

Chirale Cluster mit μ_3 -Alkin- und μ_3 -Vinyliden-Liganden

Thomas Albiez, Wolfgang Bernhardt, Christine von Schnering, Eckehart Roland, Harald Bantel und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 10. September 1986

Durch Umsetzung von alkinverbrückten Dicobalt-Komplexen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ wurden alkin- und vinylidenverbrückte Cluster des allgemeinen Typs $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-L})$ zugänglich. Auf diese und die homologen RuCo_2 -Cluster ließen sich die Reaktionstypen Metallaustausch und Alkin-Vinyliden-Umlagerung anwenden. Kombination beider Reaktionstypen in der geeigneten Reihenfolge lieferte insgesamt 16 neue Hetero-Dreikerncluster mit μ_3 -Alkin-Liganden und 29 entsprechende Verbindungen mit μ_3 -Vinyliden-Liganden. Es kamen interne Alkine R_2C_2 mit $\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$ und terminale Alkine HC_2R mit $\text{R} = \text{H, Me, }t\text{-Bu, Ph}$ zum Einsatz; letztere waren auch die Vorläufer der entsprechenden Vinyliden-Liganden C_2HR . Die entstehenden Metallgerüste waren vom FeCoNi -, FeCoMo -, FeCoW -, RuCoNi -, RuCoMo -, RuCoW -, FeNi_2 - und FeCo_2 -Typ. Die Alkin-Vinyliden-Umlagerungen auf den chiralen Clustern zeigten Diastereoselektivitäten zwischen 0 und 100%. Die kristallographisch bestimmte Molekülstruktur von $\text{RuCoWCp}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CCH-}t\text{-Bu})$ läßt sich so interpretieren, daß die Diastereoselektivität nicht auf sterischen Effekten beruht.

Chiral Clusters with μ_3 -Alkyne and μ_3 -Vinylidene Ligands

By reaction of alkyne-bridged dicobalt complexes with $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ or $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ alkyne- and vinylidene-bridged clusters of the general type $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-L})$ were accessible. These and the homologous RuCo_2 clusters could be subjected to the reaction types metal exchange and alkyne-vinylidene rearrangement. Combination of both reaction types in the appropriate sequence yielded altogether 16 new hetero trinuclear clusters with μ_3 -alkyne ligands and 29 corresponding compounds with μ_3 -vinylidene ligands. Internal alkynes R_2C_2 with $\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$ and terminal alkynes HC_2R with $\text{R} = \text{H, Me, }t\text{-Bu, Ph}$ were used; the latter were also the precursors of the corresponding vinylidene ligands. The resulting metal frameworks were of the FeCoNi , FeCoMo , FeCoW , RuCoNi , RuCoMo , RuCoW , FeNi_2 , and FeCo_2 types. The alkyne-vinylidene rearrangements on the chiral clusters showed diastereoselectivities between 0 and 100%. The crystallographically determined molecular structure of $\text{RuCoWCp}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CCH-}t\text{-Bu})$ allows to interpret the diastereoselectivity as not resulting from steric effects.

Die bereits sehr umfangreiche Chemie metallorganischer Alkinkomplexe erlebt in den letzten Jahren eine Renaissance. Die zunehmende Leistungsfähigkeit strukturanalytischer Methoden hat es möglich gemacht, die ungewöhnlichen Reaktivitäten des Alkinliganden und die zahlreichen Umwandlungsmöglichkeiten der Komplexgerüste zu verfolgen. Für Cluster mit Alkinliganden bedeutet dies regioselektive Reaktionen¹⁾, Auf- und Abbausequenzen im anorganischen²⁾ wie im organischen³⁾ Molekülteil sowie Gerüstumwandlungen⁴⁾. Weitere Herausforderungen in der Cluster-Alkin-Chemie bestehen darin, Stereo-Diskriminierung durch Einführung von Chiralität anzustreben sowie die oft für Komplexsynthesen zu reaktiven terminalen Alkine systematisch einzubringen. Beides ist nicht nur von theoretischem Interesse^{5,6)}, sondern eröffnet auch neue Reaktionswege^{7,8)}.

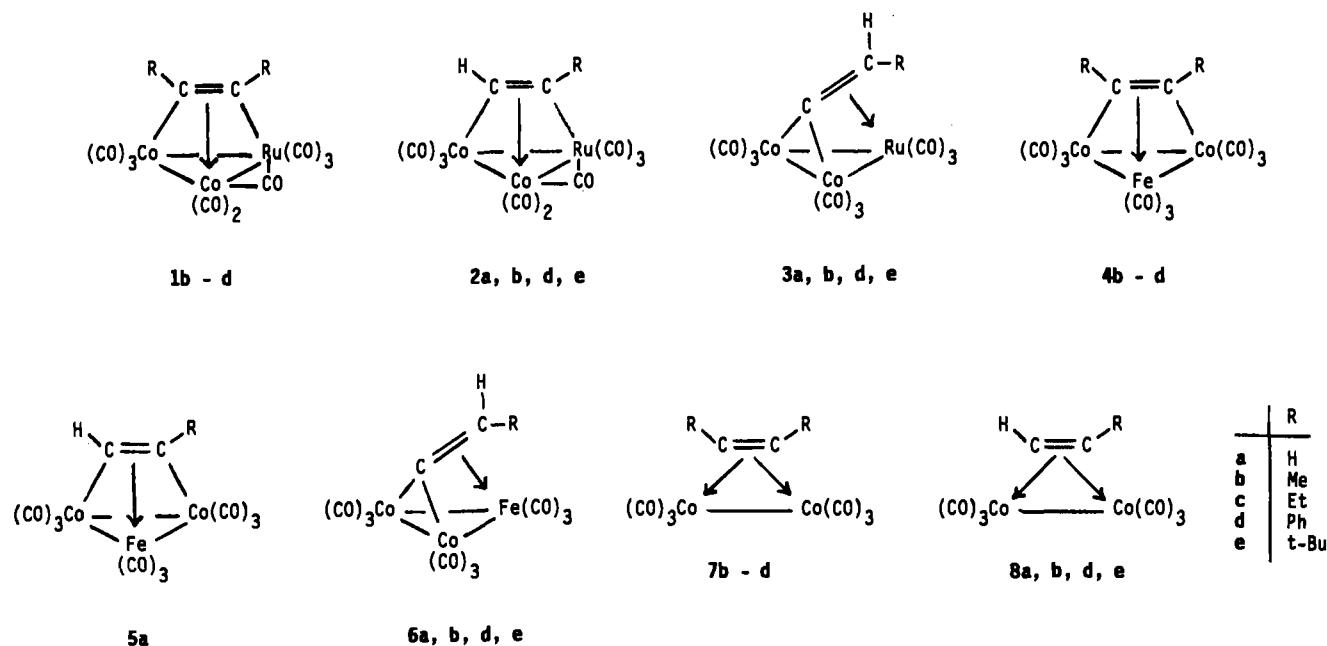
Wir haben durch Überdachung von $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ unter sehr milden Bedingungen einen Zugang zur Mehrzentren-Anbindung von Acetylen und terminalen Alkinen gefunden⁹⁾, wodurch prochirale $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-L})$ -Cluster ($\text{L} = \text{Alkin oder Vinyliden}$) erhältlich wurden. Wir erwarteten, daß mit den verschiedenen Metallaustausch-Methoden¹⁰⁾ daraus chirale RuCoM -Cluster entstehen sollten. Da entsprechende $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-L})$ -Cluster bisher nur unbequem und unsystematisch zugänglich waren, suchten wir auch für sie nach einer gezielten Synthese als Voraussetzung für den anschließenden Metallaustausch. Die vorliegende Arbeit, von der Einzelheiten schon kurz mitgeteilt wurden⁸⁾, be-

schreibt die Synthesen der prochiralen FeCo_2 - und der chiralen FeCoM - und RuCoM -Cluster. Über die Ausnutzung der Reaktivität der Alkin- und Vinyliden-Liganden wird später berichtet.

Prochirale Cluster

Die RuCo_2 -Komplexe **1**, **2** und **3** mit internen Alkinen, terminalen Alkinen und Vinyliden-Gruppen als μ_3 -Liganden haben wir schon beschrieben⁹⁾. Von den entsprechenden FeCo_2 -Komplexen **4**, **5** und **6** waren **4c**¹¹⁾, **4d**¹²⁾ und **6a**¹³⁾ bekannt. Ihr ungewöhnlicher Syntheseweg durch thermischen Abbau von $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ in Gegenwart des Alkins zum Cluster **4** ließ sich zwar von uns zur Darstellung von **4b** aus $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ und Me_2C_2 nutzen, doch waren die Ausbeuten dabei wiederum sehr schlecht. Als wesentlich besser erwies sich die auch in anderen Zusammenhängen^{2b,14)} schon bewährte Methode des Ankondensierens von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fragmenten an reaktive Mehrkernkomplexe. Als Quelle der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fragmente diente $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, als reaktive Mehrkernkomplexe boten sich die bequem zugänglichen¹⁵⁾ alkinverbrückten Co_2 -Verbindungen **7b-d** an. Bei Verwendung von überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ fielen so die Cluster **4b-d** in Ausbeuten bis 50% an. Sie sind damit für die chemische Untersuchung ihres Alkinliganden zugänglich.

