

## Direkter Metallaustausch an Germyllidin-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

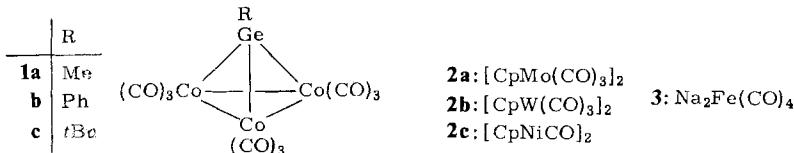
Es wurden die Reaktionen der Cluster  $RGeCo_3(CO)_9$  (**1**, R = Me, Ph, *t*Bu) und ihrer Folgeprodukte mit den Metallaustausch-Reagenzien  $[CpMo(CO)_3]_2$ ,  $[CpW(CO)_3]_2$ ,  $[CpNiCO]_2$  und  $Na_2Fe(CO)_4$  untersucht. Aus **1** und  $[CpM(CO)_3]_2$  (M = Mo, W) entstanden die Cluster  $RGeCo_2MCp(CO)_8$  (**4**, **5**), mit  $[CpNiCO]_2$  traten Umlagerungsreaktionen ein, und  $Na_2Fe(CO)_4$  führte nur für R = *t*Bu 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 Germyllidyn Tricobalt Clusters

The reactions of the clusters  $RGeCo_3(CO)_9$  (**1**, R = Me, Ph, *t*Bu) 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 = *t*Bu 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 verändern<sup>1)</sup>, verlangen zu ihrer Verwirklichung eine geeignete Kombination von Labilität und Inertheit im Bereich der Gerüstbausteine. Cluster mit mehrfach verbrückenden Germyllidin (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

Synthesen<sup>2)</sup> und reversiblen Öffnungen<sup>3)</sup> germlylidinverbrückter Cobaltcluster schien dies zu bestätigen. Versuche zum Metallaustausch nach der Co-As-Eliminierungs-methode waren jedoch wegen der Clusteröffnungs-Tendenz nicht unproblematisch<sup>3)</sup>. Zur Erweiterung des Spektrums germlylidinverbrückter Heterometallcluster wendeten wir deshalb auch die Methode<sup>4)</sup> 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**.

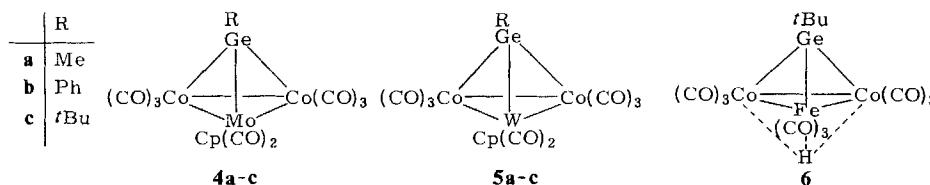


### Einfacher Metallaustausch

Der Austausch einer Co(CO)<sub>3</sub>-Einheit durch eine MCp(CO)<sub>2</sub>-Einheit (M = Mo, W) gelang in allen Fällen durch Umsetzung von **1** mit **2a, b** in siedendem Benzol. Der Mo-lybdäneinbau 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**<sup>3)</sup> 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 Stelle<sup>2)</sup> beschriebenen Vierkern-cluster mit Ge<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>Ni- und Ge<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>-Gerüst.

Auch der von *Geoffroy*<sup>5)</sup> aufgefundene Co(CO)<sub>3</sub>/HFe(CO)<sub>3</sub>-Austausch mit Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub> 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 trennen 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 Zersetzungerverhalten von **6** entspricht dem der analogen  $\mu_3$ -Methyllylidin-verbrückten Cluster<sup>5)</sup>.



