenen Darstellungen Bild und Spiegelbild der starren Cluster unter Benutzung der Atomanordnung von **17b** wiedergegeben sind. Bei der Bild-Spiegelbild-Umwandlung, die z. B. für **17a** die  $C_5H_5$ - und  $CH_3$ -Gruppen jeweils äquivalent macht, führen diese Gruppen nur relativ kleine Bewegungen aus. Wesentlich größere Bewegungen und Änderungen der Zuordnung erfahren die Carbonylliganden, von denen die fünf dem Betrachter zugewandten durch Numerierung kenntlich gemacht sind. Die Bewegung der CH-haltigen Liganden ist nicht ohne gleichzeitige Bewegung der CO-Liganden möglich. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß bei höherer Temperatur alle Carbonylgruppen sich konzentriert um den ganzen Cluster bewegen. Für die hier  $^1H$ -NMR-spektroskopisch erfaßte Fluktuation läßt sich aus den Meßwerten ( $\nu_R = 90$  MHz,  $\delta\nu(Cp) = 27.9$  Hz,  $T_c = 323 \pm 10$  K) näherungsweise<sup>17)</sup> eine freie Aktivierungsenthalpie von  $68 \pm 2$  kJ/mol berechnen, die im Rahmen der bei Ligandenfluktuation auf Clustern beobachteten Werte<sup>15,16)</sup> liegt.

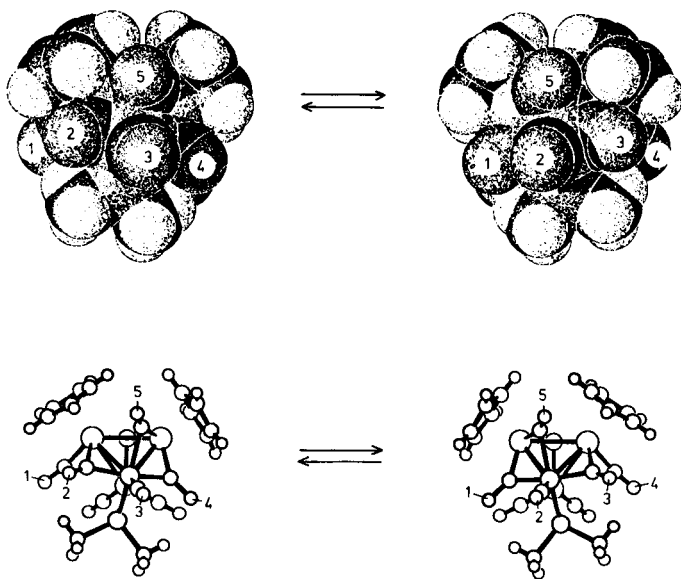


Abb. 6. Kalotten- und Kugel-Stab-Modelle zur Veranschaulichung der Ligandenfluktuation der Cluster **17**

Mit den hier beschriebenen Clustern ist erstmals ein Weg zu Vierkernclustern mit drei und vier verschiedenen Metallatomen erschlossen worden. Die Vielzahl denkbarer dreikerniger Ausgangscluster läßt weitere analoge Synthesen als möglich erscheinen. Nach der strukturchemischen Charakterisierung gilt es nun, die Reaktivität der Verbindungen zu erproben und ihre Chiralität auszunutzen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für Massenspektren, der Fa. Heraeus für eine Spende von  $\text{RuCl}_3$ , Frau D. Wolters für ihre Mitwirkung bei den präparativen Arbeiten und Herrn A. Hasenhindl vom hiesigen Institut für Makromolekulare Chemie für die variable-Temperatur-NMR-Spektroskopie.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben<sup>18)</sup>. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180 °C i. Hochvak. getrocknet. Zur dynamischen NMR-Spektroskopie wurde ein Bruker WH 90-Gerät benutzt. Alle Ausgangsmaterialien und die bekannten Vierkernkomplex-Vorstufen wurden nach den genannten Literaturstellen dargestellt. Die von uns noch nicht publizierten Vierkernkomplexe **8a** und **b**<sup>8)</sup> mußten zur Umwandlung in Vierkerncluster nicht rein isoliert werden. Die Cluster **15c** und **d** haben wir schon beschrieben<sup>3)</sup>. Die Benennung aller neuen Komplexe und ihre Charakterisierung sind in Tab. 4 und 5 zusammengefaßt.

Tab. 4. Benennung der neuen Komplexe

<b>11a</b>	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl){dicarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl-( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdän]cobalt}- $\mu_3$ -sulfido-(tricarbonyleisen)molybdän-(Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo)
<b>11b</b>	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl){dicarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl-( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdän]cobalt}- $\mu_3$ -sulfido-(tricarbonyleisen)wolfram-(Co-Fe, Co-W, Fe-W)
<b>11c</b>	Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl){ <i>cyclo</i> -dicarbonyl[dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)-molybdän]- $\mu_3$ -sulfido-(tricarbonyleisen)cobalt}- $\mu$ -(dimethylarsenido)-wolfram-(Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo)
<b>11d</b>	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl){dicarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl-( $\eta$ -cyclopentadienyl)wolfram]cobalt}- $\mu_3$ -sulfido-(tricarbonyleisen)wolfram-(Co-Fe, Co-W, Fe-W)
<b>12a</b>	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl){dicarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl-( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdän]cobalt}- $\mu_3$ -sulfido-(tricarbonylruthenium)molybdän-(Co-Ru, Co-Mo, Ru-Mo)
<b>12b</b>	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl){dicarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl-( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdän]cobalt}- $\mu_3$ -sulfido-(tricarbonylruthenium)wolfram-(Co-Ru, Co-W, Ru-W)
<b>12c</b>	Tricarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl){ <i>cyclo</i> -dicarbonyl[dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)-molybdän]- $\mu_3$ -sulfido-(tricarbonylruthenium)cobalt}- $\mu$ -(dimethylarsenido)-wolfram-(Co-Ru, Co-Mo, Ru-Mo)
<b>12d</b>	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl){dicarbonyl- $\mu$ -(dimethylarsenido)-[tricarbonyl-( $\eta$ -cyclopentadienyl)wolfram]cobalt}- $\mu_3$ -sulfido-(tricarbonylruthenium)wolfram-(Co-Ru, Co-W, Ru-W)
<b>13a</b>	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(dicarbonyleisen)[ $\mu_{\text{Co}^2, \text{Fe}}$ -(dimethylarsenido)-bis(dicarbonylcobalt)]- $\mu_{3(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mo})}$ -sulfido-molybdän(Co-Co, 2Co-Fe, 2Co-Mo, Fe-Mo)