Die Versuche, auf dem gleichen Wege zu den Clustern **5** mit verbrückendem terminalen Alkin zu kommen, waren nur in einem Fall erfolgreich. Aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und **8a** bildete sich bei Raumtemperatur in mäßigen Ausbeuten **5a**, das als



Grundkörper der Reihe Interesse beansprucht. Die drei anderen Komplexe **8** reagierten unterhalb der Temperatur für die Alkin-Vinyliden-Umwandlung nicht mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ oder $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Mit dem *tert*-Butylacetylen-Komplex **8e** entstand schon bei Raumtemperatur der Vinyliden-verbrückte Cluster **6e**, die Methyl- und Phenylacetylen-Ausgangsverbindungen **8b** und **d** führten beim Erhitzen direkt zu **6b** und **d**. Wie beim RuCo_2 -System sind damit die CCHR-verbrückten Cluster thermisch stabiler als die HCCR-verbrückten. Daß die Alkin-Vinyliden-Umwandlung auf der Stufe der Drei-kerncluster stattfindet, wurde durch die thermische Umwandlung von **5a** in **6a** plausibel gemacht. Der beste und dem beschriebenen Verfahren¹³⁾ weit überlegene Weg zu **6a** ist aber die direkte Umsetzung von **8a** mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem THF.

Die im festen Zustand braunschwarzen, in Lösung braunen Komplexe **4–6** sind in Lösung lufstempfindlich, im festen Zustand aber an der Luft handhabbar. Ihre Spektren (vgl. Tab. 1) bestätigen für die alkinverbrückten Vertreter **4** und **5** den aus Strukturanalysen^{9,11)} und durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie^{11,16)} bekannten Strukturunterschied zu den entsprechenden RuCo_2 -Verbindungen **1** und **2**. Letztere besitzen eine CO-Brücke und haben bei eingefrorener Fluktuation den Alkinliganden parallel zu einer Ru–Co-Bindung. Erstere haben nur terminale CO-Liganden (IR-Spektren). Wegen der in Komplexen der leichteren Metalle auch leichteren Fluktuation ist anzunehmen, daß in

den FeCo_2 -Clustern **4** und **5** der Alkinligand einer sehr schnellen propellerartigen Rotation unterliegt. Da diese aber zu einem symmetrischen Zustand einfriert ($\text{C}=\text{C}$ parallel Co–Co, beide R-Gruppen chemisch äquivalent), ist ihre Energetik NMR-spektroskopisch nicht erfassbar: im Gegensatz zu den um Raumtemperatur beginnenden Aufspaltungen der NMR-Signale von **2a** und **e**⁹⁾ bleiben die NMR-Signale von **4b** bis -95°C scharf.

Chirale Cluster

Voraussetzung für die Gewinnung chiraler Cluster des hier beschriebenen Typs mit RuCoM' - und FeCoM' -Gerüsten war die Anwendbarkeit des Metallaustauschs¹⁰⁾ auf die Ausgangscluster **1–6**. Andere Wege zu entsprechenden Verbindungen sind zwar beschrieben, z. B. zu alkinverbrückten Systemen mit FeCoNi ¹⁷⁾, RuCoNi ¹⁷⁾ und FeMoNi -Gerüst¹⁸⁾, doch sind die Synthesen nicht verallgemeinerungsfähig und die Ausbeuten nicht immer befriedigend. Es zeigte sich nun, daß unsere Metallaustausch-Varianten in diesem Fall zwar nicht immer funktionierten, aber trotzdem die meisten der gewünschten Verbindungen zugänglich machten. Zum Einsatz kamen jeweils die erfolgreichsten Metallaustausch-Reagenzien $[\text{CpNiCO}]_2$, $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ und $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$. Einige Versuche mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$ und $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) lieferten keine bzw. nur unbefriedigende Ergebnisse.

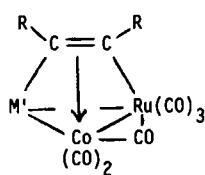
Tab. 1. IR (C_6H_{12} , cm^{-1})- und ^1H -NMR-Spektren (CDCl_3 , int. TMS, ppm, Hz) der neuen FeCo_2 -Cluster **4–6**

	$\nu(\text{CO})$						$\delta/J(\text{R})$	$\delta/J(\text{H})$
4b	2096 s	2054 st	2036 sst	2017 s	1970 s		2.61	
5a	2105 s	2062 st	2048 sst	2030 m	1977 m			9.13 (br.)
6b	2104 s	2058 sst	2050 sst	2042 Sch	2020 s	1978 Sch	2.00/D 6.0	5.66/Q 6.0
6d	2104 s	2060 sst	2050 sst	2042 Sch	2025 s	1982 s	1977 s	7.38/M
6e	2100 s	2053 st	2045 sst	2038 Sch	2020 s	1978 Sch	1975 s	6.97/S 5.88

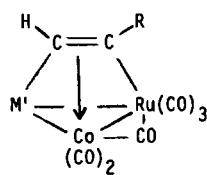
Problemlos war der Metallaustausch bei den RuCo₂-Clustern **1** mit internen Alkinen. Er wurde mit **1b-d** für den Nickel-Einbau und mit **1b** für den Molybdän- bzw. Wolframeinbau versucht und führte zu den RuCoNi-Clustern **9b-d** und den RuCoMo- bzw. RuCoW-Clustern **10b** und **11b**. Für **9c** und **d** wurde soeben¹⁷⁾ eine mit geringeren Ausbeuten verlaufende alternative Synthese beschrieben. Auch in die RuCo₂-Cluster **2** mit terminalen Alkinen ließen sich Molybdän und Wolfram einbringen. Es wurden so die komplette Reihe **13a, b, d, e** der RuCoMo-Vertreter und die beiden RuCoW-Vertreter **14a** und **e** zugänglich. Notorisch niedrige Ausbeuten behinderten hier die Gewinnung der Methyl- und Phenylacetylen-verbrückten RuCoMo-Komplexe **13b** und **d**, für die damit der Syntheseweg durch H₂-Abspaltung aus HRuCoMoCp(CO)₈(μ_3 -C—CH₂R)⁷⁾ besser zu sein scheint. Ein Nickel-Einbau in die Cluster **2** war fast nicht möglich, da sich diese Reaktion nicht auf der Stufe der alkinverbrückten Produkte anhalten ließ. Es konnte so nur **12e** erhalten werden, aber in unreiner Form und begleitet von **15e**, dem Produkt einer Alkin-Vinyliden-Umwandlung. In den beiden anderen Fällen (ausgehend von **2a** und **b**) wurden nur die vinylidenverbrückten RuCoNi-Cluster **15a** und **b** isoliert, von denen das ölige **15a** wieder unrein war. **15e** war in besserer Ausbeute durch Metallaustausch ausgehend vom vinylidenverbrückten Ausgangscluster **3e** erhältlich. Es lassen sich jedoch keine allgemeingültigen Aussagen darüber machen, welches der beiden Verfahren zur Gewinnung der vinylidenverbrückten RuCoM'-Cluster (erst Metallaustausch, dann Ligandumlagerung oder umgekehrt) günstiger ist. So waren alle vier vinylidenverbrückten RuCoMo-Cluster **16a, b, d** und **e** sowohl aus den alkinverbrückten RuCoMo-Vorläufern **13** als auch aus den vinylidenverbrückten RuCo₂-Vorläufern **3** zugänglich. Erstere

Methode liefert stets hohe Ausbeuten, leidet aber z. B. bei **16b** an der niedrigen Ausbeute des Vorläufers **13b**; letztere Methode hat den Vorteil, daß sie bei hohen Ausbeuten der 2→3-Umwandlung als Eintopfreaktion durchführbar ist. Ähnliches gilt auch für die Gewinnung der RuCoW-Cluster **17**, von denen **17a** nur aus **14a** dargestellt wurde, während **17e** besser über **14e** als über **3e** zugänglich ist.

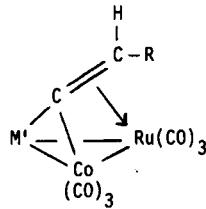
Bei den Metallaustauschversuchen an den FeCo₂-Clustern **4-6** zeigte sich die im Vergleich zum RuCo₂-System höhere Labilität dieses leichteren Übergangsmetallsystems darin, daß einige Reaktionen nur Zersetzungprodukte lieferten und daß Heterometall-Cluster mit verbrückenden terminalen Alkinen gar nicht zugänglich waren. Letzteres beruht im wesentlichen darauf, daß von den FeCo₂-Ausgangsclustern **5** nur **5a** erhältlich war, welches sich nicht zu einem Acetylen-verbrückten FeCoNi- oder FeCoMo-Cluster umsetzen ließ. Erstes zeigte sich in den Umsetzungen von **4c** und **d** mit NaMoCp(CO)₃, die nicht zu einem Molybdän-Einbau, sondern zu Redoxreaktionen unter Bildung von [CpMo(CO)₃]₂ führten. Einzig **4b** überstand die drei Metallaustauschreaktionen und ging wie gewünscht in **18b**, **19b** und **20b** über. Daß dies auch für **4c** und **d** mit [CpNiCO]₂ gelten sollte, läßt sich daraus vorhersagen, daß die zu erwartenden FeCoNi-Cluster schon beschrieben sind¹⁷⁾. Im Gegensatz zu den Schwierigkeiten bei den alkinverbrückten FeCoM'-Clustern ergab sich bei den vinylidenverbrückten Systemen ein lückenloses Bild. Sowohl von den FeCoNi-Verbindungen **21** als auch von den FeCoMo- bzw. FeCoW-Verbindungen **22** bzw. **23** waren alle vier Vertreter **a, b, d** und **e** ausgehend von den Clustern **6** durch Metallaustausch erhältlich. Die Ausbeuten waren dabei mäßig bis gut, die FeCoNi-Komplexe **21a** und **e** fielen wegen mangelnder Kristallisationsneigung nicht analysenrein an.