Die neuen Cluster **5** und **6** sind durch Spektrenvergleich mit ihren Analoga<sup>3,5)</sup> 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,  $\text{cm}^{-1}$ )- und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , int. TMS, ppm) der Cluster **5** und **6**

		$\nu(\text{CO})$			$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{R})$
<b>5a</b>	2078 ss	2054 m	2030 Sch	2018 sst	1996 st	4.62
	1980 m	1965 Sch	1954 m	1890 m	1992 st	1.71
<b>5b</b>	2086 ss	2058 m	2031 Sch	2018 sst	2001 st	4.59
	1983 Sch	1969 Sch	1958 m	1939 ss	1890 m	7.90
<b>5c<sup>3)</sup></b>	2078 ss	2050 m	2026 Sch	2010 sst	1994 st	4.53
	1975 s	1964 Sch	1950 m	1933 s	1887 m	1.66
<b>6a<sup>4)</sup></b>	2088 m	2052 Sch	2038 sst	2026 st	2004 m	1.28
	1980 ss				1996 Sch	—

a) Hydridsignal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $-24.75$  ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ).Tab. 2. IR (Cyclohexan,  $\text{cm}^{-1}$ )- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{C}_6\text{H}_6$ , int. TMS, ppm) der Cluster **7**–**10**

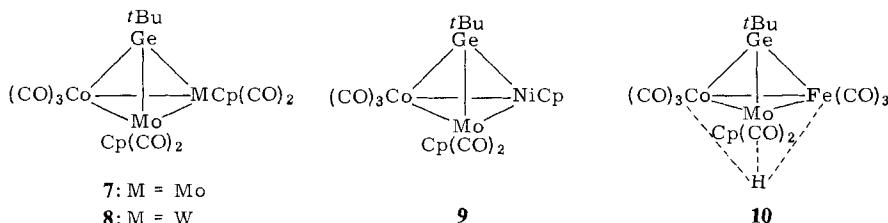
		$\nu(\text{CO})$			$\delta(\text{Cp})$	$\delta(t\text{Bu})$
<b>7</b>	2028 st	1976 st	1962 st	1951 sst	1938 st	1878 m(b)
	2028 st	1975 st	1960 st	1951 st	1936 st	1876 m(b)
<b>8</b>	2023 st	1976 st	1962 m	1945 sst	1888 m	4.53, 4.56
	2044 m	2026 ss	2008 st	1990 Sch	1938 sst	4.79, 4.89
<b>9</b>	1960 s	1948 s	1919 s	1890 ss		5.37
						1.80
<b>10a<sup>4)</sup></b>	2028 st	1976 st	1962 st	1951 sst	1938 st	1878 m(b)
	2028 st	1975 st	1960 st	1951 st	1936 st	1876 m(b)

a) Hydridsignal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $-16.14$  ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ).

## 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<sup>4,6)</sup> bereitet der zweite Metallaustausch-Schritt jedoch Schwierigkeiten durch die mit den drastischeren Reaktionsbedingungen verbundenen Zersetzungreaktionen. 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 CoMo<sub>2</sub>-Cluster **7**, Nebenprodukt war der Co<sub>3</sub>-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  $\mu_3$ -Methyllylidin-verbrückter Cluster<sup>4,6)</sup> vergleichbar, während dies für **10** der Fall ist<sup>6)</sup>. Die <sup>1</sup>H-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 Metallogermlylidin-Tricobalt-Cluster

Die Metallogermlylidin-Tricobalt-Cluster **11** sind aus den Clustern **1**<sup>3)</sup>, aber auch auf anderen Wegen<sup>2)</sup> zugänglich. *Mackay*<sup>7)</sup> hatte beobachtet, daß sich die externe Co(CO)<sub>4</sub>-Einheit in **11e** durch Umsetzung mit NaMn(CO)<sub>5</sub> 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 Metallogermlylidin-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**<sup>2,3)</sup> mit **2a**.

	$L_nM$	$L_nM$	$L_nM$	$L_nM$	
<b>11a</b>	$Cp(CO)_3Mo$				<b>12a</b>
<b>b</b>	$Cp(CO)_3W$			$Cp(CO)_3W$	
<b>c</b>	$(CO)_5Mn$				
<b>d</b>	$Cp(CO)_2Fe$				
<b>e</b>	$(CO)_4Co$				
<b>f</b>	$CpCONi$				

Die Cluster **11a**, **b** und **d** reagierten eindeutig und in guten Ausbeuten unter Austausch einer  $Co(CO)_3$ -Einheit im Cluster zu **12a**, **b** und **d**. Umgekehrt war die Situation bei **11e**, das nahezu quantitativ unter Austausch der externen  $Co(CO)_4$ -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  $Co(CO)_3$ -Einheiten bedeutet einen allerersten Ansatz zur Erstellung einer Hierarchie der Abgangsgruppen beim Metallaustausch.

