

Zwei neue Metallcarbonyle: Darstellung und Struktur von $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ und $\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{13}$

Eckehart Roland und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 14. März 1984

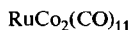
$\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ (**1**) entsteht durch stöchiometrische heterogene Umsetzung von $\text{KCo}(\text{CO})_4$ und $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ in Wasser. Seine Zersetzung bei 65°C in Hexan liefert $\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{13}$ (**2**). Die kristallographisch bestimmten Molekülstrukturen beider Verbindungen lassen erkennen, daß ihre Metallatom-Kerne sich in annähernd regelmäßigen Ligandenpolyedern befinden.

Two New Metal Carbonyls: Preparation and Structure of $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ and $\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{13}$

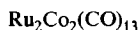
$\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ (**1**) results from the stoichiometric and heterogeneous reaction between $\text{KCo}(\text{CO})_4$ and $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ in water. Its decomposition in hexane at 65°C yields $\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{13}$ (**2**). The crystallographically determined molecular structures of both compounds show that their metal atom cores are located inside approximately regular ligand polyhedra.

Die Chemie der reinen Metallcarbonyle, der ersten großen Verbindungsklasse der metallorganischen Chemie, ist kaum noch Gegenstand der Syntheseforschung. Das Feld scheint nach der Auffindung von knapp 60 binären und ternären Metallcarbonylen erschöpft zu sein^{1–3)}. Deutliche Fortschritte sind nur noch bei Derivaten, im einfachsten Fall den anionischen Metallcarbonylen, in Aussicht. Nichtsdestoweniger stellen einfache Molekülverbindungen wie $\text{M}(\text{CO})_7$ mit $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{M}_2(\text{CO})_{11}$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ oder $\text{M}_2(\text{CO})_6$ mit $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ noch unbewältigte Herausforderungen dar. Und bei den ternären Carbonylkomplexen lassen sich leicht noch ganze Reihen unbekannter Verbindungen formulieren.

Eine dieser Reihen ergibt sich bei der Kombination des Eisens und seiner Homologen mit Cobalt. Als reine Metallcarbonyle sind hier die Dreikernkomplexe $\text{MCo}_2(\text{CO})_{11}$ und die Vierkernkomplexe $\text{M}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{13}$ zu formulieren. Davon war zu Beginn dieser Untersuchungen nur $\text{OsCo}_2(\text{CO})_{11}$ ⁴⁾ kurz beschrieben. Wir wurden zur Synthese der beiden Ru-Co-Cluster **1** und **2** veranlaßt durch das Bemühen, Heterometallkomplexe von ausreichender Stabilität bei möglichst hoher Labilität zu erhalten, die sich zum Studium der Reaktivität verschiedener Metalle im gleichen Cluster eignen sollten⁵⁾.



1



2

Synthesen

Der einfachste Syntheseweg zu **1** und **2** wäre die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ unter geeigneten Bedingungen. Er erwies sich jedoch für uns als nicht reali-

sierbar. Von den verschiedenen Carbonylmetallhalogenid/Carbonylmetallat-Umsetzungen waren aus praktischen Gründen diejenigen mit Cobalt im Anion zu bevorzugen. Tatsächlich entstand **1** aus $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$ und zwei Äquivalenten $\text{KCo}(\text{CO})_4$ in geringer Menge als Bestandteil eines mehrkomponentigen Produktgemisches. Besser war der Einsatz von $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ als Halogenidkomponente. In einer Optimierungs-Serie wurde gefunden, daß seine stöchiometrische heterogene Umsetzung mit einer Lösung von $\text{KCo}(\text{CO})_4$ in Wasser die besten Ausbeuten an **1** erbringt. Die Hauptfunktion des Wassers besteht hierbei darin, das darin unlösliche **1** aus dem Reaktionsmedium zu entfernen, um es vor dem nucleophilen Angriff durch $\text{KCo}(\text{CO})_4^{6)}$ zu schützen.

Gute Ausbeuten an **1** konnten nur erzielt werden, wenn bei seiner Darstellung eine Temperatur von 25°C nicht überschritten wurde. Darüber begann seine thermische Zersetzung, die im Sinne einer Dismutierung zu $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und **2** führte. Durch Thermolyse bei 65°C in Hexan konnte die Bildung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zurückgedrängt und eine nahezu stöchiometrische Dismutierung von **1** zu **2** und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ erzielt werden.

1 und **2** wurden durch EI-Massenspektren identifiziert. Beide Komplexe bilden schwarze Kristalle. In Lösung ist **1** weinrot und **2** braun. Die IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (in C_6H_{12} , **1**: 2126 ss, 2069 st, 2056 Sch, 2050 sst, 2028 s, 2005 s, 1820 s; **2**: 2103 ss, 2068 sst, 2059 sst, 2050 sst, 2035 m, 2025 st, 1922 Sch, 1895 s, 1843 cm^{-1} s) geben außer dem Hinweis auf eine CO-Brücke in **1** und mehrere CO-Brücken in **2** keine Strukturinformation. Die 18-Elektronen-Regel ließ für **1** ein Metallatom-Dreieck und für **2** ein Metallatom-Tetraeder vorhersagen, was kristallographisch (s. u.) bestätigt wurde.

Beide neuen Komplexe sind in Lösung in Gegenwart von CO bei Normaldruck instabil. Durch IR-Messung in *n*-Hexan-Lösung konnte gezeigt werden, daß **1** in zwei Tagen vollständig zu $\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und **2** in 5 Stunden quantitativ zu $\text{Ru}(\text{CO})_5$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ abgebaut wird. Labilität im Bereich der Metall-Ligand- und der Metall-Metall-Bindungen ist das chemische Charakteristikum von **1** und **2**, über dessen präparative Ausnutzung getrennt berichtet werden wird.