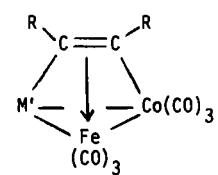
M' = NiCp : **9b-d**
M' = MoCp(CO)₂ : **10b**
M' = WCp(CO)₂ : **11b**



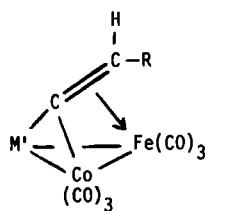
M' = NiCp : **12e**
M' = MoCp(CO)₂ : **13a,b,d,e**
M' = WCp(CO)₂ : **14a, e**



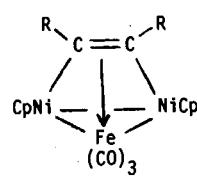
M' = NiCp : **15a, b, e**
M' = MoCp(CO)₂ : **16a,b,d,e**
M' = WCp(CO)₂ : **17a, e**



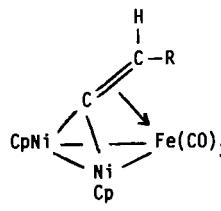
M' = NiCp : **18b**
M' = MoCp(CO)₂ : **19b**
M' = WCp(CO)₂ : **20b**



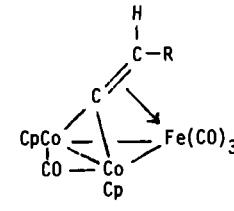
M' = NiCp : **21a,b,d,e**
M' = MoCp(CO)₂ : **22a,b,d,e**
M' = WCp(CO)₂ : **23a,b,d,e**



24b



25a,b,d,e



26a,b,d,e

R	
a	H
b	Me
c	Et
d	Ph
e	t-Bu

Als weitere Konsequenz der höheren Labilität der eisenhaltigen Cluster ist die Tatsache zu werten, daß bei allen Umsetzungen zum Nickel-Einbau Folgereaktionen auftraten, deren Produkte meist in höheren Ausbeuten als die gewünschten Produkte anfielen. So ergab sich in allen fünf Fällen (4b, 6a, b, d, e) ein zweifacher Co/Ni-Austausch, der zu den FeNi₂-Clustern 24b und 25a, b, d, e führte. Daneben wirkte das Reagenz [CpNiCO]₂ auch nur als Überträger von Cyclopentadienylgruppen, wodurch aus allen vier Clustern 6 die FeCo₂-Cluster 26a, b, d und e entstanden, von denen 26d nicht analysenrein war. Insgesamt sind so einschließlich der neuen Ausgangskomplexe 50 neue Cluster mit verbrückendem ungesättigten C₂-Liganden erhalten worden, von denen 14 zwei und 36 drei verschiedene Metallatome besitzen.

Produktidentifizierung

Da von den Grundkörpern der hier untersuchten Verbindungen^{9,11} sowie von einigen verwandten Komplexen mit drei verschiedenen Metallatomen^{5,17} Kristallstrukturanalysen vorliegen und da von 17e selbst eine Strukturbestimmung durchgeführt wurde (s. u.), war die Zuordnung der erhaltenen Verbindungen unproblematisch. Als Reinheitskriterien dienten die einfachen ¹H-NMR-Spektren (Tab. 2), die auch die Grundlage der Isomeriediskussion im nächsten Abschnitt sind. Die Verwandtschaftsbeziehungen wurden über die IR-Spektren etabliert (Tab. 3), aus denen auch hervorging, daß die Substanzen, die aus Isomerengemischen bestehen, auf diese Weise nicht von den isomerenreinen Ver-

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, int. TMS, ppm, Hz) der neuen Hetero-Cluster. Bei Isomerengemischen ist jeweils das häufigere Isomer zuerst genannt

δ / J (R)	δ / J (H)	δ (Cp)	δ / J (R)	δ / J (H)	δ (Cp)
9b 2.54 (br)		5.21	21a 4.60/6.0	4.27/6.0	5.35
9c 1.30 (br, 3H) 2.66 (br, 2H)		5.21	21b 1.80/6.0 1.96/6.0	5.67/6.0 5.13/6.0	5.40 5.33
9d 7.0 (M)		5.04	21d 7.3 (M)	5.00 (S)	5.46 5.23
10b 2.38, 2.47		5.24	21e 1.17 1.14	ca. 5.3	5.32 5.26
11b 2.58, 2.66		5.36	22a 4.80/4.0	4.33/4.0	5.43
12e 1.28	9.81 (br)	5.28	22b 1.73/6.0 1.95/6.0	5.90/6.0 5.20/6.0	5.53 5.27
13a 7.60/3.6	8.45/3.6	5.43	22d 7.4 (M)	6.72 (S)	5.80 5.43
13b 2.40 2.52	7.30 8.51	5.35 5.34	22e 1.12	6.05	5.55
13d 7.2 (M)	7.83 9.17	5.12 5.17	23a 5.32/4.0	4.32/4.0	5.53
13e 1.16	9.15 (br)	5.33	23b 1.82/6.0 2.00/6.0	6.07/6.0 ca. 5.5	5.55 5.40
14a 7.53/4.2	8.68/4.2	5.30	23d 7.15 (M)	7.06 (S)	5.58 5.54
14e 1.18	9.27 (br)	5.43	23e 1.10	6.26	5.60
15a 4.14/6.0	4.40/6.0	5.36	24b 2.58		5.24
15b 2.01/6.0 1.86/6.0	ca. 5.4	5.43 5.34	25a		5.14
15e 1.16 1.07	5.79 5.14	5.33 5.29	25b 1.86/6.0	5.30 (br)	5.43, 5.36
16a 4.81/3.0	4.36/3.0	5.42	25d 7.3 (M)	6.13	5.50, 5.37
16b 1.04/6.0	5.67/6.0	5.52	25e 1.20	7.41	5.16, 5.03
16d 7.25 (M)	6.67	5.43	26a		5.03
16e 1.07	5.92	5.44	26b 2.42/6.0	6.00 (br)	4.93, 4.72
17a 5.11/2.2	4.26/2.2	5.45	26d 6.9 (M)	6.76	4.45 (br)
17e 1.06	6.17	5.56	26e 1.43	6.20	4.86 (br)
18b 2.68, 2.61		5.20			
19b 2.48, 2.44		5.32			
20b 2.63, 2.58		5.34			

bindungen zu unterscheiden sind. In ausgewählten Fällen (s. exp. Teil) wurden die Zusammensetzungen der Substanzen über Massenspektren verifiziert.

Tab. 3. v(CO)-IR-Banden der neuen Hetero-Cluster

9b	2070st	2037sst	2007sst	1996sst	1987Sch	1974m	1887s
9c	2068m	2039sst	2007st	1996Sch	1979s	1894s	
9d	2072st	2042st	2010st	2001st	1980s	1883s	
10b	2079st	2046sst	2029Sch	2020st	2011Sch	1989s	1977m 1898s,br 1874s,br
11b	2075st	2042st	2030m	2014st	1986s	1978Sch	1969m 1905s,br 1873s,br
12e	2071m	2037sst	2007st	1997Sch	1976Sch	1962s	1886s,br
13a	2083st	2051sst	2035m	2025sst	1995m	1982ss	1910m 1880m
13b	2083st	2054sst	2028st	2020Sch	1996s	1982m	1978Sch 1908ss 1875ss
13d	2084st	2054sst	2029st	2020Sch	1985s	1978s	1890s,br 1869s,br
13e	2079st	2036sst	2016sst	1989st	1971m	1917s,br	1893s,br 18725ch
14a	2081m	2050sst	2023sst	1991s	1985Sch	1977m	1955s 1915s 1909s 1883s
14e	2076st	2054s	2031sst	2012sst	1987st	1982Sch	1969m 1885s
15a	2079m	2045sst	2016st	2012Sch	1991s		
15b	2071m	2041sst	2011sst	1985Sch	1977m		
15e	2072st	2040sst	2011sst	1998sst	1982Sch	1976m	
16a	2088st	2075s	2047sst	2029sst	2017st	1994st	1986st 1947s 1898ss 1865s
16b	2082st	2040sst	2021sst	1998st	1990m	1980m	1946s 1863m
16d	2084st	2044sst	2025sst	2003st	1990m	1980m	1946s 1860s
16e	2078st	2033sst	2018sst	1993st	1987m	1974st	1950m 1869m
17a	2083m	2073s	2042sst	2023sst	2011st	1990st	1980m 1941s 1898ss 1863s
17e	2078st	2032sst	2016sst	1992st	1984m	1972st	1946m 1868m
18b	2066m	2023sst	2015Sch	2006m	1964a		
19b	2075st	2032st	2022st	1987Sch	1981m	1970Sch	1954m 1901Sch 1874s,br
20b	2073st	2029sst	2021st	1985Sch	1978m	1966Sch	1949m 1900s,br 1877s,br
21a	2075st	2037sst	2018sst	2005st	1975m	1967m	
21b	2072m	2049m	2033sst	2010m	1990m		
21d	2080m	2040sst	2022st	2010m	1990Sch		
21e	2072st	2030sst	2018st	1990s	1970m,br		
22a	2073s	2064m	2030Sch	2022sst	2010st	1995st	1972m 1955s 1945m 1890ss
22b	2074s	2032st	2023sst	2010m	1992st	1985m	1975s 1965s 1945m 1885s,br
22d	2074m	2032st	2028sst	2020sst	1990st	1985m	1966s 1950s 1943s 1884s,br
22e	2072m	2029sst	2026sst	2017st	1995Sch	1986st	1968m 1960s 1950s 1890s
23a	2080s	2072m	2030sst	2019st	1992sst	1970m	1952s 1942s 1890ss,br
23b	2076st	2035sst	2025sst	2010st	1990s	1977m	1965s 1947s 1928Sch 1885s
23d	2072st	2032st	2025sst	2020sst	1990sst	1975Sch	1965s 1943s 1936s 1884s,br
23e	2072st	2032st	2020sst	1995Sch	1983st	1970m	1950Sch 1935sst 1887s,br
24b	2022st	1956st	1950Sch				
25a	2030st	1962sst	1954st				
25b	2040st	1983st	1963st				
25d	2030st	1965sst	1950st				
25e	2040st	1986st	1962st				
26a	2030st	1965st	1950st	1819m			
26b	2023sst	1965st	1944sst	1817m			
26d	2025sst	1965st	1948sst	1818m			
26e	2022sst	1965st	1945sst	1821m			

