

Hetero-Cluster: Metallaustausch über zweikernige (Cyclopentadienyl)metallcarbonyle

Harald Beurich, Roland Blumhofer und Heinrich Vahrenkamp *

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

Eingegangen am 10. November 1981

In dem tetraedrischen Cobaltcluster $\text{MeCCo}_3(\text{CO})_9$ (**2a**) läßt sich mit Hilfe der zweikernigen (Cyclopentadienyl)metallcarbonyle $[\text{CpM}(\text{CO})_{n+1}]_2$ (**1**, $\text{M} = \text{Mo, W, Fe, Ni}$) eine $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit durch eine isoelektronische Einheit $\text{CpM}(\text{CO})_n$ ersetzen. Das beste Austausch-Reagens $[\text{CpNiCO}]_2$ liefert auch mit anderen $\text{YCCo}_3(\text{CO})_9$ -Clustern (**2**, $\text{Y} = \text{Ph, } p\text{-Tol, F}$) und mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ die entsprechenden Co_2Ni - bzw. Co_3Ni -Heterocluster. Durch Kombination dieser Methode mit der vorstehend beschriebenen Organometall-dimethylarsenid-Methode lassen sich so aus $\text{YCCo}_3(\text{CO})_9$ (**2**, $\text{Y} = \text{Me, Ph}$) die Cluster $\text{YCCoMoNiCp}_2(\text{CO})_5$ (**16**) mit drei verschiedenen Metallatomen gewinnen. Unter veränderten Reaktionsbedingungen ergibt zweifacher Metallaustausch aus $\text{MeCCo}_3(\text{CO})_9$ den Cluster $\text{MeCCoMo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7$ (**15**) und aus $\text{PhCCo}_2\text{MoCp}(\text{CO})_8$ den Cluster $\text{PhCMoNi}_2\text{Cp}_3(\text{CO})_2$ (**17**). Von der CoMoNi -Verbindung **16a** und der MoNi_2 -Verbindung **17** wurden die Molekülstrukturen bestimmt.

Mixed Metal Clusters: Metal Exchange via Dinuclear (Cyclopentadienyl)metal Carbonyls

In the tetrahedral cobalt cluster $\text{MeCCo}_3(\text{CO})_9$ (**2a**) by means of the dinuclear (cyclopentadienyl)-metal carbonyls $[\text{CpM}(\text{CO})_{n+1}]_2$ (**1**, $\text{M} = \text{Mo, W, Fe, Ni}$) one $\text{Co}(\text{CO})_3$ unit can be replaced by an isoelectronic unit $\text{CpM}(\text{CO})_n$. The best exchange reagent $[\text{CpNi}(\text{CO})]_2$ yields the corresponding mixed Co_2Ni and Co_3Ni clusters, resp. also with other $\text{YCCo}_3(\text{CO})_9$ clusters (**2**, $\text{Y} = \text{Ph, } p\text{-Tol, F}$) and with $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$. Thus, by combination of this method with the previously described organometal dimethylarsenide method from $\text{YCCo}_3(\text{CO})_9$ (**2**, $\text{Y} = \text{Me, Ph}$) the clusters $\text{YCCoMoNiCp}_2(\text{CO})_5$ (**16**) with three different metal atoms are obtained. Under modified reaction conditions twofold metal exchange in $\text{MeCCo}_3(\text{CO})_9$ yields the cluster $\text{MeCCoMo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7$ (**15**) and in $\text{PhCCo}_2\text{MoCp}(\text{CO})_8$ yields the cluster $\text{PhCMoNi}_2\text{Cp}_3(\text{CO})_2$ (**17**). Of the CoMoNi compound **16a** and the MoNi_2 compound **17** the molecular structures were determined.

Es gibt wenige Synthesen von Organo-Übergangsmetall-Clustern, in denen der Strategie mehr Bedeutung zukommt als dem Zufall^{1,2}. Dies gilt um so mehr für Hetero-Cluster³, in denen die gezielte Verknüpfung verschiedener Organometall-Einheiten miteinander naturgemäß noch größere Schwierigkeiten bereitet. Schon seit längerem wurden aber Hetero-Cluster dadurch gewonnen, daß einfache Cluster mit Organometall-Reagenzien in unübersichtlicher Weise umgesetzt wurden^{4,5}. Eine naheliegende Reaktion dieser Art ist die Addition eines Metall-Bausteins unter Cluster-Vergrößerung⁶, während der ebenfalls schon öfter beobachtete Metallaustausch⁷ schwerer zu verstehen ist.

