

Direkter Metallaustausch an Germylidin-Tricobalt-Clustern

Petra Gusbeth und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 24. April 1984

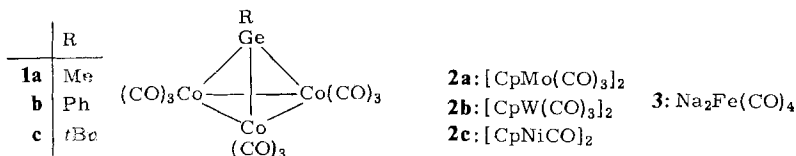
Es wurden die Reaktionen der Cluster $RGeCo_3(CO)_9$ (**1**, $R = Me, Ph, tBu$) und ihrer Folgeprodukte mit den Metallaustausch-Reagenzien $[CpMo(CO)_3]_2$, $[CpW(CO)_3]_2$, $[CpNiCO]_2$ und $Na_2Fe(CO)_4$ untersucht. Aus **1** und $[CpM(CO)_3]_2$ ($M = Mo, W$) entstanden die Cluster $RGeCo_2MCp(CO)_8$ (**4**, **5**), mit $[CpNiCO]_2$ traten Umlagerungsreaktionen ein, und $Na_2Fe(CO)_4$ führte nur für $R = tBu$ zu $tBuGeCo_2Fe(CO)_9H$ (**6**). Von den Clustern $tBuGeCo_2MCp(CO)_8$ (**4c**, **5c**) führte erneuter Metallaustausch zu den entsprechenden Hetero-Clustern mit $CoMo_2$ -, $CoMoW$ -, $CoMoNi$ - und $CoMoFe$ -Gerüst. Bei den Clustern $L_nM - GeCo_3(CO)_9$ (**11**) mit $L_nM = Cp(CO)_3Mo$, $Cp(CO)_3W$, $Cp(CO)_2Fe$, $(CO)_4Co$ und $CpCONi$ trat mit $[CpMo(CO)_3]_2$ ein Austausch entweder der externen Organometall-Einheit oder der im Cluster befindlichen $Co(CO)_3$ -Einheit ein. Als neue Verbindungen entstanden dabei $L_nM - GeCo_2MoCp(CO)_8$ (**12**) mit $L_nM = Cp(CO)_3Mo$, $Cp(CO)_3W$ und $Cp(CO)_2Fe$. Von $tBuGeCoMoFeCp(CO)_8H$ (**10**) und $Cp(CO)_3W - GeCo_2MoCp(CO)_8$ (**12b**) wurden Kristallstrukturanalysen durchgeführt.

Direct Metal Exchange in Germylidyne Tricobalt Clusters

The reactions of the clusters $RGeCo_3(CO)_9$ (**1**, $R = Me, Ph, tBu$) and of their subsequent products with the metal exchange reagents $[CpMo(CO)_3]_2$, $[CpW(CO)_3]_2$, $[CpNiCO]_2$, and $Na_2Fe(CO)_4$ were investigated. From **1** and $[CpM(CO)_3]_2$ ($M = Mo, W$) the clusters $RGeCo_2MCp(CO)_8$ (**4**, **5**) were formed, with $[CpNiCO]_2$ rearrangements occurred, and only for $R = tBu$ with $Na_2Fe(CO)_4$ the compound $tBuGeCo_2Fe(CO)_9H$ (**6**) was obtained. Starting from the clusters $tBuGeCo_2MCp(CO)_8$ (**4c**, **5c**) further metal exchange yielded the corresponding mixed metal clusters with $CoMo_2$, $CoMoW$, $CoMoNi$, and $CoMoFe$ frameworks. In the clusters $L_nM - GeCo_3(CO)_9$ (**11**) with $L_nM = Cp(CO)_3Mo$, $Cp(CO)_3W$, $Cp(CO)_2Fe$, $(CO)_4Co$, and $CpCONi$ metal exchange with $[CpMo(CO)_3]_2$ replaced either the external organometal unit or the $Co(CO)_3$ unit in the cluster. Among the resulting products were the new compounds $L_nM - GeCo_2MoCp(CO)_8$ (**12**) with $L_nM = Cp(CO)_3Mo$, $Cp(CO)_3W$, and $Cp(CO)_2Fe$. Crystal structure determinations were performed for $tBuGeCoMoFeCp(CO)_8H$ (**10**) and $Cp(CO)_3W - GeCo_2MoCp(CO)_8$ (**12b**).

Elementare Cluster-Reaktionen, d. h. solche, die das Metallatomgerüst verändern¹⁾, verlangen zu ihrer Verwirklichung eine geeignete Kombination von Labilität und Inertheit im Bereich der Gerüstbausteine. Cluster mit mehrfach verbrückenden Germylidin (RGe)-Liganden schienen uns für diesen Zweck gut geeignet. Denn Germanium als Hauptgruppenelement hält einerseits über den Klammereffekt der $Ge - M$ -Bindungen die Metallatome beieinander, während es andererseits wegen seines relativ großen Radius keine allzu kurzen und damit stabileren Metall-Metall-Bindungen zuläßt. Die neuen

Synthesen²⁾ und reversiblen Öffnungen³⁾ germylidinverbrückter Cobaltcluster schienen dies zu bestätigen. Versuche zum Metallaustausch nach der Co-As-Eliminierungsmethode waren jedoch wegen der Clusteröffnungs-Tendenz nicht unproblematisch³⁾. Zur Erweiterung des Spektrums germylidinverbrückter Heterometallcluster wendeten wir deshalb auch die Methode⁴⁾ des direkten Metallaustauschs an. Die vorliegende Arbeit berichtet über dementsprechende Reaktionen der Cluster **1** und ihrer Folgeprodukte mit den Metallaustausch-Reagenzien **2a–c** und **3**.