Die IR-Spektren belegen bei den Clustern 9, 12 und 26 die CO-Brücken. Für 10, 11, 13 und 14 sind sie in dieser Hinsicht uneindeutig, da den Mo- und W-Baueinheiten sehr niedrige v(CO)-Banden zukommen, die bis in den Bereich für CO-Brücken hineinreichen, vgl. Cluster 16 und 17, für die die Strukturanalyse von 17e CO-Brücken ausschließt. Eindeutig ist dagegen wieder, daß 15, 18, 21, 24 und 25 keine CO-Brücken haben. Aus den NMR-Spektren geht hervor, daß in allen Me₂C₂-verbrückten Clustern 9b–11b, und 18b–20b die beiden Methylgruppen stets, d. h. auch bei rascher Rotation des Alkins, in verschiedener chemischer Umgebung sind. Umgekehrt wird für 25b–e und 26b–e

klar, daß trotz des symmetrischen Metalldreiecks die beiden Cp-Liganden nicht äquivalent sind, im Gegensatz zur Situation bei **25a** und **26a**. Die mit terminalem Alkin verbrückten Cluster sind durch die Signallage des einzelnen H-Atoms leicht von den vinylidenverbrückten zu unterscheiden. Einige der Cluster **12–14** lassen durch Signalaufspaltungen bzw. -Verbreiterungen erkennen, daß die Rotation des Alkins behindert bzw. eingefroren ist. Bei **13b** stehen das dabei vorliegende häufigere und weniger häufige Isomer im Mengenverhältnis 2:1 zueinander, bei **13d** beträgt das Intensitätsverhältnis ca. 3:1. In einigen Fällen sind die Signale der einzelnen H-Atome unter den anderen NMR-Signalen verborgen, was sich für einen Fall (**23b**) durch Hochfeld-NMR-Messung in C_6D_6 auflösen ließ: hier tauchen die beiden Vinyliden-H-Quartetts bei 5.93 ppm (häufigeres Isomer) und 4.99 ppm auf. (Die Isomeriediskussion der vinylidenverbrückten Cluster **15–17** und **21–23** erfolgt im Abschnitt über Stereoselektivität.)

Die Kristallstrukturbestimmung von **17e** sollte für einen Fall die Konstitutionszuordnungen absichern und Material zur Diskussion der Stereoselektivität (s. u.) liefern. Abb. 1 und Tab. 4 fassen die Ergebnisse zusammen.

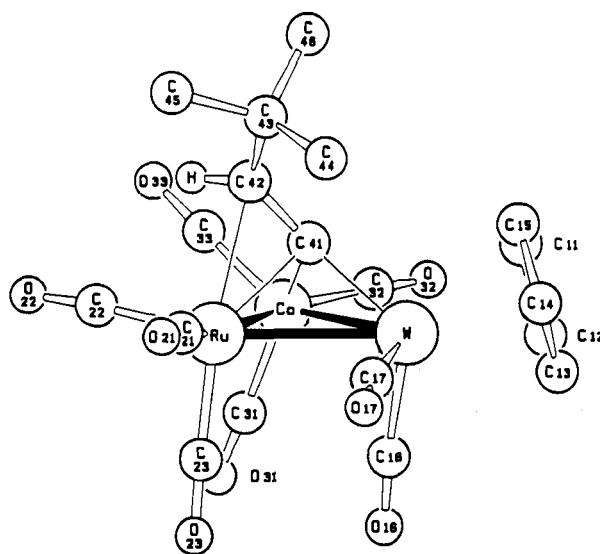


Abb. 1. Molekülstruktur von **17e**

Tab. 4. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [Grad] in **17e**

W-Ru	290.1 (1)	Ru-C (CO)	191 \pm 2 (2)
W-Co	272.3 (3)	Co-C (CO)	179 \pm 3 (2)
Ru-Co	262.4 (3)	C-O	114 \pm 3 (2)
W-C41	201 (1)	C41-C42	129 (2)
Ru-C41	210 (1)	C42-C43	158 (3)
Co-C41	195 (1)	C15...C44	369 (2)
Ru-C42	235 (2)	W-C41-C42	147 (1)
W-C (Cp)	235 \pm 3 (1)	Co-C41-C42	123 (1)
W-C (CO)	194/200 (1)	C41-C42-C43	128 (2)
		C41-C42-H	116 (2)

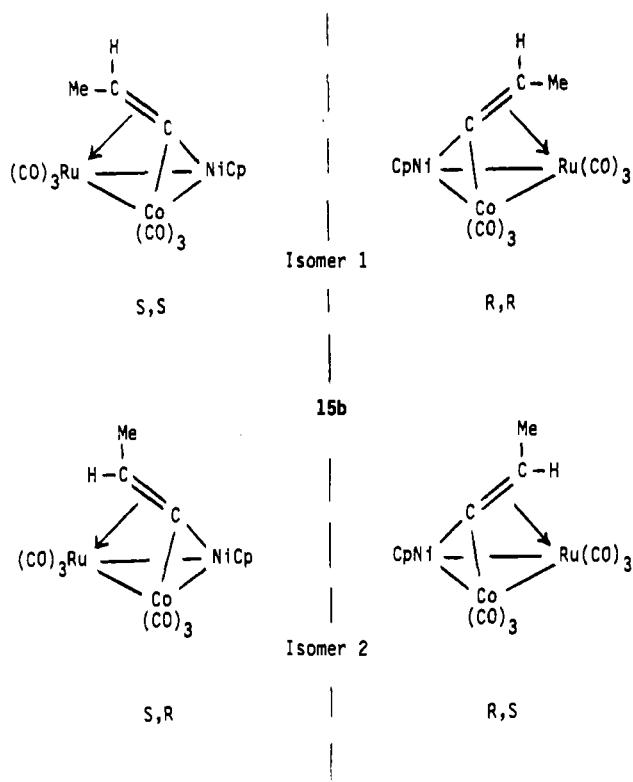
Die Struktur entspricht der Erwartung: die $WCp(CO)_2$ -Einheit ist an die Stelle einer $Co(CO)_3$ -Einheit in **3e** getreten, der Vinyliden-Ligand wirkt als π -Ligand gegenüber der geradzahligen Einheit $Ru(CO)_3$, und trotz der niedrigen $\nu(CO)$ -Banden liegt keine verbrückende CO-Gruppe vor. Alle Strukturdetails von **17e** lassen sich zwanglos auf diejenigen in der Stammsubstanz **3e**⁹ beziehen. Die Ru-Co-Bindungen sind gleich lang, die W-Ru und W-Co-Bindungen sind um 28 und 24 pm länger als in **3e**, die beiden Vinyliden-C-Ru-Abstände sind in beiden Fällen praktisch gleich lang, und der C41-C42-C43-Winkel ist in beiden Fällen um ca. 10° größer als es der sp^2 -Konfiguration entsprechen würde. Letztere Winkelauflaufweitung scheint sterischer Natur zu sein, denn sie korrespondiert bei **17e** und **3e** mit der Tatsache, daß der W-C41-C42-Winkel (bzw. der entsprechende Co-C-C-Winkel in **3e**) deutlich größer ist als der Co-C41-C42-Winkel, und entspricht damit einem Ausweichen der *tert*-Butylgruppe vor den anderen Liganden auf ihrer Seite. Daß damit trotzdem kein sterischer Zwang verbunden ist, geht aus der großen Länge (369 pm) des kürzesten intramolekularen Kontaktabstandes (C44-C15) in diesem Bereich des Moleküls hervor. Der Neigungswinkel der Vinyliden-C-C-Achse gegen die RuCoW-Ebene von 45.1° entspricht dem Wert von 47.2° in **3e**. Einzig der notorisch schwankende⁹ Vinyliden-C-C-Abstand weicht für **17e** mit 129 pm stark von dem für **3e** mit 137 pm ab, ähnelt aber dem in **3d**⁹ mit 125 pm. Weitergehende Aussagen zur Bindungssituation im Vinyliden-Liganden verbieten sich, weil das H-Atom als ein wichtiger Bestandteil nur in die Strukturverfeinerung mit einbezogen werden konnte, indem es mit fixem Abstand an C42 angebunden wurde.

Stereoselektivität

Während die stereochemische Beeinflussung organischer Reaktionen durch einkernige Metallkomplexe einschließlich der asymmetrischen Synthese sehr gut untersucht ist, sind die Möglichkeiten der Cluster hierzu noch kaum ausgeschöpft. Selbst Isomeriephänomene bei Clusterverbindungen sind nur in beschränktem Ausmaß untersucht. So gibt es einige Studien zur Gerüstsomerie¹⁹ und zur bevorzugten Anordnung von Liganden auf Clustern^{2,5}. Dazu kommen einige Ergebnisse zur Regioselektivität bei Reaktionen von Clustern mit Alkinen^{2,20} sowie einige Fälle von Tautomerie^{3,9}. Stereoselektivität bei organischen Umwandlungen in der Ligandensphäre von Clustern ist, obwohl von großer potentieller Bedeutung, unseres Wissens bisher unbekannt. Ihre anfängliche Beobachtung bei **16e** war der wesentliche Grund dafür, die große Zahl der hier beschriebenen Verbindungen herzustellen.

In den alkinverbrückten Heterometall-Clustern gibt es stets zwei oder drei mögliche Orientierungen des Liganden über dem Clustergerüst. Die theoretischen Aspekte für bevorzugte Orientierungen⁹ und für Umwandlungsmechanismen²¹ sind diskutiert worden, und einige Aktivierungsenthalpien der Alkin-Rotationen sind bestimmt worden⁹. Mit Ausnahme der sich aus den NMR-Spektren von **13b** und **d** andeutenden ungleichen Verteilung der Rotameren (s. o.) liefert die vorliegende Arbeit dazu keine neuen Aspekte.