Tab. 4 (Fortsetzung)

13b	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(dicarbonyleisen)[ $\mu_{Co^2, Fe^-}$ (dimethylarsenido)-bis(dicarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Fe, Co^I, W)}$ -sulfido-wolfram( $Co-Co, 2Co-Fe, 2Co-W, Fe-W$ )
14a	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(dicarbonylruthenium)[ $\mu_{Co^2, Ru^-}$ (dimethylarsenido)-bis(dicarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Ru, Co^I, Mo)}$ -sulfido-molybdän( $Co-Co, 2Co-Ru, 2Co-Mo, Ru-Mo$ )
14b	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(dicarbonylruthenium)[ $\mu_{Co^2, Ru^-}$ (dimethylarsenido)-bis(dicarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Ru, Co^I, W)}$ -sulfido-wolfram( $Co-Co, 2Co-Ru, 2Co-W, Ru-W$ )
15a	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(dicarbonyleisen)[ $\mu_{Co^2, Fe^-}$ (dimethylarsenido)-bis(dicarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Fe, Co^I, W)}$ -(phenylphosphiniden)-wolfram( $Co-Co, 2Co-Fe, 2Co-W, Fe-W$ )
15b	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)(dicarbonyleisen)[ $\mu_{Co^2, Fe^-}$ (dimethylarsenido)-bis(dicarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Fe, Co^I, W)}$ -(methylphosphiniden)-wolfram( $Co-Co, 2Co-Fe, 2Co-W, Fe-W$ )
16a	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)[ $\mu_{Co^2, Co^3}$ (dimethylarsenido)-tris(dicarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Co^I, Co^2, Mo)}$ -(phenylmethylidin)-molybdän( $3Co-Co, 3Co-Mo$ )
16b	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)[ $\mu_{Co^2, Co^3}$ (dimethylarsenido)-tris(dicarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Co^I, Co^2, W)}$ -(phenylmethylidin)-wolfram( $3Co-Co, 3Co-W$ )
16c	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)[ $\mu_{Co^2, Co^3}$ (dimethylarsenido)-tris(dicarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Co^I, Co^2, Mo)}$ -(methylmethylidin)-molybdän( $3Co-Co, 3Co-Mo$ )
16d	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)[ $\mu_{Co^2, Co^3}$ (dimethylarsenido)-tris(dicarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Co^I, Co^2, W)}$ -(methylmethylidin)-wolfram( $3Co-Co, 3Co-W$ )
17a	<i>tetrahedro</i> -(Dicarbonyleisen)[ $\mu_{Co, Fe^-}$ (dimethylarsenido)-(tricarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Fe, Mo, Mo^-)}$ -sulfido-bis[carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdän]( $Co-Fe, 2Co-Mo, 2Fe-Mo, Mo-Mo$ )
17b	<i>tetrahedro</i> -Carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)[carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdän](dicarbonyleisen)[ $\mu_{Co, Fe^-}$ (dimethylarsenido)-(tricarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Fe, Mo, W)}$ -sulfido-wolfram( $Co-Fe, Co-Mo, Co-W, Fe-Mo, Fe-W, Mo-W$ )
17c	<i>tetrahedro</i> -(Dicarbonyleisen)[ $\mu_{Co, Fe^-}$ (dimethylarsenido)-(tricarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Fe, W, W^-)}$ -sulfido-bis[carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)wolfram]( $Co-Fe, 2Co-W, 2Fe-W, W-W$ )
18a	<i>tetrahedro</i> -(Dicarbonylruthenium)[ $\mu_{Co, Ru^-}$ (dimethylarsenido)-(tricarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Ru, Mo, Mo^-)}$ -sulfido-bis[carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdän]( $2Co-Mo, Co-Ru, Mo-Mo, 2Ru-Mo$ )
18b	<i>tetrahedro</i> -Carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)[carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)molybdän](dicarbonylruthenium)[ $\mu_{Co, Ru^-}$ (dimethylarsenido)-(tricarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Ru, Mo, W)}$ -sulfido-wolfram( $Co-Ru, Co-Mo, Co-W, Mo-Ru, Mo-W, Ru-W$ )
18c	<i>tetrahedro</i> -(Dicarbonylruthenium)[ $\mu_{Co, Ru^-}$ (dimethylarsenido)-(tricarbonylcobalt)]- $\mu_{3(Ru, W, W^-)}$ -sulfido-bis[carbonyl( $\eta$ -cyclopentadienyl)wolfram]( $Co-Ru, 2Co-W, 2Ru-W, W-W$ )

11a: 0.14 g (0.26 mmol) 4a und 0.09 g (0.26 mmol) 6a wurden in 20 ml Benzol 15 h auf 55°C erwärmt. Anschließend wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und durch Extraktion mit 20 ml Cyclohexan von unumgesetzten Ausgangsverbindungen befreit. Nach Chromatographie über eine 1.5 × 20-cm-Säule mit Benzol wurde die erste braune Fraktion abgenommen, i. Vak. vom Lösungsmittel befreit und in möglichst wenig Toluol gelöst. Anschließend wurde bis zur beginnenden Fällung *n*-Hexan zugegeben und auf -30°C gekühlt. Das auf diese Weise erhaltene Pulver wurde mit wenig *n*-Hexan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.14 g (63%).

11b: Wie 11a aus 0.18 g (0.29 mmol) 5a und 0.10 g (0.29 mmol) 6a. Ausb. 0.15 g (55%).