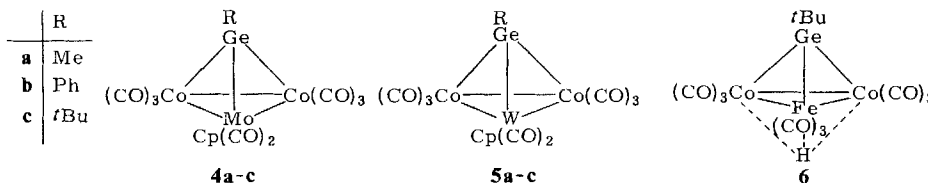


Einfacher Metallaustausch

Der Austausch einer Co(CO)₃-Einheit durch eine MCp(CO)₂-Einheit (M = Mo, W) gelang in allen Fällen durch Umsetzung von **1** mit **2a, b** in siedendem Benzol. Der Molybdäneinbau zu den Clustern **4** verlief in guten Ausbeuten (60–90%), während sich beim Wolfram-Einbau zu **5** längere Reaktionszeiten und geringere Ausbeuten (8–40%) ergaben. Für die von uns schon beschriebenen Cluster **4** und **5c**³⁾ war dieses Direktverfahren bequemer und ausbeutereicher.

Der einfache Metallaustausch mit dem Nickel-Reagenz **2c** funktionierte mit den Ausgangsclustern **1** nicht. **1a** und **b** ergaben keine germaniumhaltigen Produkte. Aus **1c** und **2c** entstanden unter Umlagerung die an anderer Stelle²⁾ beschriebenen Vierkerncluster mit Ge₂Co₃Ni- und Ge₂Co₂Ni₂-Gerüst.

Auch der von *Geoffroy*⁵⁾ aufgefundene Co(CO)₃/HFe(CO)₃-Austausch mit Na₂Fe(CO)₄ und anschließendem Ansäuern war für **1a** und **b** nicht möglich. Aus **1c** bildete sich aber das gewünschte **6**. Dieses ist sehr empfindlich und liefert bei seiner Zersetzung wieder **1c**, von dem es sich chromatographisch nicht abtrennen läßt. Eine Trennung von **1c** und **6** war möglich durch Überführen des letzteren mit Triethylamin in ein schwerlösliches Salz und anschließende Regenerierung des Hydridometallclusters mit Phosphorsäure. Das Zersetzungsverhalten von **6** entspricht dem der analogen μ₃-Methylidin-verbrückten Cluster⁵⁾.



Die neuen Cluster **5** und **6** sind durch Spektrenvergleich mit ihren Analoga^{3,5)} zu identifizieren (vgl. Tab. 1). Das IR-Spektrum von **6** ist dem von **1c** sehr ähnlich, was die Trennung der Substanzen erschwerte. Die Lage des Hydridliganden in **6** (kanten- oder flächenverbrückend) ist den Spektren nicht zu entnehmen. Sie wird hier analog zu der kristallographisch ermittelten wahrscheinlichen Lage in **10** angenommen.

Tab. 1. IR (Cyclohexan, cm^{-1})- und ^1H -NMR-Daten (C_6D_6 , int. TMS, ppm) der Cluster **5** und **6**

	$\nu(\text{CO})$						$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{R})$
5a	2078 ss 1980 m	2054 m 1965 Sch	2030 Sch 1954 m	2018 sst 1890 m	1996 st	1992 st	4.62	1.71
5b	2086 ss 1983 Sch	2058 m 1969 Sch	2031 Sch 1958 m	2018 sst 1939 ss	2001 st 1890 m	1995 st	4.59	7.90
5c³⁾	2078 ss 1975 s	2050 m 1964 Sch	2026 Sch 1950 m	2010 sst 1933 s	1994 st 1887 m	1988 st	4.53	1.66
6^{a)}	2088 m 1980 ss	2052 Sch	2038 sst	2026 st	2004 m	1996 Sch	—	1.28

a) Hydridsignal im ^1H -NMR-Spektrum bei -24.75 ppm (in CDCl_3).Tab. 2. IR (Cyclohexan, cm^{-1})- und ^1H -NMR-Spektren (C_6H_6 , int. TMS, ppm) der Cluster **7–10**

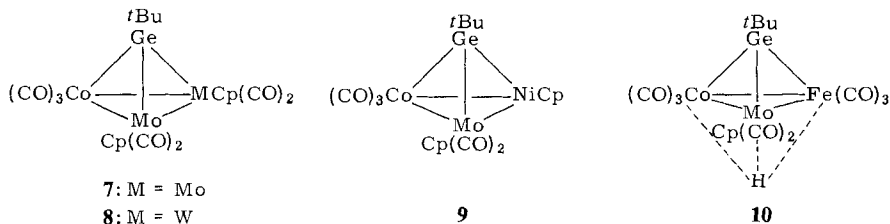
	$\nu(\text{CO})$						$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{tBu})$
7	2028 st	1976 st	1962 st	1951 sst	1938 st	1878 m(b)	4.53	1.91
8	2028 st	1975 st	1960 st	1951 sst	1936 st	1876 m(b)	4.50, 4.56	1.97
9	2023 st	1976 st	1962 m	1945 sst	1888 m		4.79, 4.89	1.74
10^{a)}	2044 m 1960 s	2026 ss 1948 s	2008 st 1919 s	1990 Sch 1890 ss	1938 sst		5.37	1.80

a) Hydridsignal im ^1H -NMR-Spektrum bei -16.14 ppm (in CDCl_3).

Zweifacher Metallaustausch

Ausgehend von den Clustern **4–6** kann erneuter Metallaustausch zu chiralen Clustern, d.h. solchen mit vier verschiedenen Atomen an den Eckpunkten des Tetraedrangerüsts, führen. Erfahrungsgemäß^{4,6)} bereitet der zweite Metallaustausch-Schritt jedoch Schwierigkeiten durch die mit den drastischeren Reaktionsbedingungen verbundenen Zersetzungsreaktionen. Dies war auch hier der Fall, so daß ausgehend von den Methyl- bzw. Phenyl-substituierten Clustern **4** und **5** der gewünschte Zweifachaustausch nicht erreicht werden konnte.