Neuartig ist die Situation bei den vinylidenverbrückten Clustern mit drei verschiedenen Metallatomen **15–17** und **21–23**. Bei diesen sind nur in den CCH₂-Grundkörpern **a** die beiden Seiten des Vinyliden-Liganden (rechts, links) gleich, so daß nur ein Isomer möglich ist, das allerdings aus zwei Enantiomeren besteht. In allen anderen Fällen, d. h. mit CCHR-Liganden, ergeben sich durch Vertauschung von H und R zwei Ligandenanordnungen. Die betreffenden Cluster besitzen zwei Chiralitätszentren, von denen sich eines im äußeren C-Atom der Vinyliden-Einheit und das andere im Zentrum des Clusters lokalisieren läßt. Mithin sind insgesamt vier Stereoisomere möglich, die sich in zwei Enantiomerenpaare bzw. zwei Diastereomerenpaare zergliedern lassen. Dies sei am Beispiel von **15b** verdeutlicht, zusammen mit den Bezeichnungen, die sich aus unseren Vorschlägen zur R,S-Nomenklatur bei chiralen Clustern²²⁾ ergeben.



Den beiden verschiedenen Synthesewegen zu diesen Clustern entsprechen zwei Möglichkeiten, zur Diastereoselektivität zu kommen. Bei der Alkin-Vinyliden-Umlagerung (z. B. **12→15**) ist das Metallgerüst schon festgelegt, und die Gruppe CHR hat die Wahl zwischen zwei Orientierungen darüber. Beim Metallaustausch (z. B. **3→15**) hat die neu eintretende Gruppe die Wahl zwischen zwei Positionen unter der CHR-Gruppe. Ob im detaillierten Mechanismus diese beiden Synthesewege nicht identische Zwischenstufen besitzen, kann nicht entschieden werden. Die weitere Alternativen der Fluktuation der Vinyliden-Einheit über dem Metalldreieck kann jedoch ausgeschlossen werden. Denn einerseits verlangt die 18-Elektronen-Regel die π -Koordination der Vinyliden-Einheit an das geradzahlige Metallatom, zum anderen wurde das Vorliegen von starren Vinyliden-Liganden bis 100°C in Triosmium-Clustern nachgewiesen²³⁾.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die genannten Möglichkeiten und schließen ebenfalls die Vinyliden-Fluktuation aus. Die Komplexe **15–17** und **21–23** mit CCHR-Liganden zeigen durch ihre NMR-Spektren das Vorliegen von maximal zwei Isomeren (= Enantiomerenpaaren) an, und die Strukturanalyse von **17e** legt die Lage des Vinyliden-Liganden fest. Durch Variation der Heterometall-Einheiten M' und der Substituenten R hat sich die Diastereoselektivität der Produktbildung zwischen 0 und 100% variieren lassen. Dabei gilt (vgl. NMR-Spektren): a) alle Komplexe mit CpNi-Baugruppe (**15, 21**) enthalten beide Isomere zu exakt gleichen Teilen (keinerlei Stereoselektivität); b) bei den FeCoMo- und FeCoW-Clustern wird für R = Ph (**22d, 23d**) eine 3:1- und für R = Me (**22b, 23b**) eine 4:1-Bevorzugung eines Isomeren beobachtet; c) in allen anderen Fällen sind die Reaktionen diastereospezifisch, das heißt die RuCoMo- und RuCoW-Cluster **16** und **17** sowie die *tert*-Butyl-substituierten FeCoM'-Cluster **22e** und **23e** fallen in Form nur eines Isomeren an. Für die Fälle, bei denen dies möglich war (**15e, 16a, b, d, e, 17e**), wurde dieses Ergebnis auf beiden Wegen erzielt. Die hohen Ausbeuten, speziell bei **16d, e** und **17e**, schließen dabei aus, daß ein Isomer möglicherweise bei der Synthese oder der Aufarbeitung verloren ging. In den günstigsten Fällen (**15b, 21b, 22b, 23b**) ist das Vorliegen von zwei Isomeren durch Aufspaltung aller drei NMR-Signale zu erkennen; in einigen Fällen (**15b, 21d, e, 22d, 23d**) sind Vinyliden-H-Signale verborgen oder nur als ein Signal vorhanden, was auch in anderen Fällen schon beobachtet wurde²⁴⁾; in allen Fällen zeigt das Cp-Signal aber eine Aufspaltung, und die jeweiligen Signalintensitäten entsprechen zusammen immer der Zahl der vorhandenen Protonen. Umgekehrt wurden für **16b** und **17e** auch durch Messung bei 300 MHz nur unaufgespaltene scharfe Signale gefunden; und da die zufällige Entartung aller drei NMR-Signale für eine so große Zahl von Verbindungen unwahrscheinlich ist, dürften auch die Fälle von Stereospezifität abgesichert sein. Versuche, durch thermische Behandlung die Isomerenverteilung zu ändern, scheiterten ebenso wie Versuche zur Isomerenentrennung durch Kristallisation oder Mitteldruckchromatographie.

Zur Erklärung der wechselnden Diastereoselektivität drängt sich eine geometrische Argumentation über die Raumbeanspruchung der Organometall-Gruppen M' und der Substituenten R auf. So ist eine CpNi-Einheit kleiner als eine Cp(CO)₂W-Einheit und die Methylgruppe kleiner als die *tert*-Butylgruppe, entsprechend den jeweiligen Isomerenverteilungen. Diese Argumentation vermag jedoch nicht die unterschiedlichen Verhältnisse bei den FeCoM'- und den RuCoM'-Clustern zu erklären, und sie ist im Widerspruch zur kristallographisch beobachteten Molekülgeometrie von **17e**. Denn man müßte vorhersagen, daß die beiden raumerfüllenden Gruppen WCp(CO)₂ und C₄H₉, die ja die Diastereospezifität herbeiführen sollen, auf verschiedenen Seiten des Moleküls stehen sollten. Daß sie dies nicht tun, schränkt die geometrische Argumentation ein. Umgekehrt fällt es schwer, über elektronische Effekte zu argumentieren, da die Abfolge der gefundenen Einflüsse für R = Me, Ph, *t*-Bu nicht der üblichen Abfolge der elektronischen Effekte für

Tab. 5. Darstellung der neuen Cluster

Nr.	Ausgangsverbindung		Reagenz ^{a)}		Solvans ^{b)}		Reaktions-		Chromatographie		Ausbeute			
	g	mmol	g	mmol	m1	Temp(°C)	Zeit(h)	Eluens ^{b)}	Farbe	Produkt ^{a)}	mg	%		
4b	A	2.00	3.50	Me ₂ C ₂	0.19	3.50	I	60	50	14	J	gelb braun	unbekannt 4b	wenig 180 11
5a	8a	0.16	0.50	B	0.27	0.74	J	20	25	24	J	braun grün	5a C	60 18 80 32
6a	8a	2.70	7.80	C	3.90	7.80	K	250	60	48	J ^{c)}	violett braun	6a	wenig 1300 37
6a	5a	0.06	0.13	-			J	5	70	5	J	violett braun	MeCCo ₃ (CO) ₉ 6a	wenig 30 50
6b	8b	0.48	1.50	C	0.75	1.50	L	100	110	24	J ^{c)}	violett braun	EtCCo ₃ (CO) ₉ 6b	wenig 150 22
6d	8d	2.80	7.15	C	3.58	7.15	L	50	110	12	J ^{c)}	violett braun	BzCCo ₃ (CO) ₉ 6d	wenig 1800 45
6e	8e	1.10	3.00	C	1.50	3.00	L	100	110	24	J ^{c)}	violett braun	MpCCo ₃ (CO) ₉ 6e	wenig 350 13
9b	1b	0.20	0.38	D	0.23	0.76	M	20	60	120	J	rotbraun braun	1b 9b	16 8 175 91
9c	1c	0.20	0.36	D	0.22	0.72	M	40	65	120	J	rot braun	1c 9c	wenig 90 47
9d	1d	0.20	0.31	D	0.20	0.66	M	50	65	90	M	rot braun	1d/D 9d	ca. 30 mg 110 57
10b	1b	0.20	0.38	E	0.10	0.38	K	20	25	10	M P M	rotbraun dunkelrot rot	1b F 10b	70 35 wenig 100 44
11b	1b	0.20	0.38	E	0.13	0.38	K	15	25	10	M P M	rotbraun dunkelrot rot	1b H 11b	wenig wenig 100 38
12e	2e	0.20	0.36	D	0.22	0.72	M	20	45	96	J	rotbraun rotbraun braun	3e 15e 12e	16 8 30 15 16 8
13a	2a	0.52	1.05	E	0.30	1.10	K	30	25	9	J	orange rot rot	2a F 13a	wenig wenig 305 51
13b	2b	0.50	0.98	E	0.26	0.98	K	25	25	15	S	orange grün rot orange	2b unbekannt F 13b	wenig wenig wenig 10 2
13d	2d	0.58	1.01	E	0.27	1.01	K	30	25	6	S	orange gelb rot orange	2d unbekannt F 13d	wenig wenig wenig 52 8
13e	2e	0.20	0.36	E	0.09	0.36	K	15	25	4	J P	orange rot orange	2e F 13e	10 5 wenig 147 65
14a	2a	0.51	1.02	E	0.36	1.02	K	30	25	4	J	rot rot orange	2a H 14a	wenig wenig 257 38
14e	2e	0.20	0.36	E	0.13	0.36	K	15	25	4	P	rot orange	H 14e	wenig 119 46
15a	2a	0.20	0.40	D	0.24	0.79	M	30	60	96	J	orange braun	3a 15a	20 10 30 16
15b	2b	0.59	1.16	D	0.61	2.00	M	30	60	7	J	violett rot braun	EtCCo ₃ (CO) ₉ 3b 15b	wenig 50 9 128 22
15e	2e	0.20	0.36	D	0.22	0.72	M	20	65	96	J	rotbraun braun	3e 15e	24 12 30 16
15e	3e	0.20	0.36	D	0.22	0.72	M	20	60	72	J	rot braun	3e 15e	98 49 60 31
16a	13a	0.18	0.32	-			L	20	110	3	J	grau	16a	180 99
16a	3a	0.19	0.37	E	0.11	0.42	K	25	60	16	J	violett orange rotbraun	MeCCo ₃ (CO) ₉ unbekannt 16a	wenig wenig 45 21
16b	13b	0.07	0.11	-			L	15	110	4	S	gelb rot	16b	wenig 28 45
16b	3b	0.12	0.24	E	0.08	0.28	K	15	25	16	S	orange rot	3b 16b	wenig 32 21
16d	13d	0.10	0.15	-			L	15	110	2	S	rotbraun	16d	71 72
16d	3d	0.14	0.24	E	0.08	0.28	K	15	25	16	S	orange rotbraun	3d 16d	wenig 30 20
16e	13e	0.03	0.05	-			J	10	60	24	M	orange	16e	28 93
16e	3e	0.20	0.36	E	0.10	0.36	K	15	60	60	J J M	orange orange orange	3e 2e 16e	16 8 56 28 17 8