**11c:** Wie **11a** aus 0.12 g (0.23 mmol) **4a** und 0.10 g (0.23 mmol) **6b**. Ausb. 0.10 g (47%).

**11d:** Wie **11a** aus 0.14 g (0.23 mmol) **5a** und 0.10 g (0.23 mmol) **6b**. Ausb. 0.11 g (47%).

**12a:** 0.20 g (0.35 mmol) **4b** und 0.12 g (0.35 mmol) **6a** wurden in 20 ml Cyclohexan 2 d auf 50°C erwärmt. Nach Einengen i. Vak. zur Trockne wurde der Rückstand in Benzol/Hexan (1:1) aufgenommen und über eine 1.5 × 60-cm-Säule mit Benzol/Hexan im Verhältnis 1:1 (1. Fraktion) bzw. 2:1 (2. Fraktion) chromatographiert.

1. Fraktion (rot): **4b** (wenig).

2. Fraktion (rotbraun): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus Benzol/Hexan (1:4) ergaben 0.25 g (80%) **12a**.

**12b:** Wie **12a** aus 0.14 g (0.21 mmol) **5b** und 0.075 g (0.21 mmol) **6a**. Ausb. 0.09 g (43%).

**12c:** Wie **12a** aus 0.24 g (0.42 mmol) **4b** und 0.20 g (0.45 mmol) **6b**. Ausb. 0.30 g (73%).

**12d:** Wie **12a** aus 0.14 g (0.21 mmol) **5b** und 0.10 g (0.23 mmol) **6b**. Ausb. 0.12 g (53%).

**13a:** Die Lösung von 0.67 g (0.86 mmol) **7a** in 80 ml Cyclohexan wurde auf 80°C erhitzt. Es wurde vorsichtig evakuiert, bis die Lösung kräftig siedete, und 15 h weiter unter gelegentlichem Evakuieren auf 80°C (Ölbadtemp.) erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 2 × 60-cm-Säule mit Benzol/Hexan (1:1) chromatographiert. Die erste braune Fraktion wurde i. Vak. bis auf 20 ml eingengt. Zu der verbliebenen Lösung wurden etwa 50 ml *n*-Hexan in Portionen von 5 ml gegeben, wobei bereits die Bildung großer Kristalle zu beobachten war. Die Fällung wurde durch Abkühlen auf -30°C vervollständigt. Es fielen 0.46 g (77%) **13a** aus.

**13b:** Wie **13a** aus 1.14 g (1.31 mmol) **7b**. Ausb. 0.63 g (61%).

**14a:** 0.39 g (0.77 mmol) **1b** und 0.27 g (0.77 mmol) **6a** in 40 ml Hexan wandelten sich bei Raumtemp. in 20 h in nicht ganz reines **8a** um (IR-Kontrolle). Anschließend wurde, wie bei **13a** beschrieben, 15 h i. Vak. erhitzt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Benzol/Hexan (1:1) über eine 2 × 60-cm-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (braun): **1b** (wenig).

2. Fraktion (gelb) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (wenig).

3. Fraktion (braun): Nach Einengen der Lösung i. Vak. bis zur beginnenden Kristallbildung wurden langsam 10 ml *n*-Hexan zugegeben. Anschließend wurde auf -30°C gekühlt, wobei 0.11 g (19%) **14a** ausfielen.

**14b:** Wie **14a** aus 0.13 g (0.26 mmol) **1b** und 0.11 g (0.25 mmol) **6b**. Ausb. 0.10 g (48%).

**15a:** 0.20 g (0.21 mmol) **9a** in 80 ml Toluol wurden unter gelegentlichem Evakuieren des Gefäßes 12 h auf 80°C (Ölbadtemp.) erwärmt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Benzol/Hexan (1:2) über eine 2.5 × 60-cm-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (violett): **9a** (wenig).

2. Fraktion (grün): unbekannte Substanz (wenig).

3. Fraktion (braun): PhPF<sub>6</sub>CoWCp(CO)<sub>8</sub><sup>3</sup>, 80 mg (55%).

4. Fraktion (schwarz, eluiert mit Benzol): nach Einengen i. Vak. zur Trockne und Umkristallisation aus Benzol/Hexan bei -30°C verblieben 20 mg (11%) **15a**.

**15b:** Wie **15a** aus 0.11 g (0.15 mmol) **9b**. Die dritte Fraktion der Chromatographie ergab 20 mg (21%) MePF<sub>6</sub>CoWCp(CO)<sub>8</sub><sup>3</sup>, die vierte 50 mg (42%) **15b**.

**16a:** 0.24 g (0.28 mmol) **10a** in 40 ml Cyclohexan wurden unter gelegentlichem Evakuieren des Gefäßes 4 d auf 80°C (Ölbadtemp.) erwärmt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und über eine 2 × 60-cm-Kieselgel-Säule mit Benzol/Hexan (1:2, 1. und 2. Fraktion) bzw. Benzol/Hexan (1:1, 3. Fraktion) chromatographiert.

1. Fraktion (violett): PhCCo<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub>, wenig.

2. Fraktion (grün): PhCCo<sub>2</sub>MoCp(CO)<sub>8</sub><sup>12</sup>, etwa 10 mg.

3. Fraktion (braun): nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus Hexan bei -30°C verblieben 50 mg (23%) **16a**.