Molekülstruktur von $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ (**1**)

Die Einfachheit der neuen Komplexe rechtfertigte Kristallstrukturanalysen zur vergleichenden Einordnung. Sie verliefen unproblematisch, mit der Einschränkung, daß **1** die seltene, aber nicht außergewöhnliche⁷⁾ Zahl von 12 Molekülen in der monoklinen Elementarzelle enthält. Diese sind annähernd nach dem Schema einer kubisch dichtesten Kugelpackung angeordnet, aber derart, daß keine zusätzlichen Symmetrieelemente vorliegen, wodurch sich in der asymmetrischen Einheit drei unabhängige, aber nahezu identisch gebaute Moleküle befinden. Abb. 1 gibt eines dieser Moleküle wieder, Tab. 1 faßt Durchschnittswerte der wichtigsten Molekülparameter zusammen.

Man erkennt, daß die Moleküle von **1** annähernd spiegelbildlich bezüglich einer Ebene durch das Rutheniumatom und die Mitte der Co – Co-Bindung gebaut sind. Das findet seinen Ausdruck in den mit 272 pm praktisch gleich langen Ru – Co-Bindungen, der großen Ähnlichkeit der beiden $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten, der fast symmetrisch verbrückenden C1 – O1-Einheit und den charakteristisch verschiedenen axialen und äquatorialen

Ru–C-Abständen. Es sind die denkbar einfachsten Ligandenanordnungen verwirklicht, und ohne Zwang ergibt sich für jedes Metallatom die Erfüllung der 18-Elektronen-Regel.

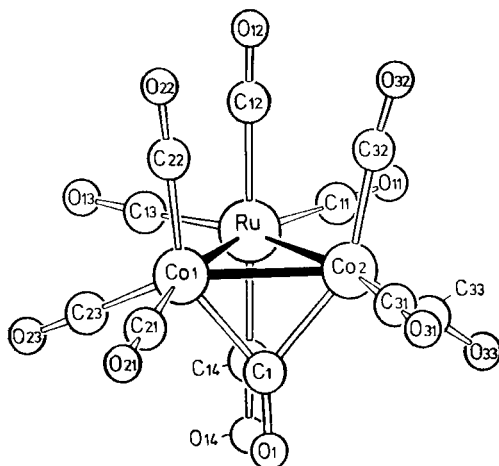


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ (1)

Tab. 1. Wichtigste Bindungslängen und -winkel in 1 (jeweils Durchschnitt der drei Meßwerte)

Bindung	pm	Bindung	pm	Winkel	Grad
Ru–Co1	271.6(5)	Co1–C1	191(2)	Co1–Ru–Co2	55.2(4)
Ru–Co2	272.3(2)	Co1–C21	181(4)	Ru–Co1–Co2	62.5(1)
Co1–Co2	252(1)	Co1–C22	182(2)	Ru–Co2–Co1	62.2(2)
Ru–C11	192(1)	Co1–C23	179(3)	Co1–C1–O1	142(1)
Ru–C12	197(1)	Co2–C1	196(1)	Co2–C1–O1	138(1)
Ru–C13	192(2)	Co2–C31	178(2)	M–C–O	176 ± 3
Ru–C14	196(1)	Co2–C32	183(2)		
		Co2–C33	176(1)		

Die Bindungsabstände und Koordinationsgeometrien in 1 lassen sich auf entsprechende in einfachen Vergleichssubstanzen zurückführen. So entspricht der Co–Co-Abstand mit 252 pm demjenigen in $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁸⁾ und ist nur wenig kürzer als der CO-verbrückte Fe–Fe-Abstand von 256 pm in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁹⁾. Beispiele für unverbrückte Ru–Co-Abstände in Dreikernclustern gibt es noch nicht; so bleibt festzustellen, daß sich der Ru–Co-Abstand in 1 mit 272 pm näher beim unverbrückten Fe–Fe-Abstand von 268 pm in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁹⁾ als beim Ru–Ru-Abstand von 285 pm in $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ¹⁰⁾ einordnet. Dies läßt sich auf die geringeren Abstoßungen zwischen den entsprechenden vicinalen CO-Liganden in 1 und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zurückführen. Der auf den *trans*-Effekt zurückzuführende Unterschied der axialen und äquatorialen Ru–C-Abstände in 1 entspricht der Situation in $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ¹⁰⁾, während die insgesamt etwas größere Ähnlichkeit

aller terminalen Co–C-Abstände ihr Pendant bei den terminalen $M(\text{CO})_3$ -Einheiten von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁹⁾, $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$ ⁻¹¹⁾ und $\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}$ ⁻¹²⁾ findet.

Die angenähert oktaedrische Koordination des Rutheniumatoms in **1** entspricht genau der in $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ¹⁰⁾. Die Ligandenanordnung an den Cobaltatomen ähnelt derjenigen in den $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-CO})(\mu\text{-L})$ -Komplexen, deren einfachster $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁸⁾ ist: entlang der Co–Co-Bindung betrachtet stehen die zweimal drei terminalen CO-Liganden auf Deckung, und die zwei verbrückenden Liganden (hier CO und $\text{Ru}(\text{CO})_4$) definieren einen stumpfen Interplanarwinkel (hier 101° zwischen der RuCo_2 - und der Co1-Co2-C1 -Ebene). Andere Dreikerncluster mit 11 Liganden sind noch nicht kristallographisch untersucht, doch besteht eine deutliche Verwandtschaft der $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ -Einheit in **1** mit den $\text{M}_2(\text{CO})_7$ -Einheiten in $\text{HM}_3(\text{CO})_{11}$ mit $M = \text{Fe}^{11)}$ und $\text{Ru}^{12)}$. Ähnliches gilt für die ligandenverbrückten M_2 -Einheiten in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ⁹⁾ und $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ ¹³⁾. In all diesen Fällen ist ein zweiter Brückenligand (H oder CO) zugegen, der eine geringfügig andere Orientierung der terminalen $M(\text{CO})_3$ -Einheiten verursacht. Die Ligandenanordnung in **1** läßt sich damit am einfachsten auf diejenige in $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zurückführen, aus der sie näherungsweise durch Wegnahme einer Brücken-CO-Gruppe hervorgeht.