Tab. 5. (Fortsetzung)

Nr.	Ausgangsverbindung				Reagenz ^{a)}		Solvens ^{b)}	Reaktions- Temp(°C)	Zeit(h)	Chromatographie			Ausbeute		
	g	mmol	g	mmol	ml					Eluens ^{b)}	Farbe	Produkt ^{a)}	mg	%	
17a	14a	0.30	0.46	-		L	20	110	16	J J S	gelb braun rot	unbekannt unbekannt 17a	wenig	wenig	
17e	14e	0.03	0.04	-		J	10	60	24	M	orange	17e	29	98	
17e	3e	0.10	0.18	6	0.06	0.18	K	8	60	48	J J M	rotorange rotbraun orange	3e 2e 17e	11 14 13	11 14 10
18b/ 24b	4b	0.20	0.42	D	0.25	0.83	M	20	60	48	J J M	braun grün rot	4b 18b 24b	15 138 15	8 71 8
19b	4b	0.20	0.42	E	0.11	0.42	K	15	25	7	M P M	braun rot rotbraun	4b F 19b	wenig	wenig
20b	4b	0.20	0.42	6	0.14	0.42	K	15	25	7	M P M	braun rot rot	4b H 20b	wenig	wenig
21a/ 25a/ 26a	6a	0.30	0.67	D	0.27	0.90	M	80	80	24	P	grün grün braun	21a 25a 26a	40 25 60	14 9 20
21b/ 25b/ 26b	6b	0.18	0.38	D	0.15	0.50	M	50	60	4	Q R	braun grün grün grünbraun	6b 21b 25b 26b	10 35 35 50	6 18 20 30
21d/ 25d/ 26d	6d	0.60	1.10	D	0.70	2.33	M	100	60	24	P Q	grün rot grün braun	21d D 25d 26d	60 60 200 130	11 9 35 25
21e/ 25e/ 26e	6e	0.20	0.40	D	0.20	0.66	M	100	80	24	P Q	braun braun braun braun	6e 21e 25e 26e	10 50 40 70	5 25 20 35
22a	6a	0.03	0.07	E	0.03	0.10	K	5	25	4	J P	gelbbraun rot braun	6a F 22a	wenig	wenig
22b	6b	0.25	0.53	E	0.14	0.53	K	30	60	16	J O	braun rotbraun	6b 22b	20 55	8 20
22d	6d	0.25	0.47	E	0.20	0.80	K	50	25	48	J O	violett grün rot	BzCCo ₃ (CO) ₉ C 22d	wenig	wenig
22e	6e	0.20	0.40	E	0.10	0.40	K	35	60	24	J	braun braun	6e 22e	20 100	10 44
23a	6a	0.20	0.42	6	0.20	0.56	K	50	50	5	J Q	braun braun	6a 23a	28 55	14 21
23b	6b	0.20	0.43	6	0.20	0.56	K	40	60	16	J P	braun grün	6b 23b	15 65	6 17
23d	6d	0.37	0.70	6	0.25	0.70	K	40	60	48	J Q	violett grün rotbraun	BzCCo ₃ (CO) ₉ unbekannt 23d	20 200	5 41
23e	6e	0.10	0.20	6	0.10	0.28	K	35	60	24	J P	braun braun	6e 23e	20 60	20 46

a) Reagenzien bzw. Produkte: A = HFeCo₃(CO)₁₂, B = Fe₂(CO)₉, C = Fe₃(CO)₁₂, D = [CpNiCO]₂, E = NaMoCp(CO)₃, F = [CpMo(CO)₃]₂, G = NaWCp(CO)₃, H = [CpW(CO)₃]₂.

b) Solventien: I = Aceton, J = Hexan, K = Tetrahydrofuran, L = Toluol, M = Benzol, N = Hexan/Benzol(10:1), D = Hexan/Benzol(7:1), P = Hexan/Benzol(5:1), Q = Hexan/Benzol(3:1), R = Hexan/Benzol(1:1), S = Hexan/Methylenchlorid(10:1).

c) Chromatographie in 100-mg-Chargen über eine Mitteldruck-Fertigsäule.

diese Gruppen entspricht. Am wahrscheinlichsten sind damit kinetische Effekte, denn es ist bekannt, daß zum Beispiel Eisen- und Rutheniumverbindungen bzw. Methyl- und *tert*-Butylgruppen sehr unterschiedlich Einfluß auf die Geschwindigkeit von Reaktionsschritten nehmen. An welcher Stelle im Reaktionsablauf dies aber bei den vorliegenden Verbindungen eintritt, ist völlig unklar, und es bieten sich auch keine einfachen Experimente zur Aufklärung an. Die Möglichkeit zur Ausnutzung der Diastereoselektivität für

weiterführende Reaktionen ist jedoch offensichtlich, und sie soll auch in Zukunft erprobt werden.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, von der Firma Heraeus (durch eine Spende von RuCl₃) und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* gefördert. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für Massenspektren und Herrn Dr. P. Pregosin, Zürich, für NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken²⁵⁾ und das Verfahren bei der Mitteldruck-Chromatographie²⁶⁾ waren wie beschrieben. Die Ausgangskomplexe waren nach den genannten Literaturstellen synthetisiert. Die neuen Komplexe sind in Tab. 6 charakterisiert, Tab. 7 enthält ihre Namen.

4b: Zu einer Lösung von 1.00 g (2.9 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 20 ml Hexan wurden bei -78°C unter Röhren 0.16 g (2.9 mmol) 2-Butin in Form einer 0.5 M Maßlösung in Hexan gegeben. Das Kältebad wurde entfernt und noch 4 h gerührt, um die Bildung von **7b** zu vervollständigen. Dann wurde über eine G4-Fritte filtriert und mit 2 ml Hexan nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit 5 ml THF und 0.20 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ versetzt und 1 h gerührt. In einstündigen Abständen wurden noch dreimal je 0.10 g $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (insgesamt 0.50 g = 1.37 mmol) und je 1 ml THF zugegeben und über Nacht gerührt. Dann wurde alles Flüchtige i. Öl pumpenvak. entfernt, der Rückstand in 30 ml Hexan unter heftigem Rühren aufgenommen, über

eine G4-Fritte filtriert, mit 5 ml Hexan nachgewaschen und das Filtrat auf -30°C gekühlt. Es kristallisierten nach einem Tag 250–300 mg (18–21%) **4b** aus, die mit einer Spritze von der Mutterlauge befreit und in der Kälte mit 2 ml Hexan gewaschen wurden. Unter Benutzung der Mutterlauge konnten mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nach der gleichen Prozedur noch einmal 100–150 mg (7–10%) **4b** erhalten werden.

4c: Wie **4b** aus 1.00 g (2.9 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0.24 g (2.9 mmol) 3-Hexin und 0.50 g (1.37 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Ausb. im ersten Durchgang 250–300 mg (17–20%), im zweiten Durchgang 80–120 mg (5–8%).

4d: Wie **4b** aus 1.00 g (2.9 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 0.52 g (2.9 mmol) Tolan und 0.50 g (1.37 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. Ausb. im ersten Durchgang 270–320 mg (15–18%), im zweiten Durchgang 100–150 mg (6–9%).