Eine systematische Metallaustauschreaktion fanden wir in der Umsetzung cobalthaltiger Cluster mit Organometall-dimethylarseniden⁸, die nach einem Additions-Elimi-

nierungs-Schema verläuft. Diese Reaktion hat den Vorteil, stufenweise steuerbar zu sein, und den Nachteil, daß nur eine begrenzte Zahl stabiler Organometall-dimethylarsenide zur Verfügung steht. Zudem machten es mechanistische Überlegungen⁸⁾ wahrscheinlich, daß an den entscheidenden Reaktionsschritten radikalische Organometall-Bruchstücke beteiligt sind. Da die einfachen zweikernigen Metallcarbonylkomplexe aber mit geringen Mengen ihrer radikalischen mononuklearen Bruchstücke im Gleichgewicht stehen⁹⁾, lag es nahe, diese Zweikernkomplexe anstelle der Organometall-dimethylarsenide zum Metallaustausch einzusetzen. Über derartige Versuche, die z. T. schon in einer Kurzmitteilung beschrieben wurden¹⁰⁾, berichtet die vorliegende Arbeit.

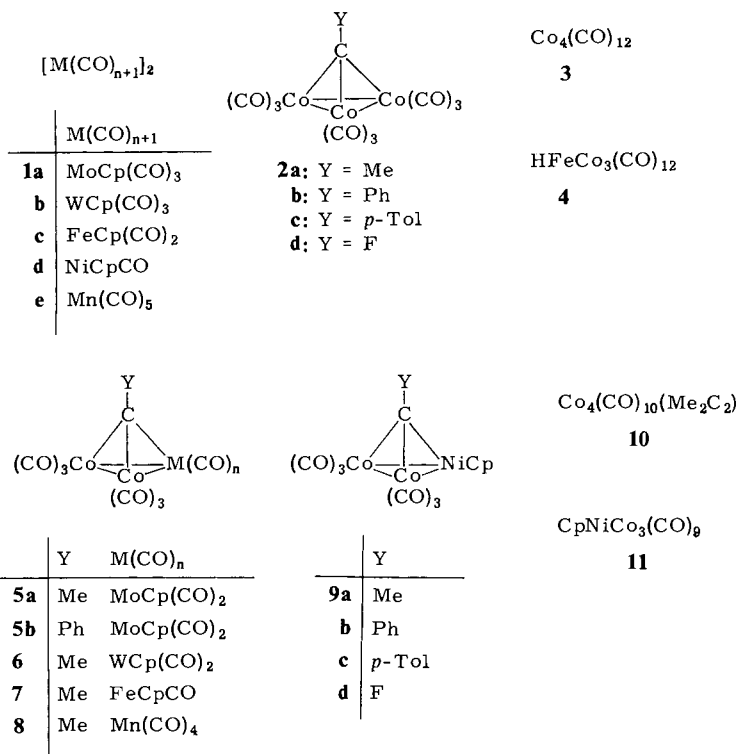
Untersucht wurden im wesentlichen die Umsetzungen der Zweikernkomplexe **1** mit den Methylidin-tricobalt-Clustern **2** und in einigen Fällen mit den Vierkernclustern **3** und **4**. Von den einfacheren Reagenzien **1** erhofften wir uns eine Erleichterung der Reaktionsführung und die Möglichkeit zum bisher nicht erzielten mehrfachen Metallaustausch. Die Cluster **2** wählten wir wegen ihrer leichten Zugänglichkeit. Dazu bietet ihre gut untersuchte organische Chemie¹¹⁾ und ihre bekannte katalytische Aktivität¹²⁾ eine Basis für die noch ausstehende Untersuchung der neuen Heterocluster-Reaktivität. Und schließlich bestand die Hoffnung, durch zweifachen Metallaustausch mit der beschriebenen⁸⁾ und dieser neuen Methode ausgehend von **2** zu Clustern mit drei verschiedenen Metallatomen zu kommen, die aufgrund ihrer Tetrahedranstruktur die für Cluster neuartige Eigenschaft der Gerüst-Chiralität besitzen¹³⁾.

Einfacher Metallaustausch

Zur Überprüfung der Reaktion wurde zunächst der am besten verfügbare Ausgangscluster **2a** mit den Zweikernkomplexen **1a** und **b** umgesetzt. Die dabei erwarteten Hetero-Cluster **5a** und **6** hatten wir schon mit der Organometall-dimethylarsenid-Methode erhalten⁸⁾. Wir erhielten sie auch hier, allerdings in wesentlich schlechterer Ausbeute als zuvor. Auch bei längeren Reaktionszeiten wurde hauptsächlich die unumgesetzte Ausgangsverbindung **2a** zurückgewonnen. Eine höhere Reaktionstemperatur verbot sich wegen der dann einsetzenden Weiterreaktion (s. u.). In diesen beiden Fällen war also zwar eine Unterstützung der mechanistischen Annahmen⁸⁾, aber keine Reaktionsverbesserung zu erzielen.