Tab. 5. Charakterisierung der neuen Komplexe

	Farbe	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse			X
				C	H		
<u>11a</u>	schwarz	>200 Zers.	$C_{22}H_{16}AsCoFeMo_2O_{10}S$ (854.0)	Ber. 30.94 Gef. 31.43	1.89 1.84	S	3.75 3.61
<u>11b</u>	schwarz	>200 Zers.	$C_{22}H_{16}AsCoFeMo_2O_{10}SW$ (941.9)	Ber. 28.05 Gef. 28.31	1.71 1.66	S	3.40 3.18
<u>11c</u>	schwarz	>200 Zers.	$C_{22}H_{16}AsCoFeMo_2O_{10}SW$ (941.9)	Ber. 28.05 Gef. 28.15	1.71 1.67	S	3.40 3.36
<u>11d</u>	schwarz	>200 Zers.	$C_{22}H_{16}AsCoFeO_{10}SW_2$ (1029.8)	Ber. 25.66 Gef. 26.25	1.57 1.58	S	3.11 3.15
<u>12a</u>	rotbraun	152	$C_{22}H_{16}AsCoMo_2O_{10}RuS$ (899.2)	Ber. 29.39 Gef. 29.49	1.79 1.42	Co	6.55 6.98
<u>12b</u>	rotbraun	157	$C_{22}H_{16}AsCoMo_2O_{10}RuSW$ (987.1)	Ber. 26.77 Gef. 27.31	1.63 1.21	Co	5.97 5.33
<u>12c</u>	rotbraun	163	$C_{22}H_{16}AsCoMo_2O_{10}RuSW$ (987.1)	Ber. 26.77 Gef. 27.07	1.63 1.41	Co	5.97 5.09
<u>12d</u>	schwarz	145	$C_{22}H_{16}AsCoO_{10}RuSW_2$ (1075.0)	Ber. 24.58 Gef. 24.37	1.50 0.96	Co	5.48 6.07
<u>13a</u>	schwarz	155	$C_{15}H_{11}AsCo_2FeMo_2O_8S$ (695.9)	Ber. 25.89 Gef. 26.17	1.59 1.47	S	4.61 4.38
<u>13b</u>	schwarz	168	$C_{15}H_{11}AsCo_2FeO_8SW$ (783.4)	Ber. 22.99 Gef. 23.11	1.41 1.25	S	4.09 3.91
<u>14a</u>	schwarz	163	$C_{15}H_{11}AsCo_2MoO_8RuS$ (741.1)	Ber. 24.31 Gef. 24.45	1.50 1.40	S	4.33 4.29
<u>14b</u>	schwarz	176	$C_{15}H_{11}AsCo_2O_8RuSW$ (829.0)	Ber. 21.73 Gef. 22.00	1.34 1.24	S	3.87 3.98
<u>15a</u>	schwarz	189	$C_{21}H_{16}AsCo_2FeO_8PW$ (859.8)	Ber. 29.34 Gef. 29.35	1.88 1.66	Co	13.71 13.42
<u>15b</u>	schwarz	185	$C_{16}H_{14}AsCo_2FeO_8PW$ (797.7)	Ber. 24.09 Gef. 24.33	1.77 1.52	Co	14.78 15.09
<u>16a</u>	dunkelbraun	163	$C_{22}H_{16}AsCo_3MoO_8$ (756.0)	Ber. 34.95 Gef. 34.94	2.13 1.84	Co	23.38 23.69
<u>16b</u>	dunkelbraun	175	$C_{22}H_{16}AsCo_3O_8W$ (845.6)	Ber. 31.22 Gef. 31.32	1.91 1.60	Co	20.92 20.57
<u>16c</u>	dunkelbraun	Ø	$C_{17}H_{14}AsCo_3MoO_8$ (693.9)	Ber. 29.42 Gef. 30.12	2.03 2.41	Co	25.48 24.73
<u>16d</u>	dunkelbraun	148	$C_{17}H_{14}AsCo_3O_8W$ (781.9)	Ber. 26.12 Gef. 26.25	1.80 1.69	Co	22.61 23.15
<u>17a</u>	braun	134	$C_{19}H_{16}AsCoFeMo_2O_7S$ (770.0)	Ber. 29.64 Gef. 30.12	1.88 1.88	S	4.16 3.82
<u>17b</u>	braun	136	$C_{19}H_{16}AsCoFeMo_2O_7SW$ (857.9)	Ber. 26.60 Gef. 26.65	1.88 1.66	As	8.73 <sup>a)</sup> 8.92
<u>17c</u>	braun	145	$C_{19}H_{16}AsCoFeO_7SW_2$ (945.8)	Ber. 24.13 Gef. 24.75	1.71 1.71	S	3.39 3.65
<u>18a</u>	schwarz	195 Zers.	$C_{19}H_{16}AsCoMo_2O_7RuS$ (815.2)	Ber. 27.99 Gef. 28.29	1.97 1.81	Co	7.22 8.01
<u>18b</u>	schwarzbraun	215 Zers.	$C_{19}H_{16}AsCoMo_2O_7RuSW$ (903.1)	Ber. 25.27 Gef. 25.54	1.78 1.55	Co	6.52 6.93
<u>18c</u>	schwarzbraun	220 Zers.	$C_{18}H_{16}AsCoO_7RuSW_2$ (991.0)	Ber. 23.03 Gef. 23.50	1.62 1.45	Co	5.95 5.73

<sup>a)</sup> Dazu Ber. Co 6.87 Fe 6.51 Mo 11.18 O 13.05 S 3.74 W 21.43  
Gef. Co 7.10 Fe 6.45 Mo 11.05 O 13.22 S 3.92 W 21.40



**16b:** Aus 0.49 g (0.52 mmol) **10b** wie für **16a** beschrieben durch Erhitzen in 40 ml Toluol für 2 d auf 100°C (Ölbadtemp.). Die Chromatographie ergab nacheinander  $\text{PhCCO}_3(\text{CO})_9$ ,  $\text{PhCCO}_2\text{WCp}(\text{CO})_8^{12}$  und 90 mg (20%) **16b**.

**16c:** Aus 0.82 g (1.05 mmol) **10c** wie für **16a** beschrieben durch Erhitzen in 70 ml Toluol für 2 d auf 100°C. Die Chromatographie ergab  $\text{MeCCO}_3(\text{CO})_9$ ,  $\text{MeCCO}_2\text{MoCp}(\text{CO})_8^{12}$  und 140 mg (19%) **16c**.

**16d:** Aus 0.25 g (0.29 mmol) **10d** wie für **16a** beschrieben durch Erhitzen in 40 ml Toluol für 2 d auf 100°C. Die Chromatographie ergab  $\text{MeCCO}_3(\text{CO})_9$ ,  $\text{MeCCO}_2\text{WCp}(\text{CO})_8^{12}$  und 50 mg (22%) **16d**.