Darstellung der Cluster 4b und 5–26: Die Details zu diesen Synthesen sind in Tab. 5 zusammengefaßt, wobei die verschiedenen

Tab. 6. Charakterisierung der analysenreinen Cluster

Nr.	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse			Nr.	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse						
				C	H	X					C	H	X				
4b	schwarz	108 Zers.	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Co}_2\text{Fe}_9$ (479.9)	Ber. Gef.	32.54 32.25	1.26 0.78	Fe Fe	11.64 11.35	17e	rot	145 Zers.	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoO}_8\text{RuW}$ (715.2)	Ber. Gef.	31.91 32.20	2.11 2.29	Co Co	8.24 8.12
5a	rotbraun	125	$\text{C}_{11}\text{H}_2\text{Co}_2\text{Fe}_9$ (451.8)	Ber. Gef.	29.24 29.51	0.45 0.61	Co	26.09 25.52									
6b	schwarz	142	$\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Co}_2\text{Fe}_9$ (465.9)	Ber. Gef.	30.94 31.16	0.87 0.87	Co	25.30 24.52	18b	schwarz	122 Zers.	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{CoFeNiO}_6$ (460.7)	Ber. Gef.	39.10 40.03	2.41 2.46	Fe Fe	12.12 12.30
6d	schwarz	57	$\text{C}_{17}\text{H}_6\text{Co}_2\text{Fe}_9$ (527.9)	Ber. Gef.	38.67 38.13	1.14 1.17	Co	22.33 22.27	19b	braunschwarz	150 Zers.	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CoFeMoO}_8$ (554.0)	Ber. Gef.	36.86 36.02	2.00 1.58	Fe Fe	10.08 10.12
6e	schwarz	112 Zers.	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{Fe}_9$ (507.9)	Ber. Gef.	35.47 35.00	1.98 2.56	Fe	10.99 10.50	20b	rotbraun	103 Zers.	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CoFeO}_8\text{W}$ (641.9)	Ber. Gef.	31.81 31.33	1.73 1.48	Fe Fe	8.70 8.33
9b	schwarz	176	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{CoMnO}_6\text{Ru}$ (506.0)	Ber. Gef.	35.61 35.79	2.19 1.97	Co	11.65 11.53									
9c	schwarz	182	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{CoMnO}_6\text{Ru}$ (534.0)	Ber. Gef.	38.24 38.13	2.83 2.55	O	17.98 18.03	21b	schwarz	93	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CoFeNiO}_6$ (446.7)	Ber. Gef.	37.64 37.03	2.03 2.21	Co	13.19 12.78
9d	schwarz	99	$\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{CoMnO}_6\text{Ru}$ (630.1)	Ber. Gef.	47.66 47.59	2.40 2.11	Co	9.35 9.70	21d	schwarz	54	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{CoFeNiO}_6$ (508.8)	Ber. Gef.	44.85 44.76	2.18 2.28	Fe	10.97 10.41
10b	rot	125 Zers.	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (599.2)	Ber. Gef.	34.08 34.07	1.85 1.80	Co	9.83 10.28	22a	graubraun	202 Zers.	$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{CoFeMoO}_8$ (525.9)	Ber. Gef.	34.26 34.70	1.34 1.41	Fe	10.62 10.25
11b	orangerot	125 Zers.	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CoO}_8\text{RuW}$ (687.1)	Ber. Gef.	29.72 29.67	1.61 1.30	Co	8.58 9.02	22b	schwarz	209	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CoFeMoO}_8$ (540.0)	Ber. Gef.	35.59 35.87	1.68 1.71	Co	10.91 10.54
13a	orange	136	$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (571.2)	Ber. Gef.	31.54 31.72	1.24 1.47	Co	10.32 10.08	22d	dunkelrot	140 Zers.	$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CoFeMoO}_8$ (602.0)	Ber. Gef.	41.90 41.67	1.84 1.84	Co	9.79 9.33
13b	orange	107 Zers.	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (585.2)	Ber. Gef.	32.84 32.97	1.55 1.55	Co	10.07 10.18	22e	braun	182	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{CoFeMoO}_8$ (582.0)	Ber. Gef.	39.21 39.09	2.60 2.55	Co	10.13 9.97
13d	orange	124 Zers.	$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (647.3)	Ber. Gef.	38.97 38.96	1.71 1.73	Co	9.11 8.93	23a	schwarz	192	$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{CoFeO}_8\text{W}$ (613.8)	Ber. Gef.	29.35 29.73	1.15 1.07	Co	9.60 9.31
13e	rot	115 Zers.	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (627.3)	Ber. Gef.	36.38 35.93	2.41 2.09	Co	9.39 9.70	23b	schwarz	> 250 Zers.	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CoFeO}_8\text{W}$ (627.9)	Ber. Gef.	30.61 30.92	1.44 1.51	Fe	8.99 8.45
14a	orange	144	$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{CoO}_8\text{RuW}$ (659.1)	Ber. Gef.	27.34 27.53	1.07 1.07	Co	8.94 8.72	23d	schwarz	159	$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CoFeO}_8\text{W}$ (689.9)	Ber. Gef.	36.56 36.66	1.61 1.62	Fe	8.09 8.60
14e	braunrot	131 Zers.	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoO}_8\text{RuW}$ (715.2)	Ber. Gef.	31.91 31.77	2.11 1.76	Co	8.24 8.40	23e	schwarz	188 Zers.	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoFeO}_8\text{W}$ (670.0)	Ber. Gef.	34.06 33.91	2.26 2.20	Co	8.80 8.23
15b	dunkelbraun	143	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CoNiO}_6\text{Ru}$ (491.9)	Ber. Gef.	34.18 34.40	1.84 1.76	Co	11.98 11.63	24b	schwarz	205	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{FeNi}_2\text{O}_3$ (441.6)	Ber. Gef.	46.24 46.39	3.65 3.58	Fe	12.65 12.60
15e	dunkelbraun	61	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{CoMnO}_6\text{Ru}$ (534.0)	Ber. Gef.	38.24 38.64	2.83 2.68	Co	11.04 10.52	25a	schwarz	140 Zers.	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{FeNi}_2\text{O}_3$ (413.5)	Ber. Gef.	43.57 43.37	2.93 2.88	Ni	27.01 27.39
16a	rotbraun	78 Zers.	$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (571.2)	Ber. Gef.	31.54 31.80	1.24 1.24	Co	10.32 10.21	25b	grün	61	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FeNi}_2\text{O}_3$ (427.6)	Ber. Gef.	44.95 44.55	3.77 3.49	Fe	13.06 13.95
16b	rot	123 Zers.	$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (585.2)	Ber. Gef.	32.84 32.94	1.55 1.57	Co	10.07 10.34	25d	schwarz	109	$\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{FeNi}_2\text{O}_3$ (489.6)	Ber. Gef.	51.52 51.81	3.29 3.26	Fe	11.41 11.05
16d	orange	136	$\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (647.3)	Ber. Gef.	38.97 39.21	1.71 1.81	Co	9.11 8.87	25e	schwarz	91	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FeNi}_2\text{O}_3$ (489.6)	Ber. Gef.	48.59 48.82	4.29 4.24	Ni	25.00 24.69
16e	dunkelrot	132 Zers.	$\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (627.3)	Ber. Gef.	36.38 36.45	2.41 1.85	Co	9.39 9.68	26a	schwarz	108	$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{FeO}_4$ (442.0)	Ber. Gef.	43.48 43.69	2.74 2.72	Co	26.67 26.33
17a	rot	116	$\text{C}_{18}\text{H}_7\text{CoO}_8\text{RuW}$ (659.1)	Ber. Gef.	27.34 27.59	1.07 1.11	Co	8.94 8.49	26b	schwarz	185	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{FeO}_4$ (456.0)	Ber. Gef.	44.78 45.01	3.09 3.12	Co	25.85 25.94
									26e	grünbraun	155	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{FeO}_4$ (498.1)	Ber. Gef.	48.23 48.67	4.05 4.05	Co	23.66 23.08

Tab. 7. Benennung der neuen Cluster

a)	Kennzeichnung der μ_3 -Liganden X	
	Cluster 4, 9–11, 18–20, 24:	b: X = 2-Butin, c: X = 3-Hexin, d: X = Diphenylacetylen
	Cluster 5, 12–14:	a: X = Acetylen, b: X = Propin, d: X = Phenylacetylen, e: X = 3,3-Dimethyl-1-butin
	Cluster 6, 15–17, 21–23, 25, 26	a: X = Ethenyliden, b: X = 1-Propenyliden, d: X = Phenylethenyliden, e: X = 3,3-Dimethyl-1-butinyliden
b)	Systematische Gesamtnamen	
	Cluster 4–6:	Tricarbonyl- μ_3 -(X)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)eisen(Co–Co, 2Fe–Co)
	Cluster 9, 12, 15:	Tricarbonyl-cyclo-[cyclopentadienyl]nickel]- μ_3 -(X)-(tricarbonylcobalt)-ruthenium(Co–Ni, Co–Ru, Ni–Ru)
	Cluster 10, 13, 16:	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-cyclo-(tricarbonylcobalt)- μ_3 -(X)-(tricarbonylruthenium)molybden(Co–Mo, Co–Ru, Mo–Ru)
	Cluster 11, 14, 17:	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-cyclo-(tricarbonylcobalt)- μ_3 -(X)-(tricarbonylruthenium)wolfram(Co–Ru, Co–W, Ru–W)
	Cluster 18, 21:	Tricarbonyl-cyclo-[cyclopentadienyl]nickel]- μ_3 -(X)-(tricarbonylcobalt)eisen(Co–Fe, Co–Ni, Fe–Ni)
	Cluster 19, 22:	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- μ_3 -(X)-cyclo-(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)molybden(Co–Fe, Co–Mo, Fe–Mo)
	Cluster 20, 23:	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- μ_3 -(X)-cyclo-(tricarbonylcobalt)-(tricarbonyleisen)wolfram(Co–Fe, Co–W, Fe–W)
	Cluster 24, 25:	Tricarbonyl-cyclo-bis[cyclopentadienyl]nickel]- μ_3 -(X)-eisen(2Fe–Ni, Ni–Ni)
	Cluster 26:	Tricarbonyl-cyclo-[μ -carbonyl-bis(cyclopentadienyl)cobalt]]- μ_3 -(X)-eisen(Co–Co, 2Co–Fe)