Ähnlich war die Situation beim Einsatz des zweikernigen Eisenkomplexes **1c**. Hier war mit Hilfe des entsprechenden Organometall-dimethylarsenids kein Metallaustausch möglich gewesen⁸⁾. Und auch das Erhitzen von **2a** mit **1c** bewirkte außer der Zersetzung von **2a** keine Reaktion. Durch Bestrahlung von Lösungen von **2a** und **1c** bei 0–30°C konnte allerdings in Spuren eine nicht analysenreine Substanz gewonnen werden, deren Spektren mit der Erwartung für den FeCo₂-Cluster **7** übereinstimmen. Diese Substanz wird selbst photochemisch zersetzt, so daß unter den gegebenen Bedingungen eine Anreicherung nicht möglich war.

Überraschend gut verlief dagegen die Umsetzung von **2a** mit dem Nickelkomplex **1d**. Unter milden Bedingungen bildete sich fast quantitativ der neue Hetero-Cluster **9a**. Und die Übertragung dieser Reaktion auf die anderen Tricobalt-Cluster **2** ergab die Hetero-Cluster **9b**, **c** und **d** in ebenso unproblematischer Weise. Die Verbindungen **9** sind schwarzbraun bis dunkelviolet und luftstabil.



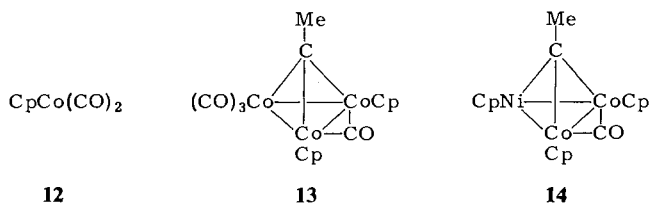
Erfolglos waren schließlich die Versuche zum Metallaustausch an **2a** mit Mangancarbonyl **1e**, bei denen die Bildung von **8** erhofft wurde. Neben Zersetzungsprodukten und unumgesetztem **2a** erhielt man nur geringe Mengen des 2-Butin-tetracobalt-Clusters **10**¹⁴. Stärkeres Erhitzen oder UV-Bestrahlung führten nur zu weitergehender Zersetzung. Der Komplex **10** läßt sich als das Dimerisierungsprodukt eines Fragments verstehen, das hinterbleibt, wenn man aus **2a** eine $Co(CO)_3$ -Einheit entfernt.

Die große Reaktivität von **1d** war Anlaß, die bisher beschriebene Darstellung¹⁵ des Co_3Ni -Clusters **11** zu überdenken. Sie beruht auf dem Erhitzen einer Lösung von $Co_2(CO)_8$ und **1d**. Da $Co_2(CO)_8$ beim Erhitzen in **3** übergeht, war es möglich, daß die Bildung von **11** in Wirklichkeit über einen Metallaustausch an **3** verläuft. Dies bestätigte sich durch die nahezu quantitative Umsetzung von **1d** mit **3** zu **11** bei Raumtemperatur, während die beschriebene Darstellung von **11**¹⁵ wegen Zersetzungen bei erhöhter Temperatur verlustreich ist. Die ebenfalls durchgeführte Umsetzung von **1d** mit **4** lieferte bei Raumtemperatur in geringer Menge wiederum den Co_3Ni -Cluster **11**, während bei erhöhter Temperatur Zersetzung eintrat.

Die hier beschriebenen Metallaustauschreaktionen mit zweikernigen Metallcarbonylen sind nicht im Widerspruch zu der Annahme, daß radikalische Organometall-Fragmente die Reaktion auslösen. Die z.T. sehr geringen Ausbeuten zeigen jedoch, daß weitere Faktoren mindestens ebenso wichtig sind. Einer davon scheint die Leichtigkeit der CO-Abspaltung zu sein, denn beim Einbau in das Tetrahedran-Gerüst geht die

Einheit $M(\text{CO})_{n+1}$ in die Einheit $M(\text{CO})_n$ über. So ist der Metallaustausch mit den $\text{MoCp}(\text{CO})_3$ -, $\text{WCp}(\text{CO})_3$ - und NiCpCO -Einheiten möglich, von denen bekannt ist, daß sie CO unter Bildung der Verbindungen $[\text{MoCp}(\text{CO})_2]_2$, $[\text{WCp}(\text{CO})_2]_2$ und $\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_2$ abgeben können. Die Einheit $\text{FeCp}(\text{CO})_2$ spaltet dagegen nur unter drastischen Bedingungen CO ab, wobei sich $[\text{FeCpCO}]_4$ bildet. Und aus $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ist weder thermisch noch photochemisch ein CO-ärmeres Mangancarbonyl zu erhalten. Falls also ein $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Fragment den Co_3 -Cluster **2** angreift, ist sein Einbau zum Co_2Mn -Cluster durch seine fehlende CO-Abspaltungsneigung verhindert. Es scheint dagegen die Fähigkeit zu besitzen, dem Cluster durch Radikalpaarung eine Cobaltcarbonyl-Einheit zu entreißen, denn damit wäre das Zurückbleiben einer MeCCO_2 -Einheit erklärt, die sich ihrerseits in Form des Clusters **10** wiederfindet.