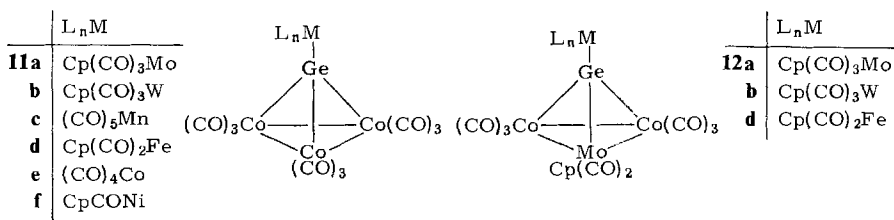
Die *tert*-Butyl-substituierten Cluster **4c** und **5c** ergaben mit **2a** jedoch die gewünschten Verbindungen **7** und **8**. Die erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen, die langen Reaktionszeiten und das Entstehen von **7** auch bei der Synthese von **8** machen wahrscheinlich, daß die Metallaustauschreaktion über eine Fragmentierung des ursprünglichen Clustergerüsts verläuft. Auch der Co/Ni-Austausch ausgehend von **4c** mit **2c** zu **9** war nur mit 9% Ausbeute möglich. Es dominierten die Zersetzung und die Bildung von Nebenprodukten, zu denen wieder **7** gehörte. Beim Metallaustausch von **4c** mit **3** wurden sogar drei Produkt-Cluster erhalten. Hauptprodukte waren das gewünschte **10** und der CoMo₂-Cluster **7**, Nebenprodukt war der Co₃-Cluster **1c**. Die Abtrennung des Hydridometallclusters **10** von seinen Begleitern war wieder durch intermediäre Überführung in das Triethylammoniumsalz möglich. **10** ist im Gegensatz zu **6** unter Inertgas lagerfähig.



Die Konstitutionen von **7–9** wurden über die Molekül-Ionen in den Massenspektren abgesichert. Von **10** liegt die Kristallstrukturanalyse vor (s.u.). Die IR-Spektren von **7–9** (Tab. 2) sind kaum mit denen homologer μ_3 -Methyliden-verbrückter Cluster^{4,6)} vergleichbar, während dies für **10** der Fall ist⁶⁾. Die ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2) zeigen wie erwartet zwei Cyclopentadienylresonanzen für **8** und **9**. Die Hydridresonanz von **10** ist gegenüber der von **6** stark zu tiefem Feld verschoben.

Reaktionen der Metallogermyliden-Tricobalt-Cluster

Die Metallogermyliden-Tricobalt-Cluster **11** sind aus den Clustern **1³⁾**, aber auch auf anderen Wegen²⁾ zugänglich. Mackay⁷⁾ hatte beobachtet, daß sich die externe Co(CO)₄-Einheit in **11e** durch Umsetzung mit NaMn(CO)₅ unter Bildung von **11c** austauschen läßt. In Kombination mit unseren Metallaustausch-Methoden sollte sich damit die Möglichkeit ergeben, alle Organometall-Baugruppen der Cluster **11** auszutauschen und so im Extrem zu Metallogermyliden-Trimetall-Clustern zu kommen, in denen das Germanium von vier verschiedenen Metallatomen umgeben ist. Als ersten Schritt dazu überprüften wir die Umsetzungen von **11a, b** und **d–f**^{2,3)} mit **2a**.



Die Cluster **11a**, **b** und **d** reagierten eindeutig und in guten Ausbeuten unter Austausch einer $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit im Cluster zu **12a**, **b** und **d**. Umgekehrt war die Situation bei **11e**, das nahezu quantitativ unter Austausch der externen $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Einheit in **11a** umgewandelt wurde. **11f** verhielt sich im Prinzip wie **11e**, nur war es weniger reaktiv, was längere Reaktionszeiten nötig machte. Dadurch wird verständlich, daß als Metallaustausch-Produkt nicht nur **11a**, sondern auch das daraus entstehende **12a** auftraten. Die in diesen Reaktionen sichtbar werdende vergleichbar gute Austauschbarkeit von NiCpCO - und $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten bedeutet einen allerersten Ansatz zur Erstellung einer Hierarchie der Abgangsgruppen beim Metallaustausch.

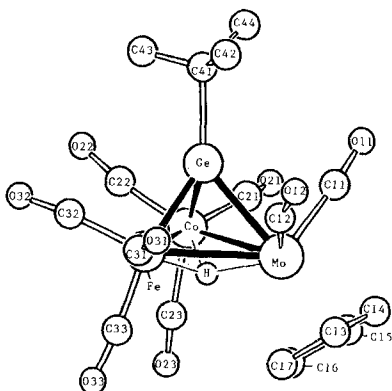
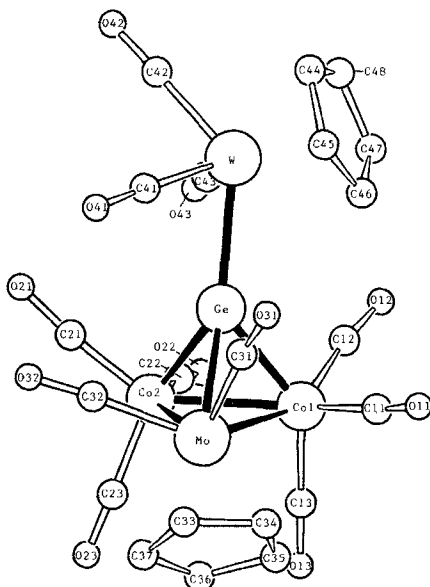
Die Konstitution von **12b** ist durch sein FD-Massenspektrum und seine Strukturbestimmung (s. u.), diejenige des von uns schon beschriebenen **12a**³⁾ durch seine unabhängige Synthese abgesichert. Die IR-Spektren im $\nu(\text{CO})$ -Bereich sind für alle drei Verbindungen **12** recht ähnlich (in Benzol **12b**: 2050 m, 2016 sst, 2002 st, 1992 m, 1978 st, 1964 s, 1949 st, 1938 s, 1934 s, 1890 ss, 1866 s; **12d**: 2050 m, 2021 sst, 2005 sst, 1998 Sch, 1992 Sch, 1976 st, 1954 s, 1932 s, 1886 ss, 1870 cm^{-1} s), entsprechend dem ähnlichen Aufbau. In den ^1H -NMR-Spektren (in Benzol **12b**: 4.90, 4.71; **12d**: 4.39, 4.75 ppm gegen int. TMS) treten wie erwartet zwei Cyclopentadienylresonanzen auf.

Strukturbestimmungen

Die Neuartigkeit von **10** (einem chiralen Hydridometallcluster) und **12b** (einem Gernylidin-verbrückten Cobaltcluster mit internem und externem, jeweils verschiedenem, Heterometall) gab Anlaß zu ihrer Kristallstrukturuntersuchung. Deren Ergebnisse sind für **10** in Abb. 1 und Tab. 3 zusammengefaßt.