Tab. 8. Atomparameter von 17e

Atom	X	Y	Z	Ueq
W	0.1361(1)	0.3874(1)	0.9442(1)	0.0394(3)
Ru	0.2933(1)	0.5383(2)	1.0600(1)	0.0484(7)
Co	0.2350(1)	0.5373(2)	0.8723(2)	0.047(1)
C41	0.258(1)	0.371(1)	0.958(1)	0.045(7)
C42	0.341(1)	0.324(2)	1.014(1)	0.055(8)
H	0.387(1)	0.385(2)	1.015(1)	0.11(8)
C43	0.370(1)	0.182(2)	1.078(1)	0.08(1)
C44	0.308(1)	0.139(2)	1.127(2)	0.09(1)
C45	0.462(1)	0.211(3)	1.156(2)	0.11(2)
C46	0.374(1)	0.067(2)	1.008(2)	0.10(1)
C11	0.0837(9)	0.211(2)	0.8230(9)	0.073(5)
C12	0.0164(9)	0.310(2)	0.8130(9)	0.072(5)
C13	-0.0035(9)	0.295(2)	0.8946(9)	0.074(6)
C14	0.0516(9)	0.187(2)	0.9551(9)	0.70(5)
C15	0.1054(9)	0.136(2)	0.9108(9)	0.078(6)
C16	0.0828(9)	0.584(2)	0.924(1)	0.050(8)
O16	0.0478(7)	0.691(1)	0.9061(9)	0.069(7)
C17	0.1520(9)	0.407(2)	1.077(1)	0.050(8)
O17	0.1506(8)	0.408(2)	1.1526(8)	0.074(8)
C21	0.332(1)	0.494(2)	1.194(1)	0.07(1)
O21	0.354(1)	0.474(2)	1.274(1)	0.14(1)
C22	0.398(1)	0.629(2)	1.071(1)	0.07(1)
O22	0.4557(9)	0.692(2)	1.074(1)	0.10(1)
C23	0.239(1)	0.710(3)	1.077(1)	0.08(1)
O23	0.206(1)	0.812(2)	1.089(1)	0.11(1)
C31	0.207(1)	0.729(2)	0.858(1)	0.07(1)
O31	0.194(1)	0.848(2)	0.852(1)	0.10(1)
C32	0.166(1)	0.480(2)	0.757(1)	0.060(9)
O32	0.120(1)	0.451(2)	0.6794(9)	0.085(9)
C33	0.334(1)	0.535(2)	0.861(1)	0.07(1)
O33	0.398(1)	0.533(2)	0.850(1)	0.10(1)

Reagenzien und Lösungsmittel durch Großbuchstaben gekennzeichnet und in den Fußnoten erläutert werden. Es wurde jeweils die Ausgangsverbindung in dem genannten Lösungsmittel mit dem Reagenz versetzt, auf die Reaktionstemperatur gebracht und die angegebene Zeit gerührt bzw. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde

i. Vak. zur Trockne eingeengt und ggf. zur Entfernung flüchtiger Produkte (z. B. CpCo(CO)₂) einige h i. Hochvak. belassen. Alle Produkte wurden durch Chromatographie über Kieselgel aufgetrennt. Für 6a–e war dies Mitteldruck-Chromatographie über Lobar-Fertigsäulen, sonst normale Säulenchromatographie, wobei für Ansätze bis 0.6 mmol 2 × 40 cm-Säulen, darüber 3 × 65 cm-Säulen benutzt wurden. Die jeweiligen Elutionsmittel und die Reihenfolge der Fraktionen sind aus der Tabelle ersichtlich. Die neuen Cluster wurden aus Hexan oder Hexan/Benzol bzw. Hexan/CH₂Cl₂ (20:1 bis 5:1) umkristallisiert; die Ausbeuten beziehen sich auf die umkristallisierten Produkte.

Strukturanalyse²⁷: Kristalle von 17e wurden aus n-Pentan gewonnen: Größe 0.10 × 0.12 × 0.45 mm, Raumgruppe $P\bar{2}_1/c$, $Z = 4$, $a = 1700.4(4)$, $b = 921.8(6)$, $c = 1523.7(2)$ pm, $\beta = 113.62(2)^\circ$, $V = 2.188(1)$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.13$, $d_{\text{gef.}} = 2.13$ g cm⁻³. 2572 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$ wurden mit dem Nonius-CAD-4-Diffraktometer erhalten. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Bei der Verfeinerung wurden außer dem Vinyliden-H-Atom (das mit fixem Abstand von 0.96 pm an sein C-Atom gebunden war) und den Cyclopentadienyl-C-Atomen alle Atome anisotrop gerechnet. Der R-Wert (Einheitswichtung) konvergierte bei 0.049, die Extrema der Differenz-Fourier-Synthese waren ± 2.3 und -1.4×10^6 e pm⁻³, das Reflex-Parameter-Verhältnis betrug 10.8. Die Atomparameter enthält Tab. 8.

CAS-Registry-Nummern

1b: 98419-59-1 / 1c: 98419-60-4 / 1d: 87965-60-4 / 2a: 98419-61-5 / 2b: 105693-55-8 / 2d: 105693-56-9 / 2e: 105727-45-5 / 3a: 88031-63-4 / 3b: 98419-58-0 / 3d: 88031-65-6 / 3e: 88495-89-0 / 4b: 105693-41-2 / 4c: 78109-40-7 / 4d: 86972-73-8 / 5a: 105727-36-4 / 6a: 85249-99-6 / 6b: 101934-91-2 / 6d: 101934-92-3 / 6e: 101934-93-4 / 8a: 12264-05-0 / 8b: 41626-24-8 / 8d: 12154-91-5 / 8e: 56792-69-9 / 9b: 105727-37-5 / 9c: 105727-38-6 / 9d: 101316-07-8 / 10b: 105727-39-7 / 11b: 105727-40-0 / 12e: 105727-41-1 / 13a: 105727-42-2 / 13b: 105727-43-3 / 13d: 105727-44-4 / 13e: 105727-46-6 / 14a: 105727-47-7 / 14e: 105727-48-8 / 15a: 105727-49-9 / 15b: 105814-76-4 / 15e: 105814-15-1 / 16a: 100993-26-8 / 16b: 105693-42-3 / 16d: 105727-50-2 / 16e: 101934-96-7 / 17a: 105693-43-4 / 17e: 101934-97-8 / 18b: 105727-51-3 / 19b: 105727-53-5 / 20b: 105727-54-6 / 21a: 105693-44-5 / 21b: 105814-16-2 /

21d: 105814-77-5 / 21e: 105693-49-0 / 22a: 105693-51-4 / 22b: 105693-52-5 / 22d: 105814-78-6 / 22e: 105693-53-6 / 23a: 105693-54-7 / 23b: 105814-17-3 / 23d: 105814-18-4 / 23e: 101935-06-2 / 24b: 105727-52-4 / 25a: 105762-11-6 / 25b: 105693-45-6 / 25d: 105693-47-8 / 25e: 105727-56-8 / 26a: 105727-55-7 / 26b: 105693-46-7 / 26d: 105693-48-9 / 26e: 105693-50-3 / A: 21750-96-9 / D: 12170-92-2 / 2-Butin: 503-17-3 / 3-Hexin: 928-49-4 / Tolan: 501-65-5

- ¹⁾ E. Roland, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **2** (1983) 183; E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **65** (1985) 219.
- ²⁾ T. Jaeger, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. Teil B*, **41** (1986) 789; M. I. Bruce, J. R. Rodgers, M. R. Snow, F. S. Wong, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 299.
- ³⁾ Vgl. R. D. Adams, I. Horvarth, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 127.
- ⁴⁾ J. R. Fox, W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, T. Tavanaiepour, S. Abdel-Mequid, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3230.
- ⁵⁾ J. F. Halet, J.-Y. Saillard, R. Lissillour, M. J. McGlinchey, G. Jaouen, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 218.
- ⁶⁾ J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **68**, (1985) 1461.
- ⁷⁾ W. Bernhardt, C. v. Schnerring, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **98** (1986) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 279.
- ⁸⁾ C. v. Schnerring, T. Albiez, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **98** (1986) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 479.
- ⁹⁾ E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2858.
- ¹⁰⁾ H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 253.
- ¹¹⁾ S. Aime, L. Milone, D. Osella, A. Tiripicchio, A. M. Manotti Lanfredi, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 501.
- ¹²⁾ S. Aime, D. Osella, L. Milone, A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta* **71** (1983) 141.
- ¹³⁾ J. Ros, R. Mathieu, *Organometallics* **2** (1983) 771.
- ¹⁴⁾ H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, D. Wolters, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1219; E. Sappa, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.* **199** (1980) 243.
- ¹⁵⁾ H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, I. H. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 120; U. Krüerke, W. Hübel, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2829.
- ¹⁶⁾ S. Aime, Privatmitteilung.
- ¹⁷⁾ F. W. B. Einstein, K. G. Tyers, A. S. Tracey, D. Sutton, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1631.
- ¹⁸⁾ G. Jaouen, A. Marinetti, R. Mentzen, R. Mutin, J. Y. Saillard, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1** (1982) 753.
- ¹⁹⁾ Vgl. M. Müller, H. T. Schacht, K. Fischer, J. Ensling, P. Gütlich, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4032, sowie darin zitierte Arbeiten.
- ²⁰⁾ Vgl. K. Knoll, O. Orama, G. Huttner, *Angew. Chem.* **96** (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 976; J. Luniss, S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, E. Sappa, *Organometallics* **4** (1985) 2066.
- ²¹⁾ M. Mlekuz, P. Bougeard, B. G. Sayer, S. Peng, M. J. McGlinchey, A. Marinetti, J.-Y. Saillard, J. B. Naceur, B. Mentzen, G. Jaouen, *Organometallics* **4** (1985) 1123.
- ²²⁾ F. Richter, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3243.
- ²³⁾ A. J. Deeming, M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1415.
- ²⁴⁾ E. Sappa, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.* **199** (1980) 243.
- ²⁵⁾ R. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3517.
- ²⁶⁾ D. Mani, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3639.
- ²⁷⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 640, der Autoren und des Zeitschriftenzitats⁸⁾ angefordert werden.

[215/86]