Ein weiterer Faktor zur Begünstigung des Metallaustauschs scheint die Möglichkeit zu sein, den Abgang einer Cobaltcarbonyl-Einheit aus dem Ausgangscluster zu erleichtern. Diese ist bei der Organometall-dimethylarsenid-Methode⁸⁾ durch die Bildung des schwerlöslichen Oligomeren $[(\text{CO})_3\text{Co} - \text{AsMe}_2]_x$ gegeben. Bei der hier beschriebenen Methode scheint sie für den besonders erfolgreichen Nickel-Einbau in der Übertragung eines Cyclopentadienylliganden vom Nickel zum Cobalt zu liegen. Denn die spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **2a** mit **1d** zeigte, daß in äquimolarer Menge zu **9a** die Cobaltverbindung **12** entsteht, die eine stabile und leicht zu entfernende Abgangsform des Cobaltcarbonyl-Fragments darstellt. Das als zweites Produkt einer Cyclopentadienyl-Übertragung zu erwartende $\text{Ni}(\text{CO})_4$ konnte spektroskopisch ebenfalls in der Reaktionslösung identifiziert werden. Auch bei der Umsetzung von $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ mit **1d** zu **11** fiel der Komplex **12** als Nebenprodukt an. Und die Tendenz zur Übertragung einer Cyclopentadienylgruppe von **1d** zeigte sich auch in der Bildung von Methylidin-Clustern mit Cyclopentadienylliganden: aus **1d** und **2a** entstanden neben dem Hauptprodukt **9a** in geringer Menge die bekannte Co_3 -Verbindung **13**¹⁶⁾ und der neue Co_2Ni -Cluster **14**. Und schließlich verlaufen einige in der Literatur beschriebene Cluster-Bildungen, die sich z. T. über Metallaustauschreaktionen deuten lassen, bevorzugt mit **1d** als Reagens ab^{17,18)}.



Die in Tab. 1 wiedergegebenen Spektren der neuen Cluster entsprechen der Erwartung. So ist eine typische Verwandtschaft der IR-Daten aller YCCO_2M -Cluster mit M aus der ersten Übergangsreihe festzustellen: zum reinen $\text{Co} - \text{CO}$ -Muster der Komplexe **9** kommen bei **7** eine und bei den Komplexen $\text{YCCO}_2\text{CrCp}(\text{CO})_8$ ⁸⁾ zwei niedrig liegende CO-Banden für die Heterometall-Einheit. Charakteristisch für die Cluster **13**¹⁶⁾ und **14** ist die sehr niedrig liegende Bande für die Brücken-CO-Gruppe. In den NMR-Spektren, die die Signale im erwarteten Intensitätsverhältnis zeigen, fallen die typisch niedrigen

Lagen der Ethylidin-Methyl-⁸⁾ und Nickel-Cyclopentadienyl-Resonanzen auf. Ein EI-Massenspektrum von **9a** sicherte die Konstitution der Cluster **9** durch das Auftreten des Molekül-Ions und der sechs CO-ärmeren Fragmente.

Tab. 1. IR (Cyclohexan, cm^{-1})- und NMR-Daten (Benzol, int. TMS, ppm) der neuen Cluster **7**, **9** und **14**

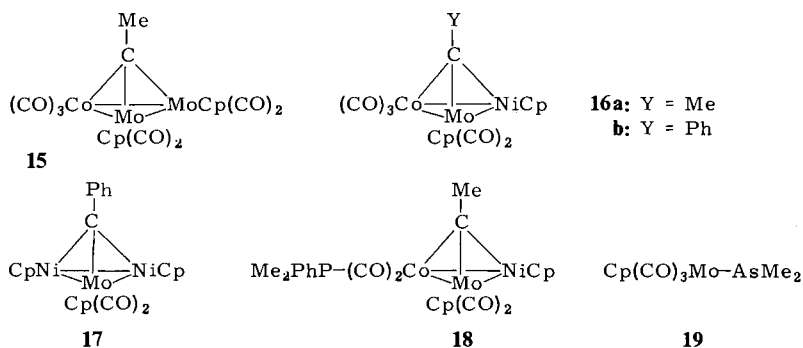
Komplex	$\nu(\text{CO})$						$\delta(\text{Y})$	$\delta(\text{Cp})$
7	2073st	2030sst	2020sst	1996m	1988s	1920m	3.74	3.98
9a	2078m	2038sst	2020sst	2009m	1994s		3.43	4.76
9b	2078st	2040sst	2020sst	2012m	1998s		-	4.78
9c	2079st	2039sst	2021sst	2010m	1995s		2.03	4.82
9d	2085st	2048sst	2030sst	2021m	2011s		46.1 ^{a)}	4.79
14	1763						4.36	4.57 (Co) 4.89 (Ni)