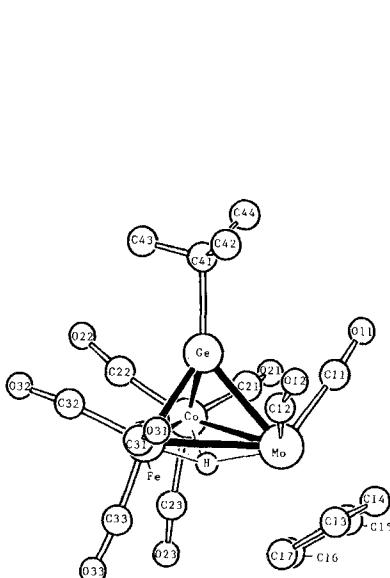
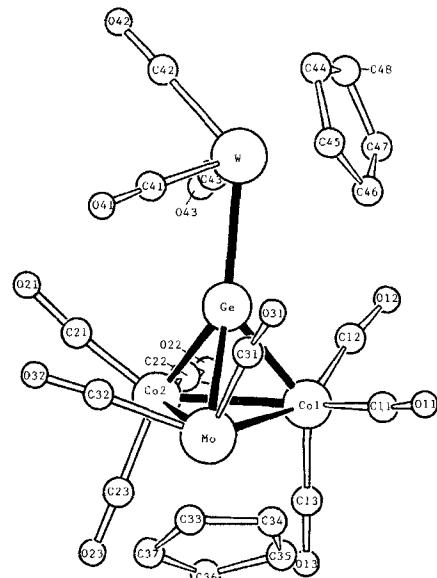
Die Konstitution von **12b** ist durch sein FD-Massenspektrum und seine Strukturbestimmung (s. u.), diejenige des von uns schon beschriebenen **12a**<sup>3)</sup> durch seine unabhängige Synthese abgesichert. Die IR-Spektren im v(CO)-Bereich sind für alle drei Verbindungen **12** recht ähnlich (in Benzol **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 Germlylidin-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. Detaildiskussionen verbieten 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 Fe – C31 – O31 und Co – C21 – O21 mehr als 20° von der Linearität abzuweichen scheinen. Es liegt ein verzerrt tetraedrisches FeCoMoGe-Gerüst vor, das im Vergleich zu denjenigen in **11d**<sup>2)</sup> und **e**<sup>8)</sup> deutlich aufgeweitet ist. Diese Aufweitung röhrt nicht nur von dem größeren Atomradius des Molybdäns her, sondern auch von der Gegenwart des Hydridliganden. Denn die Fe – Co-Bindung in **10** ist z. B. gegenüber der Co – Co-Bindung in **11d**<sup>2)</sup> um 9 pm verlängert, wie es allgemein bei hydridverbrückten Metall-Metall-Bindungen in Clustern der Fall ist<sup>9)</sup>. Die Germanium-Metall-Abstände sind dagegen normal, vgl. **11d**<sup>2)</sup>, **11e**<sup>8)</sup> und **12b** (s. u.). Die größte Ligandenhäufung in **10** liegt um das Molybdän vor. Dies zeigt sich darin, daß die Ge – C41-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  $\text{SFeCoMoCp}(\text{CO})_8$  eine äquatoriale Position einnimmt<sup>10</sup>.

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	C11-011	116(2)	Mo-Co-Ge	57.6(2)
Co-H	176	C12-012	118(2)	Fe-Co-Ge	55.1(3)
Mo-C11	196(2)	C21-021	119(3)	Mo-Ge-Fe	72.9(3)
Mo-C12	200(2)	C22-022	119(3)	Mo-Ge-Co	73.6(3)
Mo-C(Cp)	233 ± 4(1)	C23-023	114(3)	Fe-Ge-Co	71.4(2)
		C31-031	126(3)	Mo-H-Fe	114
C-C(Cp)	142 (fix)	C32-032	118(3)	Mo-H-Co	113
Ge-C41	201(2)	C33-033	118(3)	Fe-H-Co	100