Molekülstruktur von $\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{13}$ (**2**)

Die wichtigsten Ergebnisse der Strukturbestimmung von **2** sind in Abb. 2 und Tab. 2 zusammengefaßt. Die Metallatome befinden sich in der erwarteten Tetraederanordnung. Die Anordnung der Carbonylliganden um dieses Tetraeder ist jedoch sehr unsymmetrisch, wobei die Ruthenium- und die Cobaltatome jeweils sehr verschiedene Ligandenumgebungen besitzen. Es liegen neun terminale und vier verbrückende CO-Liganden vor. Letztere sind alle semiverbrückend und lassen sich als von terminalen Co1-C1-O1 -, Co2-C2-O2 -, Co2-C3-O3 - und Co2-C4-O4 -Gruppen abgeleitet denken. Das Atom Ru2 ist an einer, Co1 und Ru1 sind an zwei, Co2 ist an drei CO-Brücken be-

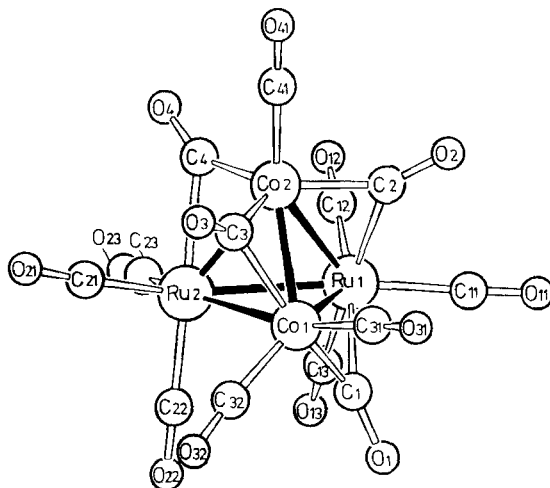


Abb. 2. Molekülstruktur von $\text{Ru}_2\text{Co}_2(\text{CO})_{13}$ (**2**)

teilt. Bei rein formaler Zählweise läßt sich für Ru1 und Co2 keine 18-Elektronen-Konfiguration feststellen; diese Aussage wird jedoch durch das Vorliegen der semiverbrückenden CO-Gruppen relativiert¹⁴⁾.

Tab. 2. Wichtigste Bindungslängen und -winkel in **2**

Bindung	pm	Bindung	pm	Winkel	Grad
Ru1-Ru2	278.3(3)	Ru2-C4	228(1)	Ru2-Ru1-Co1	58.7(1)
Ru1-Co1	273.1(2)	Ru2-C21	194(2)	Ru2-Ru1-Co2	57.4(1)
Ru1-Co2	266.0(2)	Ru2-C22	191(2)	Co1-Ru1-Co2	54.9(1)
Ru2-Co1	270.3(3)	Ru2-C23	193(2)	Ru1-Ru2-Co1	59.7(1)
Ru2-Co2	261.4(3)	Co1-C1	183(2)	Ru1-Ru2-Co2	59.0(1)
Co1-Co2	248.7(3)	Co1-C3	202(2)	Co1-Ru2-Co2	55.7(1)
Ru1-C1	230(2)	Co1-C31	181(3)	Ru1-Co1-Ru2	61.6(1)
Ru1-C2	227(2)	Co1-C32	178(2)	Ru1-Co1-Co2	61.1(1)
Ru1-C11	196(3)	Co2-C2	184(2)	Ru2-Co1-Co2	60.3(1)
Ru1-C12	190(2)	Co2-C3	185(2)	Ru1-Co2-Ru2	63.7(1)
Ru1-C13	192(2)	Co2-C4	183(2)	Ru1-Co2-Co1	64.0(1)
		Co2-C41	178(2)	Ru2-Co2-Co1	63.9(1)

Die sechs Metall-Metall-Bindungen in **2** sind sehr unterschiedlich lang. Die Ru-Ru-Bindung (278 pm) ist kürzer als in $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (285 pm), und die Co-Co-Bindung (249 pm) ist kürzer als in **1** (252 pm). Dies entspricht der allgemeinen Beobachtung, daß in Tetraedern die Metall-Metall-Bindungen kürzer sind als in Dreiecken. Dementsprechend ist etwa die Ru-Ru-Bindung mit den unverbrückten Ru-Ru-Bindungen (durchschnittlich 278 pm) in $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ ¹⁵⁾ oder $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ -Derivaten¹⁶⁾ zu vergleichen, und die Co-Co-Bindung entspricht den Co-Co-Bindungen in $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ (durchschnittliche Länge 249 pm)¹⁷⁾. Die vier Ru-Co-Bindungen in **2** schwanken in ihrer Länge viel stärker als bei den bisher bekannten Ru-Co-Tetraeder-Clustern, wo sie 264 ± 3 pm lang sind¹⁸⁻²¹⁾. Dies dürfte mit der unsymmetrischen Ligandenverteilung in **2** zusammenhängen. Speziell die beiden Ru-Co1-Bindungen sind recht lang, was darauf zurückzuführen sein dürfte, daß Co1 durch seine zwei terminalen CO-Liganden stärkeren Abstoßungen in der Ligandensphäre unterliegt.