Das Schweratomgerüst und die Ligandenverteilung von **10** sind gut genug bestimmt. Diskussionsverboten sich jedoch wegen der mangelnden Kristallqualität, die sich in dem hohen R -Wert von 0.09 niederschlägt und sich am deutlichsten darin zeigt, daß die Gruppen $\text{Fe}-\text{C}31-\text{O}31$ und $\text{Co}-\text{C}21-\text{O}21$ mehr als 20° von der Linearität abzuweichen scheinen. Es liegt ein verzerrt tetraedrisches FeCoMoGe -Gerüst vor, das im Vergleich zu denjenigen in **11d**²⁾ und **e**⁸⁾ deutlich aufgeweitet ist. Diese Aufweitung rührt nicht nur von dem größeren Atomradius des Molybdäns her, sondern auch von der Gegenwart des Hydridliganden. Denn die $\text{Fe}-\text{Co}$ -Bindung in **10** ist z. B. gegenüber der $\text{Co}-\text{Co}$ -Bindung in **11d**²⁾ um 9 pm verlängert, wie es allgemein bei hydridverbrückten Metall-Metall-Bindungen in Clustern der Fall ist⁹⁾. Die Germanium-Metall-Abstände sind dagegen normal, vgl. **11d**²⁾, **11e**⁸⁾ und **12b** (s. u.). Die größte Ligandenhäufung in **10** liegt um das Molybdän vor. Dies zeigt sich darin, daß die $\text{Ge}-\text{C}41$ -Bindung etwas vom Mo-Atom weg geneigt ist. Umgekehrt zwingt der sperrige *tert*-Butyl-

substituent den Cyclopentadienyl-Liganden in die axiale Position, während er z. B. in Derivaten von SFeCoMoCp(CO)_8 eine äquatoriale Position einnimmt¹⁰⁾.

Abb. 1. Molekülstruktur von **10**Abb. 2. Molekülstruktur von **12b**Tab. 3. Wichtigste Bindungslängen und -winkel des Clusters **10**

Bindung	pm	Bindung	pm	Winkel	Grad
Mo-Fe	290,5(8)	Fe-C31	168(2)	Fe-Mo-Co	55,0(1)
Mo-Co	290,3(8)	Fe-C32	178(2)	Fe-Mo-Ge	49,8(2)
Fe-Co	268,4(6)	Fe-C33	177(2)	Co-Mo-Ge	48,8(2)
Mo-Ge	255,6(3)			Mo-Fe-Co	62,4(3)
Fe-Ge	232,1(10)	Co-C21	172(2)	Mo-Fe-Ge	57,3(2)
Co-Ge	227,7(9)	Co-C22	177(2)	Co-Fe-Ge	53,5(3)
Mo-H	173	Co-C23	190(2)	Mo-Co-Fe	62,5(3)
Fe-H	174			Mo-Co-Ge	57,6(2)
Co-H	176	C11-O11	116(2)	Fe-Co-Ge	55,1(3)
		C12-O12	118(2)	Mo-Ge-Fe	72,9(3)
Mo-C11	196(2)	C21-O21	119(3)	Mo-Ge-Co	73,6(3)
Mo-C12	200(2)	C22-O22	119(3)	Fe-Ge-Co	71,4(2)
Mo-C(Cp)	233 ± 4(1)	C23-O23	114(3)		
		C31-O31	126(3)	Mo-H-Fe	114
C-C(Cp)	142 (fix)	C32-O32	118(3)	Mo-H-Co	113
Ge-C41	201(2)	C33-O33	118(3)	Fe-H-Co	100

Die Lage des H-Atoms in **10** wurde mit der Methode der Potentialminimums-Suche nach *Orpen*¹¹⁾ ermittelt; sie konnte jedoch nicht verfeinert werden. Es ist demnach drei-

fach verbrückend. Seine Abstände zu den Metallatomen (173 – 176 pm) und von deren Ebene (60 pm) liegen im Erwartungsbereich^{9,12)}. Eine Fluktuation des H-Atoms in Lösung ist nicht auszuschließen, da sein ¹H-NMR-Signal verbreitert ist. Letzteres kann aber auch von der Gegenwart des Cobalt-Quadrupolkerns herrühren.

Tab. 4. Wichtigste Bindungslängen und -winkel des Clusters **12b**

Bindung	pm	Bindung	pm	Winkel	Grad
Mo-Co1	278.4(6)	W-C42	198(4)	Co1-Mo-Co2	54.9(2)
Mo-Co2	282.4(6)	W-C43	193(3)	Co1-Mo-Ge	50.7(1)
Co1-Co2	258.5(7)			Co2-Mo-Ge	50.9(1)
Mo-Ge	256.5(4)	C11-O11	112(4)	Mo-Co1-Co2	63.3(2)
Co1-Ge	229.8(6)	C12-O12	119(5)	Mo-Co1-Ge	59.7(2)
Co2-Ge	232.8(6)	C13-O13	113(3)	Co2-Co1-Ge	56.6(2)
W-Ge	258.9(4)	C21-O21	117(4)	Mo-Co2-Co1	61.8(2)
		C22-O22	116(4)	Mo-Co2-Ge	58.8(1)
Mo-C31	198(3)	C23-O23	116(4)	Co1-Co2-Ge	55.5(2)
Mo-C32	201(4)	C31-O31	113(3)	Mo-Ge-Co1	69.6(2)
Co1-C11	181(4)	C32-O32	116(4)	Mo-Ge-Co2	70.3(2)
Co1-C12	178(4)	C41-O41	114(4)	Mo-Ge-W	143.0(2)
Co1-C13	179(4)	C42-O42	116(4)	Co1-Ge-Co2	67.9(2)
Co2-C21	173(3)	C43-O43	119(3)	Co1-Ge-W	134.6(2)
Co2-C22	175(4)			Co2-Ge-W	138.7(2)
Co2-C23	175(3)	Mo-C(Cp)	235 ± 4(2)		
W-C41	200(4)	W-C(Cp)	234 ± 5(2)		
		C-C(Cp)	142 (fix)		