Die Lage des H-Atoms in **10** wurde mit der Methode der Potentialminimums-Suche nach *Orpen*<sup>11)</sup> 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<sup>9,12</sup>. Eine Fluktuation des H-Atoms in Lösung ist nicht auszuschließen, da sein <sup>1</sup>H-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)	C11-011	112(4)	Mo-Co1-Co2	63.3(2)
Co1-Ge	229.8(6)	C12-012	119(5)	Mo-Co1-Ge	59.7(2)
Co2-Ge	232.8(6)	C13-013	113(3)	Co2-Co1-Ge	56.6(2)
W-Ge	258.9(4)	C21-021	117(4)	Mo-Co2-Co1	61.8(2)
		C22-022	116(4)	Mo-Co2-Ge	58.8(1)
Mo-C31	198(3)	C23-023	116(4)	Co1-Co2-Ge	55.5(2)
Mo-C32	201(4)	C31-031	113(3)	Mo-Ge-Co1	69.6(2)
Co1-C11	181(4)	C32-032	116(4)	Mo-Ge-Co2	70.3(2)
Co1-C12	178(4)	C41-041	114(4)	Mo-Ge-W	143.0(2)
Co1-C13	179(4)	C42-042	116(4)	Co1-Ge-Co2	67.9(2)
Co2-C21	173(3)	C43-043	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**. Erstere zeigt sich an den Verwandtschaftsbeziehungen zu **10** (s.o.), letzteres an denjenigen zu **11d**<sup>2</sup>. 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**<sup>8</sup> steht, aber der Situation in **11d**<sup>2</sup> entspricht. Die raumerfüllende Cp(CO)<sub>3</sub>W-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 MoCo<sub>2</sub>-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  $\text{PhCCo}_2\text{MoCp}(\text{CO})_8$ <sup>13)</sup> ergibt, in dem alle Metall-Metall-Bindungen um 10 pm kürzer sind.

Die in dieser und den beiden vorstehenden Arbeiten beschriebene Chemie Germyllidin-verbrückter Cluster hat sich als ähnlich fruchtbar erwiesen wie die der entsprechenden Methylidin-verbrückten Systeme<sup>4,13)</sup>. Neuartig sind die Möglichkeit zur  $\mu_4$ -Ge-Verbrückung<sup>2)</sup>, die gelegentlich beobachtete Labilität der Ge – R-Bindung<sup>3)</sup> und die Möglichkeit, das Germanium mit vier Metallatomen, die alle verschieden sein können, zu umgeben. Lohnend 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 beschrieben<sup>14)</sup>. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet. Die Darstellung der Ausgangskomplexe geschah wie beschrieben<sup>2,3)</sup>.

*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**

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

Tab. 6. Charakterisierung der neuen schwarzbraunen Komplexe **5**

	-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)- wolfram( $\text{Co} - \text{Co}$ , 2 $\text{Co} - \text{W}$ )	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analysen
				C H Co
<b>5a</b>	Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(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
<b>5b</b>	Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(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

$\mu_3$ -(*tert*-Butylgermylidin)-tricarbonyl- $\mu$ -hydrido-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)eisen(Co-Co, 2 Co-Fe) (6): 0.50 g (0.90 mmol) **1c** wurden mit 0.19 g (0.90 mmol) Na<sub>2</sub>Fe(CO)<sub>4</sub> 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 eingeengt. Bei -30°C wurde zur Kristallisation gebracht. Ausb. 80 mg (16%) dunkelbraunes **6**, das sich auch unter Inertgas bei -30°C langsam zersetzt.

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>Co<sub>2</sub>FeGeO<sub>9</sub> (556.5) Ber. C 28.06 H 1.81 Fe 10.04 Gef. C 28.11 H 1.55 Fe 9.35

$\mu_3$ -(*tert*-Butylgermylidin)-cyclo-[tricarbonylcobalt]bis[dicarbonyl( $\eta^5$ -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.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>CoGeMo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (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 <sup>74</sup>Ge und <sup>96</sup>Mo, FD-MS)

$\mu_3$ -(*tert*-Butylgermylidin)-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-cyclo-[dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)molybdän](tricarbonylcobalt)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.

C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>CoGeMoO<sub>7</sub>W (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 <sup>72</sup>Ge, <sup>96</sup>Mo und <sup>184</sup>W, FD-MS)

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

$\mu_3$ -(*tert*-Butylgermylidin)-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-cyclo-[ $\mu$ ( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)nickel]-tricarbonylcobalt)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)<sub>2</sub> (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.