Die CO-Liganden sind sehr dicht um den Cluster-Kern von **2** gepackt, ihre C-C-Abstände liegen durchweg zwischen 270 und 330 pm. Dies entspricht der Tatsache, daß 13 die höchste Zahl von CO-Liganden für einen Vierkerncluster zu sein scheint: $\text{Fe}_4(\text{CO})_{14}$ und seine Homologen sind unbekannt, mit **2** verwandt ist $\text{CoRu}_3(\text{CO})_{13}$ ¹⁸⁾, und in $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ ¹⁵⁾ und seinen Homologen sind zu den 13 CO-Liganden noch zwei Wasserstoffatome koordiniert. Bezüglich der Anordnung der CO-Gruppen zeigt **2** keine Verwandtschaft mit $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ ¹⁵⁾, und die Verwandtschaft mit $\text{CoRu}_3(\text{CO})_{13}$ ¹⁸⁾ beschränkt sich darauf, daß dort das Co-Atom wie Co2 in **2** einen terminalen und drei verbrückende Liganden besitzt. Verwandtschaftsbeziehungen zu $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ ¹⁷⁾ oder $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ ¹⁶⁾ sind ebenfalls nicht zu entdecken. Ersteres hat C_{3v} -Symmetrie mit drei CO-Brücken, letzteres hat D_{2d} -Symmetrie und nur terminale CO-Gruppen, wobei in

beiden Fällen die Ligandenanordnung in einfacher Symmetriebeziehung zur Tetraederanordnung der Metallatome steht. Die zusätzliche CO-Gruppe in **2** findet geometrisch und elektronisch keine günstige Position und kann nur unter Erniedrigung der Symmetrie an allen Metallatomen eingebaut werden. Im Unterschied zu **1** hat also bei **2** die ungerade Ligandenzahl eine drastische Komplizierung der molekularen Architektur zur Folge.

Die Koordinationspolyeder

Wie bei einkernigen Komplexen ist auch die Stereochemie von Organometall-Clustern oft durch einfache Ligandenpolyeder zu beschreiben, deren Form sich durch rein mechanische Packungs-Betrachtungen aus den Größenverhältnissen der Metallatome und Liganden ableiten läßt²²⁾. Prototypen dieser Ligandenpolyeder sind das Ikosaeder bei $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und die Kuboktaeder-Formen bei $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$. Weniger geläufig sind in diesem Zusammenhang die bei **1** und **2** vorkommenden Koordinationszahlen 11 und 13. Komplexe mit 11 Liganden sind selten²³⁾, für 13-Liganden-Polyeder um Cluster wurden dagegen schon Stabilitätsrechnungen angestellt²⁴⁾. Wir untersuchten, inwieweit sich die Geometrien von **1** und **2** mit derartigen Betrachtungen erfassen lassen.

Für **1** (vgl. Abb. 1) erkennt man zwar deutliche Beziehungen zwischen der Symmetrie des Metallatom-Dreiecks und der der Ligandenanordnung (s. o.). Letztere läßt sich jedoch nicht auf ein einfaches Polyeder zurückführen, und die 330–430 pm vom gemeinsamen Schwerpunkt entfernten Sauerstoffatome ordnen sich nur sehr grob auf einer Kugeloberfläche an. Ohne Energiebetrachtung läßt sich nicht klar sagen, ob Packungsargumente oder simple Metall-Ligand-Beziehungen die Struktur von **1** dominieren.

Bei **2** (vgl. Abb. 2), wo keine Symmetriebeziehung zwischen dem Metallatom- und dem Liganden-Polyeder besteht, sind dagegen die Carbonylgruppen recht gleichmäßig im Raum verteilt, und die 360–440 pm vom gemeinsamen Schwerpunkt entfernten Sauerstoffatome befolgen besser als in **1** die Anordnung auf einer Kugeloberfläche. Das von den 13 CO-Liganden aufgespannte Polyeder ist ein kantenverbrücktes Ikosaeder, womit diejenige Anordnung im Raum verwirklicht ist, die von *Johnson* und *Benfield*^{22,24)} als das energetisch günstigste Polyeder mit 13 Eckpunkten beschrieben wird. Damit ist die Molekülform von **2** ganz eindeutig geometrisch bestimmt.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und dem *Rechenzentrum der Universität* unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Thiele für hilfreiche Diskussionen, Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für Massenspektren und der Firma *Heraeus* für die großzügige Überlassung von RuCl_3 .

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben²⁵⁾. Die Ausgangsmaterialien wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Kristallqualität und Raumgruppen wurden mit Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen bestimmt. Zur kristallographischen Datensammlung diente ein Nonius-CAD4-Diffraktometer.

Tetracarbonyl-cyclo-(μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt)ruthenium(Co–Co, 2 Co–Ru) (I)

a) Aus $(\text{CO})_4\text{RuI}_2$ und $\text{KCo}(\text{CO})_4$: 300 mg (0.64 mmol) $(\text{CO})_4\text{RuI}_2$ und 300 mg (1.43 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ wurden bei Raumtemp. 10 h in 20 ml Benzol gerührt. Dann wurde der ungelöste Anteil der Reaktionsmischung abfiltriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand

Tab. 3. Atomparameter von I

Molekül A

Atom	X	Y	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₂	U ₁₃
Ru	0.5355(1)	0.5964(1)	0.1799(1)	4.78(5)	2.92(5)	3.30(5)	-0.33(4)	0.16(4)	0.55(5)
Co1	0.6582(1)	0.3958(2)	0.1624(1)	3.91(8)	3.41(8)	3.83(8)	0.58(7)	0.52(7)	0.42(7)
Co2	0.5037(1)	0.3137(2)	0.1582(1)	4.19(9)	3.07(8)	3.41(8)	-0.12(7)	-0.41(6)	0.10(7)
C1	0.5941(7)	0.283(1)	0.1975(3)	4.7(7)	3.5(7)	3.2(6)	-0.9(5)	0.9(5)	-0.6(6)
O1	0.6016(5)	0.217(1)	0.2261(2)	6.3(5)	5.0(5)	3.6(5)	1.4(4)	0.0(4)	-0.3(4)
C11	0.4240(8)	0.678(1)	0.1868(3)	4.9(8)	5.0(8)	5.1(8)	-2.3(6)	-1.0(6)	0.8(7)
O11	0.3569(6)	0.728(1)	0.1891(3)	6.2(6)	9.1(8)	6.6(6)	-2.7(6)	-0.7(5)	1.6(6)
C12	0.5281(9)	0.658(1)	0.1253(4)	9(1)	2.8(7)	4.8(8)	0.3(6)	0.8(7)	1.7(7)
O12	0.5202(8)	0.701(1)	0.0960(3)	14(1)	6.3(7)	4.5(6)	0.5(5)	0.5(6)	1.9(7)
C13	0.6019(9)	0.766(2)	0.1921(4)	6.0(9)	4.4(8)	6.3(9)	-0.5(7)	-2.1(7)	-0.3(7)
O13	0.6401(7)	0.874(1)	0.1984(3)	8.7(8)	6.5(7)	9.8(8)	-0.3(6)	-2.9(6)	-0.7(6)
C14	0.5447(8)	0.532(1)	0.2337(4)	7.1(9)	3.3(7)	4.1(7)	-0.6(6)	0.7(6)	1.2(6)
O14	0.5484(7)	0.502(1)	0.2655(3)	11.2(8)	5.6(6)	4.7(6)	-0.2(5)	1.3(5)	2.0(6)
C21	0.7339(8)	0.240(2)	0.1592(4)	4.5(8)	5.7(8)	5.3(8)	1.8(7)	1.2(6)	1.8(7)
O21	0.7796(7)	0.149(1)	0.1589(3)	8.6(8)	7.4(7)	8.8(8)	1.0(6)	1.6(6)	4.9(7)
C22	0.6627(8)	0.454(2)	0.1127(4)	6.5(9)	5.4(8)	4.3(8)	0.8(7)	1.5(7)	0.9(6)
O22	0.6682(7)	0.488(1)	0.0813(3)	10.6(9)	9.1(8)	6.8(7)	1.8(7)	2.8(6)	3.2(7)
C23	0.7249(9)	0.509(2)	0.1934(4)	5.3(8)	5.3(9)	6.9(9)	1.2(8)	-1.5(7)	0.9(7)
O23	0.7675(7)	0.578(1)	0.2121(3)	8.7(8)	7.2(8)	11.5(9)	-0.9(7)	-5.3(7)	-1.6(7)
C31	0.5044(9)	0.124(1)	0.1462(4)	8(1)	3.2(7)	6.5(9)	0.3(7)	-3.1(7)	-0.2(7)
O31	0.5066(9)	0.001(1)	0.1389(3)	17(1)	3.9(6)	9.1(8)	-1.8(6)	-6.4(8)	2.1(7)
C32	0.4706(9)	0.371(1)	0.1093(4)	7.1(9)	4.4(8)	4.1(7)	1.3(6)	-0.9(6)	-0.7(7)
O32	0.4469(7)	0.393(1)	0.0791(3)	12.5(9)	7.9(8)	5.1(6)	1.3(6)	-3.1(6)	-1.5(7)
C33	0.4153(8)	0.320(2)	0.1885(4)	4.1(7)	5.7(8)	5.8(8)	1.0(7)	0.4(6)	0.3(7)
O33	0.3580(6)	0.317(1)	0.2093(3)	5.1(6)	10.7(9)	8.2(7)	1.5(7)	1.5(5)	0.5(6)

Molekül B

Atom	X	Y	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₂	U ₁₃
Ru'	0.7295(1)	0.6896(1)	0.5140(1)	5.02(6)	3.08(5)	3.92(5)	0.27(4)	0.58(4)	0.28(5)
Co1'	0.8464(1)	0.4709(2)	0.5076(1)	3.33(8)	3.77(8)	3.90(8)	0.19(7)	0.06(6)	-0.12(7)
Co2'	0.6897(1)	0.4077(2)	0.4947(1)	3.62(9)	3.74(9)	4.79(9)	-0.03(8)	-0.69(7)	-0.26(8)
C1'	0.7660(7)	0.369(1)	0.5392(4)	3.8(7)	5.4(8)	4.4(7)	0.5(6)	-0.5(6)	-1.4(6)
O1'	0.7612(6)	0.310(1)	0.5678(3)	6.9(6)	7.1(6)	5.3(6)	2.0(5)	0.7(5)	-1.0(5)
C11'	0.6192(8)	0.784(1)	0.5127(3)	4.7(8)	4.9(8)	4.1(7)	-0.2(6)	0.8(6)	1.1(6)
O11'	0.5541(7)	0.838(1)	0.5113(3)	6.8(7)	9.1(8)	7.0(7)	0.2(6)	-0.3(5)	1.8(6)
C12'	0.745(1)	0.740(2)	0.4592(4)	8(1)	4.8(8)	7(1)	1.4(8)	3.4(8)	0.8(8)
O12'	0.7515(8)	0.777(1)	0.4291(3)	15(1)	9.8(9)	6.1(7)	3.7(7)	3.2(7)	3.4(8)
C13'	0.7976(9)	0.858(1)	0.5279(4)	5.8(9)	3.3(7)	7.1(9)	0.6(6)	0.7(7)	-0.4(7)
O13'	0.8393(7)	0.957(1)	0.5358(3)	8.3(8)	7.0(7)	9.0(8)	-0.1(6)	0.5(6)	-1.8(6)
C14'	0.7156(8)	0.637(1)	0.5685(4)	5.9(8)	3.8(7)	5.0(8)	0.7(6)	0.9(6)	0.2(6)
O14'	0.7042(7)	0.620(1)	0.6003(3)	9.3(8)	7.9(7)	5.0(6)	1.2(6)	0.7(5)	1.1(6)
C21'	0.9156(8)	0.312(2)	0.5085(4)	5.4(8)	3.8(7)	6.2(8)	0.3(7)	0.0(6)	0.4(7)
O21'	0.9603(7)	0.214(1)	0.5101(3)	7.8(7)	5.6(7)	9.8(8)	-0.2(6)	1.7(6)	1.7(6)
C22'	0.8734(8)	0.528(2)	0.4586(4)	5.2(8)	6.3(9)	5.2(8)	1.6(7)	0.9(6)	0.7(7)
O22'	0.8950(7)	0.559(2)	0.4288(3)	8.4(8)	15(1)	6.0(7)	3.4(7)	2.2(6)	1.7(8)
C23'	0.9019(8)	0.574(1)	0.5432(3)	4.2(7)	4.9(8)	4.3(7)	-0.7(6)	0.1(6)	-0.1(6)
O23'	0.9406(6)	0.638(1)	0.5654(3)	6.5(6)	6.7(7)	7.1(6)	-1.7(5)	-1.9(5)	0.8(5)
C31'	0.684(1)	0.219(2)	0.4828(5)	11(1)	5(1)	8(1)	-0.9(8)	-4.3(9)	-1.6(9)
O31'	0.6873(9)	0.094(1)	0.4751(4)	17(1)	4.0(7)	15(1)	-2.1(7)	-5(1)	-2.2(8)
C32'	0.6718(9)	0.466(2)	0.4447(4)	6.2(9)	8(1)	4.3(8)	0.0(7)	-1.6(7)	0.1(8)
O32'	0.6541(8)	0.487(2)	0.4138(3)	13(1)	15(1)	6.2(7)	2.1(8)	-3.3(7)	-0.9(9)
C33'	0.5959(8)	0.425(2)	0.5226(4)	3.9(7)	5.7(9)	6.0(8)	0.2(7)	-1.0(6)	-0.7(7)
O33'	0.5368(7)	0.429(1)	0.5411(3)	5.7(6)	11(1)	8.9(8)	-0.2(7)	1.7(6)	-0.6(7)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Molekül C