Die relevante Information zur Strukturanalyse von **12b** ist in Abb. 2 und Tab. 4 zusammengefaßt. Die Verbindung enthält Strukturelemente der Cluster **4** und **11**. Ersteres zeigt sich an den Verwandtschaftsbeziehungen zu **10** (s.o.), letzteres an denjenigen zu **11d**²⁾. So entspricht die Co – Co-Bindungslänge der in **11d**, während die Mo – Co-Bindungen um durchschnittlich 20 pm länger sind. Sie sind wiederum um ca. 10 pm kürzer als diejenigen in **10**, was erneut den Einfluß des Hydridliganden deutlich macht. Die Germanium-Metall-Abstände unterscheiden sich kaum von denen der Vergleichsverbindungen **10** und **11d**. Bemerkenswert ist, daß die externe Ge – W-Bindung mit 259 pm nicht wesentlich länger ist als die Ge – Mo-Bindung im Cluster, was im Gegensatz zu der Situation bei den Ge – Co-Bindungen in **11e**⁸⁾ steht, aber der Situation in **11d**²⁾ entspricht. Die raumerfüllende Cp(CO)₃W-Einheit beeinflusst an zwei Stellen deutlich die Molekülstruktur. Einmal zwingt sie eine der Carbonylgruppen des Molybdäns in Richtung auf die Metallatom-Ebene. Dort ergibt sich dann eine ekliptische Stellung von C32 – O32 und C21 – O21, wodurch die Mo – Co2-Bindung länger als die Mo – Co1-Bindung wird. Zum anderen bewirkt die Abstoßung zwischen den Carbonylgruppen des Wolframs und denen an Mo und Co2 ein Abweichen der Ge – W-Achse um 9° von der Normalen zur MoCo₂-Ebene in Richtung auf Co1. Trotz der starken sterischen Belastungen enthält die Struktur von **12b** keine anomalen Elemente, was sich

z. B. auch aus der generellen Verwandtschaft mit $\text{PhCCo}_2\text{MoCp}(\text{CO})_8^{13)}$ ergibt, in dem alle Metall-Metall-Bindungen um 10 pm kürzer sind.

Die in dieser und den beiden vorstehenden Arbeiten beschriebene Chemie Germylidin-verbrückter Cluster hat sich als ähnlich fruchtbar erwiesen wie die der entsprechenden Methylidin-verbrückten Systeme^{4,13)}. Neuartig sind die Möglichkeit zur μ_4 -GeR-Verbrückung²⁾, die gelegentlich beobachtete Labilität der Ge-R-Bindung³⁾ und die Möglichkeit, das Germanium mit vier Metallatomen, die alle verschieden sein können, zu umgeben. Löhnend zur Weiterverfolgung erscheinen die Ausnutzung der Chiralität der Cluster wie 7–10 und der Hydrid-Reaktivität der Cluster wie 6 und 10.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben¹⁴⁾. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet. Die Darstellung der Ausgangskomplexe geschah wie beschrieben^{2,3)}.

Darstellung der Cluster 4 und 5: Tab. 5 enthält die Details zur Synthese. Tab. 6 gibt die Charakterisierung der noch nicht beschriebenen Komplexe 5. Die Cluster 1 wurden mit dem entsprechenden Zweikernkomplex 2 in Benzol unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde vom Unlöslichen abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 30 ml Hexan aufgenommen. Kristallisation bei –30°C ergab die Cluster 4 und 5.

Tab. 5. Darstellung der Cluster 4 und 5

Kom- plex	Ausgangscluster			Zweikernkomplex			Benzol (ml)	Reakt.-		Ausb. (g) (%)
	(g)	(mmol)		(g)	(mmol)			Zeit (d)		
4a ³⁾	1a	0.24	0.46	2a	0.11	0.23	30	1	0.17	62
4b ³⁾	1b	0.22	0.35	2a	0.10	0.20	30	1	0.16	65
4c ³⁾	1c	0.85	1.52	2a	0.61	1.24	50	1	0.85	88
5a	1a	0.38	0.74	2b	0.25	0.37	30	3	0.17	39
5b	1b	0.47	0.81	2b	0.27	0.41	30	4	0.05	8
5c ³⁾	1c	0.83	1.48	2b	0.53	0.80	50	5	0.38	36

Tab. 6. Charakterisierung der neuen schwarzbraunen Komplexe 5

	-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)- wolfram(Co-Co, 2 Co-W)	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analysen C H Co		
5a	Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -(methylgermylidin)-	110 (Zers.)	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{Co}_2\text{GeO}_8\text{W}$ (678.5)	Ber. 24.78	1.19	17.36
				Gef. 24.94	1.40	17.08
5b	Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -(phenylgermylidin)-	122	$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{GeO}_8\text{W}$ (740.6)	Ber. 30.81	1.36	15.91
				Gef. 30.67	1.24	15.56

μ_3 -(*tert*-Butylgermylidin)-tricarbonsyl- μ -hydrido-cyclo-bis(tricarbonsylcobalt)eisen(Co – Co, 2 Co – Fe) (6): 0.50 g (0.90 mmol) **1c** wurden mit 0.19 g (0.90 mmol) Na₂Fe(CO)₄ in 50 ml THF 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden zum Rückstand 40 ml Hexan gegeben, und mit 40 ml 40proz. Phosphorsäure wurde angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 0.090 g (0.90 mmol) Triethylamin versetzt. Das schwerlösliche Triethylammoniumsalz wurde abfiltriert und mit 30 ml Hexan versetzt. Nach Ansäuern mit 30 ml 40proz. Phosphorsäure und Ausschütteln wurde die organische Phase i. Vak. auf ca. 15 ml eingeeengt. Bei –30°C wurde zur Kristallisation gebracht. Ausb. 80 mg (16%) dunkelbraunes **6**, das sich auch unter Inertgas bei –30°C langsam zersetzt.