**17a:** Die Lösung von 0.95 g (1.11 mmol) **11a** in 50 ml Benzol wurde 30 h unter Rückfluß gekocht, dann i. Vak. auf 10 ml eingengt und mit Benzol über eine  $1.5 \times 70\text{-cm}$ -Säule chromatographiert. Die erste, braune Fraktion wurde auf 5 ml eingengt, langsam mit etwa 10 ml Hexan versetzt und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei 0.40 g (47%) **17a** ausfielen.

**17b:** Wie **17a** aus 0.29 g (0.31 mmol) **11b**; Ausb. 0.12 g (45%). Das gleiche Produkt wurde auf die gleiche Weise aus 0.97 g (1.03 mmol) **11c** erhalten; Ausb. 0.32 g (36%).

**17c:** Wie **17a** aus 0.35 g (0.34 mmol) **11d**. Ausb. 0.11 g (34%).

**18a:** Die Lösung von 0.15 g (0.17 mmol) **12a** in 20 ml Benzol wurde 18 h unter Rückfluß gekocht. Nach Einengen i. Vak. zur Trockne wurde mit Benzol/Hexan (2:1) über eine  $1.5 \times 70\text{-cm}$ -Säule chromatographiert.

1. Fraktion (rot): **1b**, wenig.

2. Fraktion (rotbraun): **12a**, wenig.

3. Fraktion (braun): nach Einengen i. Vak. zur Trockne ergab Umkristallisation aus Benzol/Hexan (1:4) 50 mg (36%) **18a**.

**18b:** Wie **18a** aus 0.08 g (0.08 mmol) **12b**; Ausb. 20 mg (26%). Das gleiche Produkt wurde auf die gleiche Weise aus 0.36 g (0.36 mmol) **12c** gewonnen; Ausb. 110 mg (33%).

**18c:** Wie **18a** aus 0.11 g (0.10 mmol) **12d**. Ausb. 30 mg (30%).

Tab. 6. Atomparameter von **13a**

Atom	X	Y	Z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Mo	0.3302(1)	0.2465(1)	0.0105(1)	2.81(5)	3.07(5)	2.01(4)	-0.82(4)	0.04(4)	-0.06(4)
Co1	0.1904(2)	0.2004(1)	-0.2543(2)	3.09(9)	2.63(9)	1.69(7)	-1.10(7)	0.42(6)	-0.78(6)
Co2	0.1223(3)	0.3775(1)	-0.2289(2)	4.38(10)	2.63(8)	1.61(7)	-1.62(8)	-0.08(7)	0.29(6)
Fe	0.0006(2)	0.2836(1)	-0.0695(2)	2.93(8)	2.26(8)	1.64(7)	-1.03(7)	0.09(6)	0.04(6)
As	-0.0567(2)	0.1919(1)	-0.2750(2)	4.00(7)	3.75(7)	1.94(6)	-2.20(6)	0.00(5)	-0.23(5)
S	0.1241(4)	0.3847(2)	0.0258(4)	3.3(2)	2.4(1)	1.7(1)	-0.6(1)	-0.2(1)	-0.3(1)
C1	-0.192(2)	0.363(1)	-0.091(2)	2.7(7)	4.7(8)	3.8(7)	-0.9(6)	0.1(6)	0.1(6)
O1	-0.316(2)	0.414(1)	-0.102(2)	4.4(7)	6.4(8)	7.1(8)	-0.2(6)	0.8(6)	-0.1(6)
C2	-0.011(2)	0.214(1)	0.095(2)	4.8(8)	3.2(7)	2.4(6)	-1.6(6)	0.9(6)	-0.2(5)
O2	-0.018(2)	0.169(1)	0.198(1)	6.8(7)	6.7(7)	3.9(6)	-2.8(6)	1.2(5)	1.6(5)
C3	0.265(2)	0.126(1)	-0.029(2)	4.0(8)	2.8(7)	3.7(7)	-0.9(6)	0.2(6)	0.0(5)
O3	0.268(2)	0.049(1)	-0.007(1)	7.2(8)	3.2(5)	4.3(6)	-1.8(5)	0.4(5)	0.3(4)
C4	0.410(2)	0.247(2)	-0.190(2)	3.0(7)	7.5(11)	3.7(8)	-1.3(7)	1.4(6)	0.3(7)
O4	0.494(2)	0.247(1)	-0.273(2)	5.2(7)	10.3(10)	4.3(6)	-3.6(7)	2.0(5)	-0.7(6)
C5	0.252(2)	0.108(1)	-0.374(2)	6.2(10)	3.8(8)	3.0(7)	-1.1(7)	0.9(7)	-0.8(6)
O5	0.298(2)	0.046(1)	-0.453(2)	11.8(12)	5.4(8)	5.5(8)	-1.1(8)	2.7(8)	-2.8(6)
C6	0.127(2)	0.305(1)	-0.420(2)	5.0(9)	4.6(6)	2.9(7)	-2.4(7)	0.7(6)	-0.6(6)
O6	0.107(2)	0.313(1)	-0.556(1)	11.1(10)	5.6(7)	1.9(4)	-4.4(7)	1.1(5)	-0.3(4)
C7	-0.068(2)	0.454(1)	-0.315(2)	5.5(9)	2.6(6)	2.4(6)	-0.5(6)	-0.8(6)	0.3(5)
O7	-0.189(2)	0.502(1)	-0.373(1)	7.4(8)	4.1(6)	3.2(5)	-0.4(6)	-1.0(5)	0.6(4)
C8	0.239(3)	0.456(2)	-0.256(2)	8.2(12)	6.1(10)	2.4(7)	-4.4(10)	-0.6(7)	0.5(7)
O8	0.309(2)	0.505(1)	-0.270(2)	12.6(13)	10.5(11)	5.5(8)	-9.5(11)	-1.0(8)	2.0(7)
C9	-0.219(2)	0.247(2)	-0.465(2)	4.3(8)	7.1(11)	2.6(7)	-1.7(8)	-0.9(6)	-0.2(7)
C10	-0.087(3)	0.069(2)	-0.239(3)	10(2)	6(1)	7(1)	-6(1)	1(1)	-1(1)
C11	0.557(3)	0.148(2)	0.165(3)	7(1)	7(1)	4(1)	4(1)	-3(1)	-2(1)
C12	0.451(3)	0.181(2)	0.266(2)	6(1)	8(1)	4(1)	-3(1)	-3(1)	4(1)
C13	0.432(3)	0.282(2)	0.266(2)	6(1)	9(2)	3(1)	1(1)	-4(1)	-2(1)
C14	0.527(4)	0.300(3)	0.169(3)	8(2)	16(3)	4(1)	-9(2)	-2(1)	2(1)
C15	0.588(3)	0.220(5)	0.108(3)	4(1)	28(6)	3(1)	-2(2)	-1(1)	2(2)