Atom	X	Y	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ru ^{1''}	0.0646(1)	0.6920(1)	0.1803(1)	5.41(6)	3.18(5)	5.12(6)	-0.33(5)	0.83(5)	0.37(5)
Co ^{1''}	0.1287(1)	0.4149(2)	0.1778(1)	4.23(9)	3.47(8)	4.03(9)	-0.45(7)	-0.81(7)	0.43(7)
Co ^{2''}	0.0068(1)	0.4760(2)	0.1321(1)	4.18(9)	5.3(1)	3.22(8)	0.38(8)	-0.62(7)	0.16(8)
C ^{1''}	0.0077(8)	0.375(1)	0.1817(3)	4.7(7)	4.3(7)	4.2(7)	-0.2(6)	0.0(6)	0.3(6)
O ^{1''}	-0.0400(6)	0.322(1)	0.2019(2)	7.2(6)	6.2(6)	4.9(5)	1.2(5)	0.8(5)	-0.8(5)
C ^{11''}	-0.007(1)	0.861(2)	0.1705(5)	7(1)	4.0(8)	11(1)	-0.2(8)	0.8(9)	1.1(8)
O ^{11''}	-0.0480(9)	0.965(1)	0.1663(4)	13(1)	7.2(8)	15(1)	1.2(9)	1.9(9)	3.5(8)
C ^{12''}	0.141(1)	0.752(2)	0.1381(5)	11(1)	3.9(8)	10(1)	-0.5(8)	5(1)	-1.4(9)
O ^{12''}	0.182(1)	0.794(1)	0.1152(4)	17(1)	7.4(9)	15(1)	4.3(9)	10(1)	0.2(9)
C ^{13''}	0.1459(9)	0.775(2)	0.2177(4)	6.1(9)	5.5(9)	7(1)	-2.5(8)	1.0(8)	-0.2(8)
O ^{13''}	-0.1949(7)	0.820(2)	0.2381(4)	6.5(7)	11(1)	13(1)	-6.1(9)	-0.2(7)	-1.9(7)
C ^{14''}	-0.0095(8)	0.631(1)	0.2221(3)	5.6(8)	4.0(7)	3.8(7)	-0.9(6)	0.4(6)	-1.2(6)
O ^{14''}	-0.0519(6)	0.604(1)	0.2465(3)	7.5(7)	7.6(7)	6.0(6)	-1.7(6)	0.4(5)	-1.4(6)
C ^{21''}	0.1525(9)	0.225(2)	0.1719(5)	5.7(9)	5(1)	10(1)	0.7(9)	-0.4(8)	1.5(8)
O ^{21''}	0.1641(8)	0.102(1)	0.1669(4)	11(1)	4.2(7)	16(1)	-0.8(7)	2.7(9)	1.7(7)
C ^{22''}	0.2187(8)	0.479(1)	0.1488(4)	4.4(8)	4.6(8)	5.6(8)	-1.7(7)	-0.6(6)	0.3(6)
O ^{22''}	0.2769(6)	0.505(1)	0.1319(3)	5.7(6)	8.1(8)	7.5(7)	-1.2(6)	1.7(5)	-0.9(6)
C ^{23''}	0.1583(9)	0.428(2)	0.2284(4)	5.7(8)	7(1)	4.9(8)	-0.2(7)	-1.4(7)	0.5(8)
O ^{23''}	0.1760(8)	0.433(1)	0.2599(3)	15(1)	11(1)	4.9(6)	-1.2(7)	-3.8(7)	3.0(9)
C ^{31''}	-0.0347(9)	0.308(2)	0.1120(4)	6.1(9)	8(1)	4.6(8)	-1.2(8)	-1.5(7)	-0.4(8)
O ^{31''}	-0.0623(7)	0.201(1)	0.1003(3)	10.4(9)	10.2(9)	6.8(7)	-3.2(7)	-2.1(6)	-0.6(8)
C ^{32''}	0.0699(9)	0.524(2)	0.0907(4)	5.2(8)	9(1)	5.5(9)	1.4(8)	0.0(7)	0.5(8)
O ^{32''}	0.1057(8)	0.548(2)	0.0626(3)	9.9(9)	19(1)	5.2(6)	3.1(8)	2.5(6)	0.0(9)
C ^{33''}	-0.0862(9)	0.585(2)	0.1315(4)	5.7(8)	5.7(9)	5.3(8)	1.5(7)	-0.2(7)	-0.3(8)
O ^{33''}	-0.1491(6)	0.650(1)	0.1291(3)	5.6(6)	8.9(8)	10.2(8)	2.0(7)	-0.5(6)	1.5(6)