a) $\delta(^{19}\text{F})$ gegen ext. CFCl_3

Mehrfacher Metallaustausch

Mit der Organometall-dimethylarsenid-Methode war der Austausch eines zweiten Cobaltatoms durch ein weiteres Molybdän- oder Wolframatom nicht gelungen⁸⁾. Durch das Auffinden der neuen Austauschmethode wurde nun auch der Ersatz mehrerer Cobaltatome der Ausgangscluster **2** möglich. Eine erste Beobachtung dieser Art wurde bei dem Versuch gemacht, den Co_2Mo -Cluster **5a** aus **1a** und **2a** in besseren Ausbeuten zu gewinnen. Wurde hierbei stärker erhitzt, so bildete sich mit vergleichbarer Ausbeute wie **5a** der CoMo_2 -Cluster **15**. Das grüne, luftstabile **15** wurde über ein EI-Massenspektrum identifiziert, das das Molekül-Ion und die schrittweise Abspaltung aller sieben CO-Gruppen zeigt.

Es zeigte sich dann, daß die beiden verschiedenen Metallaustausch-Methoden nacheinander anwendbar sind. Auf diese Weise wurde der CoMoNi -Cluster **16a** auf zwei Wegen zugänglich: aus **5a** bildete er sich mit **1d** in 19proz. Ausbeute, aus **9a** entstand er mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$ (**19**) in 27proz. Ausbeute. Die guten Ausbeuten von **9a** (s.o.) machen den Weg **2a** \rightarrow **9a** \rightarrow **16a** zur bevorzugten Synthese für diesen Komplex. Auch der entsprechende Komplex **16b** wurde erhalten. Er entstand aus **5b**⁸⁾ und **1d**.



Bei dieser in der Wärme ausgeführten Reaktion bildete sich zusätzlich der MoNi_2 -Cluster **17**. In diesem sind alle Cobaltatome des Ausgangsclusters **1b** durch andere Metallatome ersetzt. Die in Lösung braunen Verbindungen **16** und das braungüne **17** sind im festen Zustand luftstabil. **16a** und **17** wurden durch Strukturanalyse identifiziert (s. u.).

Die IR-Spektren (Tab. 2) der Cluster **15** – **17** sind bandenreich. Speziell in **16** und **17** sind deutlich mehr CO-Valenzschwingungen als CO-Liganden zu beobachten. Da die NMR-Spektren (Tab. 2) andererseits einfach sind und die Reinheit der Substanzen belegen, schließen wir hieraus auf das Vorliegen von Isomeren in Lösung. In dem einfachsten Fall von **17** treten stark die zwei erwarteten CO-Banden der $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ -Einheit auf, die von je einem schwachen Satelliten begleitet werden. Dies bedeutet unseres Erachtens hier und in den anderen Fällen, daß die $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ -Einheit mehrere Orientierungen einnehmen kann, von denen eine bevorzugt ist. Die Strukturbestimmungen (s. u.) unterstützen diese Annahme.

Tab. 2. IR (Cyclohexan, cm^{-1}) und NMR-Daten (Benzol, int. TMS, ppm, J in Hz) der Hetero-Cluster **15** – **18**

Komplex	$\nu(\text{CO})$					$\delta(\text{Y})$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{PMe}_2)^{\text{a)}}$
15	2055 _{ss}	2037 _m	2005 _{ss}	1992 _{ssst}	1981 _m	3.67	4.76	
	1970 _m	1946 _m	1920 _m	1855 _s	1837 _{ss, b}			
16a	2053 _m	2034 _{st}	2005 _m	1990 _{ssst}	1976 _{st}	3.70	4.68/4.84	
	1968 _{st}	1947 _{ss}	1934 _m	1916 _s	1898 _{ss}			
16b	2056 _m	2044 _{ssst}	2000 _{ssst}	1978 _{ssst}		-	4.50/4.90	
	1951 _{st}	1920 _s	1904 _m	1873 _{ss}				
17	1932 _{st}	1908 _{m, Sch}	1883 _{st}	1955 _{s, Sch}		-	4.63(Mo) 5.10(Ni)	
18	2008 _s	1970 _{ss}	1958 _s	1882 _{ss}	1825 _{ss}	3.72	4.80	1.103(d, $J = 9.2$)
							5.07(d, $J = 1.5$)	1.110(d, $J = 8.8$)

a) bei 250 MHz

Die neuen Cluster **16** besitzen ein Tetrahedran-Gerüst, in dem alle vier Ecken mit verschiedenen Atomen besetzt sind. Sie sind daher chiral. Ein Nachweis dieser Chiralität wurde für **16a** durch Umsetzung mit Dimethylphenylphosphan zum phosphansubstituierten Cluster **18** geführt. In dessen NMR-Spektrum (Tab. 2), in dem merkwürdigerweise nur das NiCp-Signal durch den Phosphor zum Dublett aufgespalten ist, zeigen sich bei 60 MHz sonst keine Besonderheiten. Erst bei 250 MHz tritt bei hoher Auflösung die Diastereotopie der *P*-Methyl-Gruppen durch Signalaufspaltung zutage, die auf der Chiralität des Komplexes beruht.