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>CoGeMoNiO<sub>5</sub> (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 <sup>74</sup>Ge, <sup>58</sup>Ni und <sup>96</sup>Mo, EI-MS)

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

$\mu_3$ -(tert-Butylgermylidin)-dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -hydrido-cyclo-(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)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 Ausschütteln wurde die organische Phase i. Vak. auf ca. 10 ml eingeengt. Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  ergab 70 mg (20%) **10**. Chromatographie des Filtrats nach Abtrennen des Triethylammoniumsalzes über eine  $2.5 \times 20$  cm-Kieselgelsäule mit Hexan (1. Fraktion) und Hexan/Benzol (4:1) (2. Fraktion) ergab als erste, violette Fraktion wenig **1c**. Die zweite, grüne Fraktion hinterließ nach Entfernen 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

**12a**<sup>3)</sup>: 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  $2 \times 20$  cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Die erste, violette Fraktion ergab nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ca. 10 mg **11a**. Die zweite, braune Fraktion lieferte nach Umkristallisieren aus Hexan/Benzol (5:1) bei  $-30^\circ\text{C}$  0.16 g (81%) **12a**.

Tab. 7. Atomparameter für **10**

ATOM	X	Y	Z	U11	U22	U33	U12	U13	U23	U00
MO	0.6729(2)	0.1284(2)	0.0402(4)	0.049(1)	0.0225(8)	0.046(1)	0.0009(9)	-0.014(2)	-0.009(2)	0.039(1)
GE	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)
C11	0.671(1)	0.520(1)	0.024(2)	0.042(2)						0.042(2)
C12	0.734(2)	0.528(2)	0.118(2)	0.093(2)						0.093(2)
C13	0.604(1)	0.592(2)	0.020(2)	0.094(2)						0.094(2)
C14	0.713(2)	0.558(2)	-0.091(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)
C12	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)	-0.0166(9)	0.017(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)	0.049(2)						0.049(2)
C17	0.643(1)	-0.0609(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	0.419(1)	0.435(1)	0.172(1)	0.061(2)						0.061(2)
C33	0.472(1)	0.124(2)	0.169(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	U00
W	-0.1412(2)	0.1218(1)	0.2283(2)	0.047(1)	0.0262(8)	0.0416(9)	-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(4)	0.043(2)	0.029(2)	0.038(2)	-0.003(2)	0.015(2)	0.002(2)	0.038(2)
C01	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)
C02	0.2683(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)	0.249(2)	0.736(3)	0.057(5)						0.057(5)
O13	0.679(3)	0.277(1)	0.839(3)	0.078(5)						0.072(5)
C21	0.007(4)	0.255(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)	0.189(2)	0.821(4)	0.069(5)						0.069(5)
O22	0.311(3)	0.145(2)	0.908(3)	0.101(5)						0.101(5)
C23	0.324(4)	0.127(2)	0.893(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)	0.086(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)
O33	0.422(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)	0.060(5)						0.060(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(2)	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)	0.066(5)						0.066(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)	0.069(5)						0.069(5)

*Tricarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)/dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)molybdän- $\mu_4$ -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.).

$C_{21}H_{10}Co_2GeMoO_{11}W$  (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  $^{72}Ge$ ,  $^{96}Mo$  und  $^{184}W$ , FD-MS)

*Dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)/dicarbonyl( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)eisen- $\mu_4$ -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.

$C_{20}H_{10}Co_2FeGeMoO_{10}$  (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  $-30^{\circ}\text{C}$  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  $2.5 \times 40 \text{ cm}$ -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  $0.50 \times 0.51 \times 0.60 \text{ mm}$  wurde aus Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten. Raumgruppe  $Pna2_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1683.5$  (5),  $b = 1091.8$  (5),  $c = 1189.7$  (3) pm,  $V = 2.187 \text{ nm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 1.91$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.89 \text{ g cm}^{-3}$ . 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  $0.04 \times 0.12 \times 0.33 \text{ mm}$  wurde durch Abkühlen einer bei  $40^{\circ}\text{C}$  gesättigten Hexanlösung auf  $0^{\circ}\text{C}$  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) $^{\circ}$ ;  $V = 1.434 \text{ nm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 2.10$ ,  $d_{\text{gef.}} = 2.13 \text{ g cm}^{-3}$ . 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*<sup>11)</sup> 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. Kaez*, *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).