C₁₃H₁₀Co₂FeGeO₉ (556.5) Ber. C 28.06 H 1.81 Fe 10.04 Gef. C 28.11 H 1.55 Fe 9.35

μ_3 -(*tert*-Butylgermylidin)-cyclo-(tricarbonsylcobalt)bis(dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän)(2 Co – Mo, Mo – Mo) (7): 0.47 g (0.74 mmol) **4c** wurden mit 0.36 g (0.73 mmol) **2a** in 50 ml Benzol 12 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 15 ml Hexan/Benzol (3:1) aufgenommen und mit Hexan/Benzol (3:1) (1. Fraktion) bzw. Hexan/Benzol (2:1) (2. und 3. Fraktion) über eine 2.5 × 50 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 0.20 g (43%) **4c**. 2. Fraktion (rot): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 0.12 g (34%) **2a**. 3. Fraktion (grün): Umkristallisation aus Hexan/Toluol (3:1) ergab 0.13 g (43%, bez. auf umgesetztes **4c**) **7** in Form schwarzgrüner Kristalle, die sich oberhalb 250°C zersetzen.

C₂₁H₁₉CoGeMo₂O₇ (706.8) Ber. C 35.69 H 2.71 Co 8.34 Gef. C 35.96 H 2.35 Co 8.07 Molmasse 708 (bez. auf ⁷⁴Ge und ⁹⁶Mo, FD-MS)

μ_3 -(*tert*-Butylgermylidin)-dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-cyclo-[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän](tricarbonsylcobalt)wolfram(Co – Mo, Co – W, Mo – W) (8): 0.34 g (0.47 mmol) **5c** wurden mit 0.12 g (0.24 mmol) **2a** in 30 ml Benzol 14 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 10 ml Hexan/Benzol (3:1) aufgenommen und mit Hexan/Benzol (3:1) (1. Fraktion), Hexan/Benzol (2:1) (2. Fraktion) und Hexan/Benzol (1:1) (3. und 4. Fraktion) über eine 2.5 × 50 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 90 mg (27%) **5c**. 2. Fraktion (rot): **2a** (wenig). 3. Fraktion (grün): Umkristallisation aus Hexan/Toluol (2:1) ergab 50 mg (18%, bez. auf umgesetztes **5c**) **8** in Form schwarzgrüner Kristalle, die sich oberhalb von 220°C zersetzen.

C₂₁H₁₉CoGeMoO₇W (794.7) Ber. C 31.74 H 2.41 Co 7.42 Gef. C 31.41 H 2.05 Co 7.16 Molmasse 794 (bez. auf ⁷²Ge, ⁹⁶Mo und ¹⁸⁴W, FD-MS)

4. Fraktion (grün): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben ca. 10 mg (3%) **7**.

μ_3 -(*tert*-Butylgermylidin)-dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-cyclo-[(η^5 -cyclopentadienyl)nickel](tricarbonsylcobalt)molybdän(Co – Mo, Co – Ni, Mo – Ni) (9): 0.33 g (0.52 mmol) **4c** wurden mit 0.16 g (0.53 mmol) **2c** in 40 ml Benzol 20 d bei 70°C gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich ein Metallspiegel an der Kolbenwand gebildet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 10 ml Hexan/Benzol (10:1) aufgenommen und mit Hexan/Benzol (10:1) (1. Fraktion), Hexan/Benzol (5:1) (2. und 3. Fraktion) und Hexan/Benzol (1:1) (4. und 5. Fraktion) über eine 2.5 × 40 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (gelb): CoCp(CO)₂ (wenig). 2. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 35 mg (11%) **4c**. 3. Fraktion (grünbraun): Umkristallisation aus Hexan/Toluol (10:1) ergab 30 mg (9%) **9** in Form braungrüner Kristalle, die sich oberhalb 195°C zersetzen.

C₁₉H₁₉CoGeMoNiO₅ (613.5) Ber. C 37.20 H 3.12 Co 9.61 Gef. C 37.30 H 3.17 Co 9.78 Molmasse 614 (bez. auf ⁷⁴Ge, ⁵⁸Ni und ⁹⁶Mo, EI-MS)

4. Fraktion (grün): **7** (wenig). 5. Fraktion (rot): **2c** (wenig).

μ_3 -(*tert*-Butylgermylin)-dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)- μ_3 -hydrido-cyclo-(tricarbonylco-balt)(tricarbonylisen)molybdän(Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo) (**10**): 0.36 g (0.57 mmol) **4c** und 0.12 g (0.56 mmol) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (**3**) wurden in 50 ml THF 48 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 40 ml Hexan überschichtet und mit 40 ml 40proz. Phosphorsäure angesäuert. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit 0.060 g (0.60 mmol) Triethylamin versetzt. Das schwerlösliche Triethylammoniumsalz wurde abfiltriert und mit 30 ml Hexan versetzt. Nach Ansäuern mit 30 ml 40proz. Phosphorsäure und Ausschüt-teln wurde die organische Phase i. Vak. auf ca. 10 ml eingengt. Kristallisation bei -30°C ergab 70 mg (20%) **10**. Chromatographie des Filtrats nach Abtrennen des Triethylammoniumsalzes über eine 2.5×20 cm-Kieselgelsäule mit Hexan (1. Fraktion) und Hexan/Benzol (4: 1) (2. Frak-tion) ergab als erste, violette Fraktion wenig **1c**. Die zweite, grüne Fraktion hinterließ nach Ent-fernen des Lösungsmittels i. Vak. 40 mg (20%) **7**.

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{CoFeGeMoO}_8$ (630.6) Ber. C 32.28 H 2.40 Fe 8.86 Gef. C 32.33 H 2.21 Fe 8.73

12a³⁾: 0.18 g (0.24 mmol) **11a** wurden mit 0.08 g (0.16 mmol) **2a** in 50 ml Benzol 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 15 ml Hexan/Benzol (5: 1) aufgenommen und mit Hexan/Benzol (5: 1) über eine 2×20 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Die erste, violette Fraktion ergab nach Entfernen des Lösungs-mittels i. Vak. ca. 10 mg **11a**. Die zweite, braune Fraktion lieferte nach Umkristallisieren aus Hexan/Benzol (5: 1) bei -30°C 0.16 g (81%) **12a**.