Eine Spaltung der Verbindung **16a** in ihre optischen Antipoden tritt bei der Kristallisation z. T. spontan ein. Denn wie die Strukturanalyse des Komplexes (s. u.) zeigte, gehören seine Einkristalle einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe an, enthalten also jeweils nur eines der Enantiomeren. Gut ausgebildete Einkristalle, die für eine mechanische Auslese geeignet wären, konnten aber bisher selbst in der geringen Größe, wie sie für eine Strukturbestimmung erforderlich ist, nicht erhalten werden. Da optisch

aktive Tetraeder-Cluster wie **16** zur Untersuchung katalytischer Reaktionen von Interesse sind¹⁹, versuchen wir zur Zeit, **16a** und **b** durch Substitution mit optisch aktiven Liganden oder durch Chromatographie an optisch aktiven Adsorbentien in ihre Enantiomeren zu zerlegen.

Strukturanalysen von **16a** und **17**

Nach diesen beiden Strukturbestimmungen liegt mit den Komplexen **2a**²⁰, **5b**⁸, **16a** und **17** eine Reihe von vier Methylidin-trimetall-Clustern zum Strukturvergleich vor, bei denen nacheinander alle drei Cobaltatome von **2a** durch andere Metallatome ersetzt werden. Den Komplexen **5b**, **16a** und **17** ist dabei eine MoCp(CO)₂-Einheit gemein, der die drei möglichen Kombinationen von Co(CO)₃- und NiCp-Einheiten gegenüberstehen.

Die Details der Kristallstrukturanalysen von **16a** und **17** sind im exp. Teil wiedergegeben. Abb. 1 zeigt eine Ansicht von **16a** und Abb. 2 von **17**. In Tab. 3 werden die interessanten molekularen Parameter der beiden neuen Cluster denen von **2a** und **5b** gegenübergestellt.

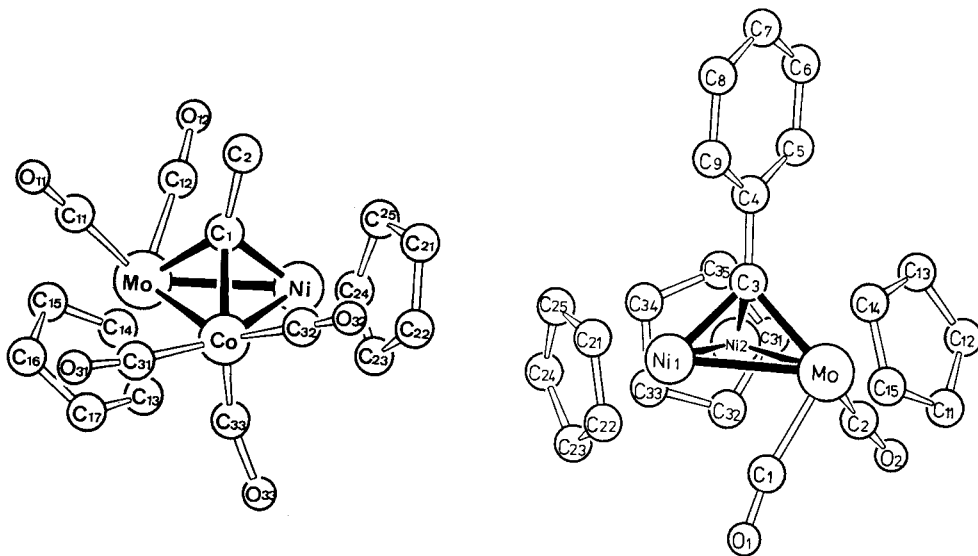


Abb. 1 (links). Molekülstruktur von **16a**

Abb. 2 (rechts). Molekülstruktur von **17**

Der Strukturvergleich der vier Cluster zeigt deutliche Gemeinsamkeiten, aber auch signifikante Unterschiede. Zu den Gemeinsamkeiten gehören die Abstände der Metallatome zu ihren Liganden, die wenig schwanken. Dies gilt auch für die Bindungen zum apikalen C-Atom, das sich seinerseits durch seine Bindungslängen zur CH₃- bzw. C₆H₅-Einheit als aliphatisches C-Atom klassifizieren läßt. Die wenig schwankenden, aber deutlich verschiedenen M–C_{ap}-Abstände sind aber auch ein Grund für die Verzerrung des Tetraeder-Gerüsts in den Hetero-Clustern **5b**, **16a** und **17**.