**Kreuzungsexperiment:** Es wurden je eine Lösung von 0.22 mmol **7a** aus **1a** und **6a** und von 0.22 mmol **8b** aus **1b** und **6b** in je 30 ml Cyclohexan hergestellt. Die Lösungen wurden vereinigt und unter gelegentlichem Evakuieren des Gefäßes 15 h auf 80 °C (Ölbadtemp.) erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit Benzol/Hexan (1:1) über eine 1.5 × 70-cm-Säule chromatographiert, wobei die Fraktionen IR- und NMR-spektroskopisch identifiziert wurden.

1. Fraktion (hellbraun): wenig **1a** und Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>.
2. Fraktion (braun, 0.14 g): **13a**, daneben sehr wenig **13b**, **14a** und **14b**.
3. Fraktion (braun, 0.05 g): **13a**, **13b**, **14a** und **14b** etwa im Verhältnis 1:1:1:4.
4. Fraktion (braun, 0.10 g): **13b**, **14a** und **14b** etwa im Verhältnis 1:1:5, daneben sehr wenig **13a**.

**Versuch zur asymmetrischen Synthese:** 27 mg (0.05 mmol) optisch reines (+)-(SS)-**4a**<sup>14)</sup> und 22 mg (0.05 mmol) **6b** in 5 ml Benzol wurden, wie oben beschrieben, in **11c** übergeführt. Anschließend wurde unter gelegentlichem Evakuieren des Gefäßes 5 h auf 80 °C (Ölbadtemp.) erwärmt. Gleichzeitig mit der Entstehung von **17b** (IR-Kontrolle) ging die optische Aktivität der Lösung verloren. In einem Parallelexperiment wurde sichergestellt, daß (+)-(SS)-**4a** unter diesen Bedingungen nicht racemisiert.

#### Kristallstrukturanalysen \*)

Die drei Reflexdatensätze wurden mit einem Nonius CAD 4-Diffraktometer erhalten und absorptionskorrigiert. Die Strukturen wurden mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und ohne Einschluß der Wasserstoffatome bei Einheitswichtung verfeinert.

Tab. 7. Atomparameter von **14a**

Atom	X	Y	Z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Ru	0,21886(6)	0,3442(1)	0,20277(5)	2,87(4)	2,43(4)	2,75(4)	-0,35(3)	1,33(4)	-0,26(4)
Mo	0,29705(7)	0,3584(1)	0,37842(6)	2,95(4)	2,18(4)	2,55(4)	-0,06(4)	1,00(4)	0,04(4)
Co1	0,2868(1)	0,6076(2)	0,2914(1)	2,27(6)	1,62(6)	2,67(6)	-0,24(5)	0,91(5)	-0,08(5)
Co2	0,1238(1)	0,5052(2)	0,2695(1)	1,95(6)	2,72(7)	3,21(7)	0,21(5)	1,17(5)	0,03(6)
As	0,27000(8)	0,5863(2)	0,16333(7)	2,43(5)	2,81(5)	2,75(5)	-0,45(4)	1,03(4)	0,30(4)
S	0,1516(2)	0,2449(4)	0,2827(2)	2,9(1)	2,5(1)	2,8(1)	-0,8(1)	1,3(1)	-0,1(1)
C1	0,1218(9)	0,285(2)	0,0985(8)	3,6(6)	5,2(7)	2,7(5)	-1,1(5)	1,5(5)	-0,7(5)
C2	0,0674(8)	0,254(2)	0,0366(6)	5,6(6)	10,1(9)	3,5(5)	-2,7(6)	1,1(4)	-1,0(5)
C3	0,3033(11)	0,196(2)	0,1916(9)	5,6(7)	3,8(7)	4,8(7)	0,1(6)	3,4(6)	-1,2(5)
O2	0,3571(9)	0,107(2)	0,1878(7)	8,9(7)	7,4(7)	5,8(6)	4,5(7)	4,2(6)	0,5(5)
C4	0,3890(9)	0,412(2)	0,3328(8)	3,3(5)	3,0(5)	3,9(6)	0,2(4)	2,1(5)	0,2(5)
O3	0,4650(6)	0,406(1)	0,3317(6)	2,8(4)	4,9(5)	5,9(5)	-0,2(5)	1,9(5)	0,4(6)
C4	0,2831(9)	0,584(2)	0,4077(9)	2,8(5)	3,8(6)	4,9(7)	-0,2(5)	1,9(5)	0,4(6)
O4	0,2836(7)	0,693(1)	0,4495(6)	5,5(5)	3,6(4)	4,6(5)	0,0(4)	2,2(4)	-1,3(4)
C5	0,3671(10)	0,766(2)	0,3141(8)	4,4(7)	3,7(6)	3,6(6)	-1,4(5)	1,3(5)	-0,1(5)
O5	0,4229(9)	0,868(1)	0,3299(7)	7,0(6)	4,3(5)	7,2(7)	-2,8(5)	2,0(5)	0,1(5)
C6	0,1655(9)	0,721(2)	0,2584(9)	3,3(6)	3,1(6)	5,8(8)	1,3(5)	1,7(6)	0,7(6)
O6	0,1363(8)	0,850(1)	0,2450(9)	5,9(6)	3,5(5)	13,9(11)	2,0(5)	5,2(7)	1,4(6)
C7	0,0180(9)	0,515(2)	0,1728(9)	2,9(5)	4,7(7)	4,8(7)	1,2(5)	1,8(5)	0,6(6)
O7	-0,0493(8)	0,512(2)	0,1143(7)	4,0(5)	9,0(8)	4,2(5)	1,9(5)	0,1(4)	-0,4(5)
C8	0,0721(9)	0,544(2)	0,3393(9)	2,6(5)	5,4(8)	4,6(7)	0,0(5)	1,4(5)	-0,8(6)
O8	0,0410(8)	0,562(2)	0,3829(7)	5,7(6)	11,7(10)	6,0(6)	1,4(6)	4,0(5)	-1,3(7)
C9	0,180(1)	0,732(2)	0,0785(9)	5,4(8)	6,9(10)	4,6(7)	0,6(7)	1,3(6)	3,8(7)
C10	0,388(1)	0,604(2)	0,1486(9)	4,1(6)	6,6(9)	5,6(8)	-1,9(6)	3,4(6)	-0,8(7)
C11	0,436(1)	0,293(2)	0,494(1)	6,4(10)	5,2(9)	4,1(8)	0,3(8)	-0,4(7)	1,6(7)
C12	0,406(1)	0,157(2)	0,449(1)	7,8(11)	5,7(10)	5,2(9)	4,1(9)	2,1(8)	3,5(8)
C13	0,314(1)	0,109(2)	0,443(1)	7,9(11)	4,5(9)	4,0(7)	-1,5(8)	0,3(7)	2,1(7)
C14	0,288(1)	0,226(3)	0,485(1)	7,3(10)	7,3(11)	3,8(8)	0,9(9)	2,6(7)	2,9(8)
C15	0,365(2)	0,333(2)	0,517(1)	12,6(16)	5,1(9)	2,5(6)	0,5(11)	2,8(8)	0,3(6)