Tab. 4. Atomparameter von 2

Atom	X	Y	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ru ¹	0.6154(2)	0.38324(5)	0.4168(1)	2.22(5)	2.26(6)	1.34(5)	-0.15(4)	1.06(4)	-0.10(4)
Ru ²	0.6119(2)	0.36536(5)	0.1841(1)	2.03(5)	2.23(5)	2.08(5)	-0.33(4)	1.48(5)	0.01(4)
Co ¹	0.2926(3)	0.33782(8)	0.1391(2)	1.68(9)	1.9(1)	1.64(9)	-0.33(7)	1.09(8)	-0.57(7)
Co ²	0.3743(3)	0.43906(8)	0.1502(2)	1.53(9)	1.63(9)	1.43(9)	0.30(7)	0.95(8)	0.30(7)
C ¹	0.443(2)	0.2995(7)	0.322(2)	2.8(8)	3.6(9)	2.2(8)	1.0(7)	1.2(7)	-0.2(7)
O ¹	0.477(2)	0.2572(6)	0.391(2)	7(1)	3.8(8)	4.7(8)	1.0(6)	2.7(8)	-2.3(7)
C ²	0.363(2)	0.4464(7)	0.298(2)	3.3(9)	2.9(8)	3.0(8)	-0.3(7)	2.2(8)	0.3(7)
O ²	0.290(2)	0.4691(7)	0.336(2)	5.5(8)	8(1)	4.5(8)	1.7(7)	3.8(7)	4.4(8)
C ³	0.186(3)	0.3964(7)	-0.025(2)	4(1)	3(1)	2.7(8)	0.7(7)	1.8(8)	-0.5(8)
O ³	0.054(2)	0.3969(7)	-0.161(1)	8(1)	8(1)	1.3(6)	0.7(7)	1.2(7)	-1.0(9)
C ⁴	0.579(2)	0.4612(6)	0.169(2)	1.9(7)	1.9(7)	3.2(8)	0.4(6)	1.5(7)	0.1(5)
O ⁴	0.669(2)	0.4972(5)	0.174(1)	3.4(6)	3.2(6)	4.8(7)	1.0(5)	2.5(6)	0.0(5)
C ¹¹	0.590(3)	0.3847(8)	0.567(2)	5(1)	5(1)	2.6(8)	0.2(8)	3.0(8)	-0.5(9)
O ¹¹	0.576(3)	0.3864(8)	0.657(2)	11(1)	10(1)	9(1)	0(1)	9(1)	0(1)
C ¹²	0.797(2)	0.4447(7)	0.507(2)	3.2(8)	3.1(8)	3.0(8)	0.1(6)	2.4(7)	0.6(7)
O ¹²	0.904(2)	0.4816(6)	0.558(2)	3.9(7)	5(1)	5.2(8)	-2.3(7)	2.7(7)	-2.7(6)
C ¹³	0.833(3)	0.3311(7)	0.525(2)	4(1)	2.8(9)	2.8(8)	-0.5(7)	1.5(8)	0.4(8)
O ¹³	0.970(2)	0.3034(6)	0.599(2)	6.1(9)	4.3(8)	4.4(8)	0.9(6)	1.9(7)	3.0(7)
C ²¹	0.516(2)	0.3663(7)	-0.020(2)	3.8(9)	3.6(9)	3.2(8)	0.2(7)	2.8(8)	0.0(7)
O ²¹	0.459(2)	0.3671(7)	-0.142(2)	7(1)	8(1)	4.2(8)	-0.2(7)	3.7(8)	0.0(8)
C ²²	0.685(2)	0.2872(7)	0.225(2)	2.8(8)	3.3(9)	2.3(8)	-0.7(6)	1.6(7)	-0.2(7)
O ²²	0.735(2)	0.2412(5)	0.251(2)	6.1(9)	2.0(6)	5.2(8)	0.4(6)	3.0(7)	1.3(6)
C ²³	0.882(3)	0.3852(6)	0.295(2)	4.2(9)	1.4(7)	6(1)	-0.2(7)	3.9(9)	-0.1(7)
O ²³	1.043(2)	0.3935(6)	0.369(2)	2.4(7)	4.9(9)	10(1)	-0.8(8)	3.6(8)	-0.8(6)
C ³¹	0.069(3)	0.3348(7)	0.104(2)	3.7(9)	2.3(8)	5(1)	-0.9(7)	3.3(9)	-0.9(7)
O ³¹	-0.074(2)	0.3303(6)	0.075(2)	6(1)	5.0(9)	12(1)	-1.2(9)	8(1)	-0.7(7)
C ³²	0.245(2)	0.2793(8)	0.024(2)	2.5(8)	4(1)	3.7(9)	-1.1(8)	2.0(8)	-0.3(7)
O ³²	0.209(2)	0.2400(7)	-0.048(2)	6(1)	7(1)	7(1)	-5.1(9)	4.1(9)	-2.6(8)
C ⁴¹	0.242(3)	0.5036(7)	0.058(2)	3.8(9)	2.9(9)	4(1)	1.3(8)	3.1(9)	0.9(7)
O ⁴¹	0.161(2)	0.5438(6)	0.002(2)	5.4(9)	4.8(9)	9(1)	4.1(8)	3.9(9)	3.4(7)

an einer Kieselgelsäule (20×2 cm) mit Hexan/Benzol (8:1) als Elutionsmittel chromatographiert. 1. Fraktion (gelb): Gemisch nicht identifizierter Verbindungen. 2. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. 3. Fraktion (weinrot): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus Hexan resultierten 20 mg (6%) **1**.

b) Aus $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ und $\text{KCo}(\text{CO})_4$: Zu einer Lösung von 2.0 g (9.5 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ in 100 ml entgastem Wasser wurden auf einmal 1.2 g (2.3 mmol) festes, pulverförmiges $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde im verschlossenen Kolben 1 h bei Raumtemp. gut gerührt. Dabei fiel **1** als schwarzer Niederschlag aus, der abfiltriert und i. Vak. getrocknet wurde. Nach Aufnehmen in 60 ml Hexan wurde Ungelöstes abfiltriert und die Lösung auf -35°C abgekühlt. Es kristallisierten zwischen 1.7 und 1.9 g (69–77%) **1** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 208°C (Zers.).