Tab. 3. Wichtigste Abstände (pm) und Winkel (Grad) in Methylidin-trimetall-Clustern (ggf. Durchschnittswerte, Standardabweichungen siehe Lit.^{8,20} bzw. exp. Teil)

	<u>2a</u> ²⁰⁾	<u>5b</u> ³⁾	<u>16a</u>	<u>17</u>
Co-Co, Co-Ni bzw. Ni-Ni	246.7	248.3	233.6	237.3
Mo-Co bzw. Mo-Ni		267.7	265.1/255.7	262.2
Co-C _{ap} bzw. Ni-C _{ap}	190	193	187/188	189
Mo-C _{ap}		210	208	204
Co-C(CO)	180	178	177	
Mo-C(CO)		199	196	197
Ni-C(Cp)			206	212
Mo-C(Cp)		232	235	235
C _{ap} -C _γ	153	149	151	147
Co-C _{ap} -C _γ bzw. Ni-C _{ap} -C _γ	131°	128°	129°/124°	130°
Mo-C _{ap} -C _γ		136°	139°	133°

Die damit angesprochenen Unterschiede zwischen den vier Clustern finden sich in noch deutlicherer Weise in den Metall-Metall-Abständen, die wie immer²¹⁾ die größte Variationsbreite zeigen. Zwar bewegen sich die Co-Co-, Mo-Co- und Mo-Ni-Bindungslängen im üblichen Rahmen⁸⁾, doch treten einige erstaunliche Unterschiede auf. So ist in **16a** der Mo-Ni-Abstand um fast 10 pm kürzer als der Mo-Co-Abstand, obwohl die Co-C_{ap}- und Ni-C_{ap}-Abstände praktisch gleich sind. Dies auf sterische Hinderung zurückzuführen fällt schwer angesichts der Beobachtung, daß die Co-Ni- und Mo-Ni-Abstände in **16a** kürzer sind als die Ni-Ni- und Mo-Ni-Abstände in **17**, bei dem man aufgrund seiner kleineren Ligandenzahl eher eine geringere sterische Hinderung erwarten sollte. Insgesamt ist auch hier für die Metall-Metall-Bindungen zu konstatieren, daß sie von links nach rechts im Periodensystem viel stärker schrumpfen, als es der Abnahme der gängigen kovalenten Radien entspricht. Dies ist ein sterischer Effekt, der mit der Gesamtzahl der Liganden im Molekül verknüpft ist²²⁾. Er zeigt sich hier am deutlichsten in den Bindungen zwischen den leichten Metallatomen Cobalt und Nickel: beim Übergang von **2a** nach **5b** wird eine Co(CO)₃-Einheit durch die sterisch mindestens ebenso anspruchsvolle Einheit MoCp(CO)₂ ersetzt, was eine geringfügige Aufweitung des Co-Co-Abstandes zur Folge hat. Das Hinzukommen der weniger raumerfüllenden NiCp-Einheiten in **16a** und **17** hat dagegen ein Zusammenrücken aller Metallatome zur Folge, wobei die Co-Ni- bzw. Ni-Ni-Abstände am deutlichsten schrumpfen.

Die Tatsache, daß die MoCp(CO)₂-Einheit recht viel Raum beansprucht, zeigt sich auch in der Lage und Orientierung des apikalen Substituenten in **5b**, **16a** und **17**. Naturgemäß ist hier die Bindung vom Molybdän zum apikalen C-Atom um 15–20 pm länger als die vom Nickel bzw. Cobalt. Zusätzlich ist aber auch von den Winkeln am apikalen C-Atom stets derjenige am größten, der vom Molybdän ausgeht. Der apikale Substituent ist also in zweifacher Weise von der MoCp(CO)₂-Einheit weggebogen. Die Ligandenhäufung um das Molybdän wird zuletzt auch dadurch bestätigt, daß die Phenylgruppe in **5b** und **17** etwa parallel zur Co-Co- bzw. Ni-Ni-Bindung ausgerichtet ist, also dem Molybdänatom ihre Schmalseite zeigt.