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung von **14a** und **17b** können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50370, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Alle kristallographischen Daten von **13a** sind bei der American Chemical Society hinterlegt; zur Anforderung siehe Lit.<sup>5)</sup>

**13a:** Ein Kristall der Größe  $0.45 \times 0.42 \times 0.15$  mm wurde aus *n*-Hexan/ $\text{CHCl}_3$  (5:1) erhalten, Raumgruppe  $P\bar{1}$  ( $Z = 2$ ,  $a = 908.5(3)$ ,  $b = 1464.2(5)$ ,  $c = 862.0(4)$  pm,  $\alpha = 90.47(3)$ ,  $\beta = 101.45(3)$ ,  $\gamma = 72.70(3)^\circ$ ,  $V = 1.071$  nm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 2.16$ ,  $d_{\text{gef.}} = 2.12$  g cm<sup>-3</sup>). 3015 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ .  $R = 0.069$ . Restelektronendichten zwischen  $+1.9$  und  $-2.5 \times 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$ . Atomparameter siehe Tab. 6.

**14a:** Ein Kristall der Größe  $0.43 \times 0.34 \times 0.22$  mm wurde aus Benzol/*n*-Hexan (1:2) erhalten. Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ ,  $a = 1537.5(4)$ ,  $b = 833.8(1)$ ,  $c = 1850.4(4)$  pm,  $\beta = 116.84(2)^\circ$ ,  $V = 2.116$  nm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 2.33$ ,  $d_{\text{gef.}} = 2.32$  g cm<sup>-3</sup>). 2808 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ .  $R = 0.044$ . Restelektronendichten zwischen  $+1.0$  und  $-1.2 \times 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$ . Atomparameter siehe Tab. 7.

**17b:** Ein Kristall der Größe  $0.50 \times 0.33 \times 0.28$  mm wurde aus Benzol/*n*-Hexan (1:2) erhalten. Hierbei kristallisiert die Substanz mit einem mol  $\text{C}_6\text{H}_6$  pro Formeleinheit. Das Benzol wird i. Vak. leicht und bei der kristallographischen Messung langsam abgegeben. Raumgruppe  $P2_1/c$  ( $Z = 4$ ,  $a = 1442.2(5)$ ,  $b = 1287.4(4)$ ,  $c = 1587.2(4)$  pm,  $\beta = 109.57(2)^\circ$ ,  $V = 2.777$  nm<sup>3</sup>,  $d_{\text{ber.}} = 2.24$ ,  $d_{\text{gef.}} = 2.19$  g cm<sup>-3</sup>). 2815 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ .  $R = 0.065$  bei Besetzung der Position Mo mit 70% Mo und 30% W und der Position W mit 70% W und 30% Mo. Restelektronendichten zwischen  $+3.5$  und  $-2.3 \times 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$ . Atomparameter siehe Tab. 8.