$\text{C}_{11}\text{Co}_2\text{O}_{11}\text{Ru}$ (527.0) Ber. C 25.07 Co 22.36 O 33.39

Gef. C 24.79 Co 22.10 O 33.28 Molmasse 528 (EI-MS, bezogen auf ^{102}Ru)

tetrahedro-Tridecacarbonyldicobaldiruthenium($\text{Co}-\text{Co}$, 4 $\text{Co}-\text{Ru}$, $\text{Ru}-\text{Ru}$) (**2**): Die Lösung von 780 mg (1.48 mmol) **1** in 50 ml Hexan wurde 3 h auf 65°C erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemp. kristallisierte mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ verunreinigtes **2**, das abfiltriert und zweimal aus Hexan umkristallisiert wurde. Ausb. 300 mg (59%), schwarze Kristalle vom Schmp. 182°C (Zers.). Eine Aufarbeitung der Mutterlauge der Reaktionslösung war wegen des geringen Gehalts an **2** nicht lohnend, sie enthielt fast ausschließlich $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$.

$\text{C}_{13}\text{Co}_2\text{O}_{13}\text{Ru}_2$ (684.1) Ber. C 22.82 Co 17.23 O 30.40 Gef. C 22.70 Co 16.84 O 30.23

Molmasse 686 (EI-, FD-MS, bezogen auf ^{102}Ru)

Kristallstrukturanalysen *)

1: Ein Kristall der Größe $0.23 \times 0.13 \times 0.50$ mm wurde aus Hexan durch Abkühlen erhalten. Raumgruppe $P 2_1/c$, $Z = 12$, $a = 1556.8(3)$, $b = 910.8(1)$, $c = 3466.5(3)$ pm, $\beta = 91.15(1)^\circ$, $V = 4.914$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.14$, $d_{\text{gef.}} = 2.11$ g cm⁻³. 4993 absorptionskorrigierte Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $R = 0.048$. Restelektronendichten zwischen $+0.5$ und $-1.0 \times 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$. Atomparameter siehe Tab. 3.

2: Ein Kristall der Größe $0.26 \times 0.30 \times 0.12$ mm wurde aus heißem Hexan erhalten. Raumgruppe $P 2_1/c$, $Z = 4$, $a = 928.0(2)$, $b = 2364.1(4)$, $c = 1191.8(3)$ pm, $\beta = 133.39(1)^\circ$, $V = 1.900$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.39$, $d_{\text{gef.}} = 2.39$ g cm⁻³. 3011 absorptionskorrigierte Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $R = 0.065$. Restelektronendichten zwischen $+1.2$ und $-3.3 \times 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$. Atomparameter siehe Tab. 4.

Die Strukturen wurden mit Patterson- (**2**) und Direktmethoden (**1**) gelöst und unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome verfeinert.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 765, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹) Letzter Übersichtsartikel: E. W. Abel und F. G. A. Stone, Q. Rev., Chem. Soc. **24**, 498 (1970).

²) Vgl. J. Lewis und B. F. G. Johnson, Pure Appl. Chem. **54**, 97 (1982).

³) Vgl. W. L. Gladfelter und G. L. Geoffroy, Adv. Organomet. Chem. **18**, 207 (1980).

⁴) J. R. Moss und W. A. G. Graham, J. Organomet. Chem. **23**, C 23 (1970).

⁵) Kurzmitteilung: E. Roland und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **93**, 714 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 679 (1981).

⁶) E. Roland und H. Vahrenkamp, Organometallics **2**, 1048 (1983).

⁷) G. W. Frank und P. J. Degen, Acta Crystallogr., Sect. B **29**, 1815 (1973).

⁸) G. G. Sumner, H. P. Klug und L. E. Alexander, Acta Crystallogr. **17**, 732 (1964).

- ⁹⁾ C. H. Wei und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1351 (1969).
¹⁰⁾ M. R. Churchill, F. J. Hollander und J. P. Hutchinson, *Inorg. Chem.* **16**, 2655 (1977).
¹¹⁾ L. F. Dahl und J. F. Blount, *Inorg. Chem.* **6**, 1373 (1965).
¹²⁾ B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby und G. Süss, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1356.
¹³⁾ A. G. Orpen, A. V. Rivera, E. G. Bryan, D. Pippard, G. M. Sheldrick und K. D. Rouse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 723.
¹⁴⁾ R. Colton und M. J. McCormick, *Coord. Chem. Rev.* **31**, 1 (1980).
¹⁵⁾ D. B. W. Yawney und R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **11**, 838 (1972).
¹⁶⁾ R. D. Wilson, S. M. Wu, R. A. Love und R. Bau, *Inorg. Chem.* **17**, 1271 (1978).
¹⁷⁾ C. H. Wei, *Inorg. Chem.* **8**, 2384 (1969).
¹⁸⁾ P. C. Steinhardt, W. L. Gladfelter, A. D. Harley, J. R. Fox und G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **19**, 332 (1980).
¹⁹⁾ W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy und J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **19**, 2569 (1980).
²⁰⁾ E. Roland und H. Vahrenkamp, *Organometallics* **2**, 183 (1983).
²¹⁾ M. Hidai, M. Orisaku, M. Ue, Y. Koyasu, T. Kodama und Y. Uchida, *Organometallics* **2**, 292 (1983).
²²⁾ B. F. G. Johnson und R. E. Benfield, *Topics Stereochem.* **12**, 253 (1981).
²³⁾ Vgl. M. G. B. Drew, *Coord. Chem. Rev.* **24**, 179 (1977).
²⁴⁾ R. E. Benfield und B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1743.
²⁵⁾ R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).

[91/84]