Tab. 7. Atomparameter für **10**

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23	DEQ
MO	0.6729(2)	0.1284(2)	0.0402(9)	0.049(1)	0.0225(8)	0.046(1)	0.0009(9)	-0.014(2)	-0.009(2)	0.039(1)
CE	0.6251(2)	0.3507(2)	0.0380(9)	0.051(1)	0.0202(9)	0.055(1)	0.004(1)	-0.001(2)	0.012(2)	0.042(1)
CO	0.5388(4)	0.2432(7)	-0.0714(8)	0.039(1)	0.030(1)	0.034(1)	-0.012(1)	0.009(1)	0.000(1)	0.034(1)
FE	0.5395(5)	0.2426(8)	0.1542(9)	0.043(2)	0.032(2)	0.078(2)	0.016(1)	0.030(2)	0.007(2)	0.051(2)
C41	0.671(1)	0.520(1)	0.024(2)	0.042(2)						0.042(2)
C42	0.734(2)	0.528(2)	0.118(2)	0.093(2)						0.093(2)
C43	0.604(1)	0.592(2)	0.020(2)	0.094(2)						0.094(2)
C44	0.713(2)	0.558(2)	-0.093(2)	0.086(2)						0.086(2)
C11	0.748(1)	0.211(1)	-0.061(2)	0.034(2)						0.034(2)
C11	0.786(1)	0.265(2)	-0.124(2)	0.100(2)						0.100(2)
C12	0.730(1)	0.203(2)	0.171(2)	0.075(2)						0.075(2)
O12	0.780(1)	0.241(2)	0.231(1)	0.072(2)						0.072(2)
C13	0.724(1)	-0.0427(9)	0.129(1)	0.051(2)						0.051(2)
C14	0.752(1)	-0.0306(9)	0.037(1)	0.056(2)						0.056(2)
C15	0.686(1)	-0.0550(9)	-0.056(1)	0.036(2)						0.036(2)
C16	0.617(1)	-0.0691(9)	0.012(1)	0.040(2)						0.040(2)
C17	0.641(1)	-0.0500(9)	0.126(1)	0.043(2)						0.043(2)
C21	0.594(1)	0.250(2)	-0.193(2)	0.059(2)						0.059(2)
O21	0.601(1)	0.253(2)	-0.292(2)	0.117(2)						0.117(2)
C22	0.478(2)	0.375(2)	-0.076(2)	0.071(2)						0.071(2)
O22	0.443(1)	0.465(1)	-0.103(1)	0.061(2)						0.061(2)
C23	0.476(2)	0.100(2)	-0.059(2)	0.076(2)						0.076(2)
O23	0.437(1)	0.017(2)	-0.078(2)	0.088(2)						0.088(2)
C31	0.571(1)	0.255(2)	0.288(2)	0.051(2)						0.051(2)
O31	0.622(1)	0.263(2)	0.366(2)	0.092(2)						0.092(2)
C32	0.473(1)	0.366(2)	0.177(2)	0.045(2)						0.045(2)
O32	0.410(1)	0.435(1)	0.172(1)	0.061(2)						0.061(2)
C33	0.472(1)	0.124(2)	0.189(2)	0.055(2)						0.055(2)
O33	0.421(1)	0.053(2)	0.209(2)	0.076(2)						0.076(2)

Tab. 8. Atomparameter für **12b**

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23	Ueq
W	-0.1412(2)	0.1218(1)	0.2283(2)	0.047(1)	0.0262(2)	0.0415(2)	-0.0042(7)	0.0148(8)	0.0010(6)	0.0405(7)
MO	0.2524(4)	0.3297(2)	0.4454(4)	0.051(2)	0.032(2)	0.042(2)	-0.011(2)	0.014(2)	0.003(1)	0.045(2)
GE	0.1023(5)	0.2094(2)	0.4257(3)	0.043(2)	0.029(2)	0.038(2)	-0.003(2)	0.015(2)	0.002(2)	0.038(2)
CO1	0.3832(6)	0.2106(3)	0.5618(6)	0.047(3)	0.044(3)	0.055(3)	0.008(2)	0.019(2)	0.004(2)	0.050(2)
CO2	0.2083(7)	0.2566(3)	0.6965(6)	0.061(3)	0.050(3)	0.038(3)	-0.005(2)	0.022(2)	0.000(2)	0.050(2)
C11	0.437(4)	0.215(2)	0.389(4)	0.070(5)						0.070(5)
O11	0.454(3)	0.220(2)	0.272(3)	0.103(5)						0.103(5)
C12	0.364(4)	0.122(2)	0.584(4)	0.074(5)						0.074(5)
O12	0.365(4)	0.062(2)	0.590(4)	0.140(5)						0.140(5)
C13	0.565(4)	0.240(2)	0.736(3)	0.057(5)						0.057(5)
O13	0.679(3)	0.277(1)	0.839(3)	0.078(5)						0.078(5)
C21	0.007(4)	0.295(2)	0.671(4)	0.071(5)						0.071(5)
O21	-0.133(3)	0.250(2)	0.644(3)	0.116(5)						0.116(5)
C22	0.259(4)	0.188(2)	0.821(4)	0.064(5)						0.064(5)
O22	0.311(3)	0.145(2)	0.908(3)	0.101(5)						0.101(5)
C23	0.324(4)	0.327(2)	0.833(3)	0.055(5)						0.055(5)
O23	0.402(3)	0.369(2)	0.937(3)	0.092(5)						0.092(5)
C31	0.123(3)	0.297(2)	0.210(3)	0.046(5)						0.046(5)
O31	0.063(3)	0.285(1)	0.072(3)	0.067(4)						0.067(4)
C32	0.045(4)	0.361(2)	0.434(4)	0.083(5)						0.083(5)
O32	-0.070(3)	0.381(2)	0.439(3)	0.093(5)						0.093(5)
C33	0.315(2)	0.437(1)	0.370(2)	0.070(5)						0.070(5)
C34	0.423(2)	0.395(1)	0.347(2)	0.062(5)						0.062(5)
C35	0.530(2)	0.376(1)	0.505(2)	0.077(5)						0.077(5)
C36	0.489(2)	0.406(1)	0.626(2)	0.050(5)						0.050(5)
C37	0.356(2)	0.444(1)	0.542(2)	0.078(5)						0.078(5)
C41	-0.232(3)	0.210(2)	0.199(3)	0.054(5)						0.054(5)
O41	-0.279(3)	0.261(1)	0.182(3)	0.068(4)						0.068(4)
C42	-0.360(4)	0.092(2)	0.226(4)	0.082(5)						0.082(5)
O42	-0.484(3)	0.073(1)	0.233(3)	0.085(5)						0.085(5)
O43	-0.083(4)	0.094(2)	0.450(3)	0.056(5)						0.056(5)
O43	-0.041(3)	0.074(1)	0.586(3)	0.076(5)						0.076(5)
C44	-0.234(2)	0.070(1)	-0.034(2)	0.077(5)						0.077(5)
C45	-0.113(2)	0.125(1)	-0.024(2)	0.064(5)						0.064(5)
C46	0.042(2)	0.112(1)	0.099(2)	0.056(5)						0.056(5)
C47	0.017(2)	0.049(1)	0.164(2)	0.068(5)						0.068(5)
C48	-0.154(2)	0.023(1)	0.082(2)	0.059(5)						0.059(5)

Tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)molybdän]- μ_4 -germantetrayl-wolfram(Co – Co, 2 Co – Mo) (**12b**): Wie **12a** aus 0.11 g (0.13 mmol) **11b** und 0.040 g (0.08 mmol) **2a**. Die erste, violette Fraktion ergab ca. 10 mg **11b**. Die zweite, braune Fraktion ergab 0.090 g (76%) **12b** in Form schwarzbrauner Kristalle vom Schmp. 244 °C (Zers.).

C₂₁H₁₀Co₂GeMoO₁₁W (908.6) Ber. C 27.76 H 1.11 Co 12.97 Gef. C 27.91 H 0.77 Co 12.48 Molmasse 908 (bez. auf ⁷²Ge, ⁹⁶Mo und ¹⁸⁴W, FD-MS)

Dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)[dicarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)eisen]- μ_4 -germantetrayl-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)molybdän(Co – Co, 2 Co – Mo) (**12d**): 0.10 g (0.15 mmol) **11d** wurden mit 0.070 g (0.14 mmol) **2a** in 30 ml Benzol 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 15 ml warmem Hexan aufgenommen. Kristallisation bei – 30 °C ergab 0.060 g (53%) **12d** in Form dunkelbrauner Kristalle vom Schmp. 223 °C.

C₂₀H₁₀Co₂FeGeMoO₁₀ (752.5) Ber. C 31.92 H 1.34 Fe 7.42 Gef. C 31.91 H 0.98 Fe 7.27

Umsetzung von 11e mit 2a: 0.15 g (0.22 mmol) **11e** wurden mit 0.050 g (0.10 mmol) **2a** in 20 ml Benzol 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen. Kristallisation bei -30°C ergab 0.13 g (79%) **11a**.

Umsetzung von 11f mit 2a: 0.13 g (0.20 mmol) **11f** wurden mit 0.050 g (0.10 mmol) **2a** in 30 ml Benzol 4 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 10 ml Hexan/Benzol (5:1) aufgenommen und mit Hexan/Benzol (5:1) (1. und 2. Fraktion) bzw. Hexan/Benzol (2:1) (3. und 4. Fraktion) über eine 2.5×40 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (gelb): $\text{CoCp}(\text{CO})_2$ (wenig). 2. Fraktion (violett): Umkristallisation aus Hexan ergab ca. 20 mg (13%) **11a**. 3. Fraktion (braun): Umkristallisation aus Hexan/Benzol (5:1) ergab 80 mg **12a** (40% bezügl. **2a**).

Kristallstrukturanalysen*)

10: Ein Kristall der Größe $0.50 \times 0.51 \times 0.60$ mm wurde aus Hexan bei -30°C erhalten. Raumgruppe $Pna2_1$, $Z = 4$, $a = 1683.5$ (5), $b = 1091.8$ (5), $c = 1189.7$ (3) pm, $V = 2.187$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 1.91$, $d_{\text{gef.}} = 1.89$ g cm⁻³. 1521 absorptionskorrigierte Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $R = 0.091$, Restelektronendichten zwischen $+2.8$ und $-2.5 \times 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$. Atomparameter siehe Tab. 7.

12b: Ein Kristall der Größe $0.04 \times 0.12 \times 0.33$ mm wurde durch Abkühlen einer bei 40°C gesättigten Hexanlösung auf 0°C erhalten. Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 901.0$ (2), $b = 1984.9$ (3), $c = 892.5$ (3) pm, $\alpha = 90.67$ (2) $^{\circ}$, $\beta = 114.91$ (2) $^{\circ}$, $\gamma = 96.86$ (1) $^{\circ}$, $V = 1.434$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.10$, $d_{\text{gef.}} = 2.13$ g cm⁻³. 1802 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $R = 0.067$, Restelektronendichten zwischen $+2.7$ und $-2.1 \times 10^{-6} \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ in der Nähe der Schweratome. Atomparameter siehe Tab. 8.

Zu den Messungen diente ein Nonius-CAD4-Diffraktometer. Die Struktur von **10** wurde durch eine Kombination aus Patterson-Synthese und Direktmethoden, die von **12b** mit Direktmethoden gelöst. Bei den Verfeinerungen wurden nur die Metall- und Germaniumatome anisotrop gerechnet. Da in **10** das Eisen- und Cobaltatom kristallographisch nicht zu unterscheiden waren, wurde willkürlich von den beiden dasjenige mit den längeren Metall-Metall-Bindungen als Eisen bezeichnet. Zur Bestimmung der Lage des H-Atoms wurde die Methode von Orpen⁽¹⁾ angewendet.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50854, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

1) H. Vahrenkamp, Adv. Organomet. Chem. **22**, 169 (1983).

2) P. Gusbeth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **118**, 1746 (1985).

3) P. Gusbeth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **118**, 1758 (1985), vorstehend.

4) H. Beurich, R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2409 (1982).

5) R. A. Epstein, H. W. Withers und G. L. Geoffroy, Inorg. Chem. **18**, 942 (1979).

6) R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

7) J. A. Christie, D. N. Duffy, K. M. Mackay und B. K. Nicholson, J. Organomet. Chem. **226**, 165 (1982).

8) R. Boese und G. Schmid, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 349.

9) R. G. Teller und R. Bau, Struct. Bonding **44**, 1 (1981).

10) F. Richter und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3224, 3243 (1982).

11) G. Orpen, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1980**, 2509.

12) H. P. Humphries und H. D. Kaesz, Prog. Inorg. Chem. **25**, 145 (1979).

13) H. Beurich und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2385 (1982).

14) R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).