Tab. 8. Atomparameter von 17b

Atom	X	Y	Z	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
W/Mo <sup>a)</sup>	0.2399(1)	0.0298(1)	0.2261(1)	2.46(5)	2.17(6)	2.67(5)	0.04(5)	0.71(4)	0.55(5)
Mo/W <sup>b)</sup>	0.2017(2)	0.0170(3)	0.4026(2)	2.8(1)	2.5(2)	2.7(1)	0.0(1)	1.0(1)	-0.4(1)
Co	0.2783(2)	-0.1349(2)	0.3232(2)	1.6(1)	1.2(1)	2.3(1)	0.1(1)	0.5(1)	0.0(1)
Fe	0.0905(2)	-0.0986(3)	0.2519(2)	2.1(1)	2.2(1)	3.1(1)	-0.1(1)	0.5(1)	-0.1(1)
As	0.1589(2)	-0.2571(2)	0.2979(2)	2.7(1)	1.6(1)	3.3(1)	-0.0(1)	0.8(1)	0.1(1)
S	0.0974(4)	0.0708(5)	0.2596(4)	2.1(2)	1.5(2)	3.6(3)	0.3(2)	0.7(2)	0.6(2)
C1	-0.026(2)	-0.120(2)	0.260(2)	3(1)	2(1)	7(2)	1(1)	2(1)	-1(1)
O1	-0.102(1)	-0.136(2)	0.265(2)	4(1)	4(1)	10(2)	0(1)	2(1)	-1(1)
C2	0.045(2)	-0.128(2)	0.135(2)	3(1)	3(1)	6(2)	1(1)	1(1)	0(1)
O2	0.016(1)	-0.148(2)	0.062(1)	5(1)	9(2)	3(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C3	0.249(2)	-0.113(2)	0.195(2)	1(1)	4(1)	6(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
O3	0.253(1)	-0.179(2)	0.136(1)	4(1)	5(1)	4(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C4	0.358(2)	0.017(2)	0.335(1)	4(1)	6(2)	2(1)	2(1)	1(1)	1(1)
O4	0.438(1)	0.034(2)	0.385(1)	2(1)	6(1)	6(1)	-1(1)	0(1)	-2(1)
C5	0.380(2)	-0.217(3)	0.343(2)	4(1)	7(2)	4(1)	2(1)	2(1)	2(1)
O5	0.450(1)	-0.262(2)	0.357(1)	5(1)	5(1)	7(1)	3(1)	2(1)	2(1)
C6	0.287(2)	-0.125(2)	0.449(1)	4(1)	2(1)	2(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
O6	0.324(1)	-0.168(2)	0.514(1)	6(1)	4(1)	3(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C7	0.100(2)	-0.061(2)	0.430(2)	3(1)	7(2)	3(1)	0(1)	2(1)	1(1)
O7	0.048(2)	-0.105(2)	0.460(1)	7(1)	7(1)	7(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C8	0.143(2)	-0.338(2)	0.399(2)	5(1)	2(1)	5(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
O8	0.147(2)	-0.368(2)	0.211(2)	5(1)	3(1)	6(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
C10	0.343(2)	0.113(3)	0.176(2)	4(1)	8(2)	6(2)	-1(1)	3(1)	5(1)
C11	0.307(3)	0.055(2)	0.115(2)	8(2)	4(2)	5(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
C12	0.200(3)	0.076(2)	0.078(2)	8(2)	4(2)	4(1)	1(1)	3(1)	3(1)
C13	0.179(2)	0.164(2)	0.121(2)	5(1)	3(1)	4(1)	1(1)	1(1)	2(1)
C14	0.266(2)	0.197(2)	0.187(2)	5(1)	4(2)	5(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C15	0.198(2)	0.188(2)	0.443(2)	4(1)	3(1)	7(2)	0(1)	0(1)	-3(1)
C16	0.167(2)	0.123(2)	0.503(2)	6(2)	4(1)	6(2)	-1(1)	3(1)	0(2)
C17	0.244(2)	0.060(3)	0.551(2)	6(2)	5(2)	4(1)	1(1)	1(1)	-2(1)
C18	0.325(2)	0.082(2)	0.522(2)	6(2)	2(1)	5(2)	1(1)	0(1)	-2(1)
C19	0.299(2)	0.163(2)	0.462(2)	5(1)	3(1)	8(2)	-2(1)	3(1)	-4(1)
C20 <sup>c)</sup>	0.403(3)	0.490(3)	0.290(2)	9(3)	6(2)	6(2)	0(2)	-2(2)	-2(2)
C21 <sup>c)</sup>	0.460(3)	0.408(3)	0.276(2)	7(2)	6(2)	5(2)	-2(2)	1(2)	0(2)
C22 <sup>c)</sup>	0.504(2)	0.338(2)	0.336(2)	4(1)	4(2)	6(2)	0(1)	1(1)	0(1)
C23 <sup>c)</sup>	0.483(2)	0.334(3)	0.412(2)	6(2)	5(2)	6(2)	0(1)	3(1)	0(1)
C24 <sup>c)</sup>	0.419(3)	0.399(3)	0.431(3)	11(3)	5(2)	9(2)	0(2)	6(2)	0(2)
C25 <sup>c)</sup>	0.383(3)	0.485(3)	0.370(3)	9(2)	5(2)	9(3)	1(2)	3(2)	-1(2)

a) Populationsparameter: W 0.7, Mo 0.3; b) Populationsparameter: Mo 0.7, W 0.3; c) Benzolmolekül

- <sup>1)</sup> *H. Vahrenkamp*, Adv. Organomet. Chem. **22**, im Druck.
- <sup>2)</sup> *W. L. Gladfelter* und *G. L. Geoffroy*, Adv. Organomet. Chem. **18**, 207 (1980).
- <sup>3)</sup> Vgl. *M. Müller* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **116**, 2748 (1983), und darin zitierte Vorläuferarbeiten.
- <sup>4)</sup> *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979).
- <sup>5)</sup> *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, Organometallics **1**, 756 (1982).
- <sup>6)</sup> *S. A. Khattab*, *L. Markó*, *G. Bor* und *B. Markó*, J. Organomet. Chem. **1**, 373 (1964).
- <sup>7)</sup> Vgl. *B. R. Penfold* und *B. H. Robinson*, Acc. Chem. Res. **6**, 73 (1973).
- <sup>8)</sup> *E. Roland* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber., im Druck.
- <sup>9)</sup> *M. Müller* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **116**, 2311 (1983).
- <sup>10)</sup> *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **115**, 3224 (1982).
- <sup>11)</sup> *W. Malisch* und *M. Kuhn*, Angew. Chem. **86**, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).
- <sup>12)</sup> *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **115**, 2385 (1982).
- <sup>13)</sup> *K. Burger*, *L. Korecz* und *G. Bor*, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 1527 (1969).
- <sup>14)</sup> *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **115**, 3243 (1982).
- <sup>15)</sup> *L. M. Jackman* und *F. A. Cotton*, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance, Academic Press, New York 1975.
- <sup>16)</sup> *B. F. G. Johnson* und *R. E. Benfield* in *B. F. G. Johnson* (Hrsg.), Transition Metal Clusters, S. 471, Wiley, New York 1980.
- <sup>17)</sup> *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 248, G. Thieme, Stuttgart 1973.
- <sup>18)</sup> *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).

[72/83]