Die schon bei der Diskussion der IR-Spektren erwähnten alternativen Orientierungen der MoCp(CO)₂-Einheiten werden in den Strukturen der Cluster sichtbar. Während der

Cyclopentadienylligand des Nickels jeweils radial zum Tetraedran-Kern angeordnet ist, liegt derjenige des Molybdäns in **17** auf der apikalen und in **5b** bzw. **16a** auf der gegenüberliegenden Seite des Metalldreiecks. Die CO-Gruppen des Molybdäns liegen auf der jeweiligen anderen Seite. Daß die Anordnung mit den unter dem Metalldreieck liegenden CO-Gruppen bei **17** die günstigere ist, dürfte damit zusammenhängen, daß hier die anderen Metallatome keine CO-Liganden mehr besitzen. Denn die vorliegende Anordnung der beiden CO-Einheiten schließt das Vorhandensein weiterer axialer CO-Gruppen aus: sie sind zu den Nickelatomen hin semiverbrückend mit Ni – C-Abständen von 245 bzw. 251 pm und Winkeln von 165 bzw. 169° an den C-Atomen. Die Tendenz zur CO-Verbrückung dürfte hier ein Ausdruck des von den drei Cyclopentadienylgruppen herrührenden Elektronenreichtums des Clusters sein²³⁾. Sie ist auch bei **16a** vorhanden, dessen axialer CO-Ligand einen Co – C – O-Winkel von 154° und einen Ni – C-Abstand von 262 pm zeigt. In Lösung dürfte bei allen drei Clustern **5b**, **16a** und **17** lokale Fluktuation²⁴⁾ der MoCp(CO)₂-Einheiten vorliegen, was mit den bandenreichen IR- und den einfachen NMR-Spektren zu vereinbaren wäre.

Wenn die hier verglichenen Cluster auch die sterischen Effekte ihrer Baugruppen deutlich zeigen, so sind dennoch drastische Molekülverzerrungen nicht zu bemerken. Die anlässlich der ersten Strukturbestimmung eines Methylidin-tricobalt-Clusters²⁰⁾ gemachte Vorhersage, daß „wegen der sehr strengen geometrischen Bedingungen zur Bildung des M₃C-Fragments“ die Methylidin-Dreifachbrücke wohl kaum außerhalb der CCo₃-Klasse zu realisieren sei, hat sich also nicht erfüllt. Im Gegenteil: die Chemie der Methylidin-Heterometall-Cluster floriert^{7,25–30)}, und einschließlich unserer Arbeiten sind bis heute die Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Ruthenium, Osmium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Nickel und Platin in RCM₃-Clustern aufgefunden worden.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für die Massenspektren und dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* für Rechenzeit. Herr cand. chem. W. Deck half bei den präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Luftausschluß durchgeführt. Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben³¹⁾. Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift hergestellt. Die kristallographischen Datensammlungen erfolgten auf einem Nonius CAD-4-Diffraktometer.

Umsetzung von 2a mit 1a: 0.10 g (0.22 mmol) **2a** und 0.11 g (0.22 mmol) **1a** in 20 ml Benzol wurden 10 d bei 60°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 20 ml Hexan aufgeschlämmt und vom Ungelösten (**1a**) abfiltriert. Das Filtrat wurde über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Dies lieferte mit Hexan eine violette Fraktion (**2a**), mit Hexan/Benzol (4: 1) eine grüne Fraktion (**5a**), gefolgt von einer roten Fraktion (Spur, **1a**). Umkristallisation der ersten Fraktion aus 3 ml Hexan ergab 60 mg (60%) **2a**. Aus der zweiten Fraktion wurden nach Umkristallisation aus 2 ml Hexan 20 mg (17%) **5a**⁸⁾ erhalten.

Umsetzung von 2a mit 1b: 0.50 g (1.10 mmol) **2a** und 0.40 g (0.60 mmol) **1b** in 30 ml Benzol wurden 7 d bei 60°C und 1 d bei 80°C gerührt. Die anschließende Chromatographie des Reaktionsgemisches über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule lieferte mit Hexan eine violette Fraktion (**2a**)

und mit Hexan/Benzol (4:1) eine grüne Fraktion (6). Umkristallisation der ersten Fraktion aus 10 ml Hexan ergab 0.39 g (78%) **2a** und der zweiten Fraktion aus 3 ml Hexan 30 mg (4%) **6⁸⁾**.

Umsetzung von 2a und 1c unter UV-Bestrahlung: 0.70 g (1.53 mmol) **2a** und 0.27 g (0.75 mmol) **1c** in 80 ml Benzol wurden in einem Duranglasgefäß mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Typ Hanau TQ 150) 3 d bei Raumtemp. bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 20 ml Hexan aufgeschlämmt und filtriert, wobei unumgesetztes **1c** zurückblieb. Dann wurde über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Hexan eluierte als erste Fraktion 0.61 g (87%) **2a**. Hexan/Benzol (9:1) eluierten als zweite, rote Fraktion 5 mg (0.7%) nicht analysenreines **7**, das laut qualitativer Analyse Eisen enthält und die angegebenen Spektren ergibt.

Umsetzung von 2a mit 1e: 0.59 g (1.29 mmol) **2a** und 0.51 g (1.30 mmol) **1e** in 50 ml Benzol wurden bei Raumtemp. gerührt. Bereits nach einer $\frac{1}{2}$ h Reaktionszeit konnte dünn-schichtchromatographisch die Bildung einer blauen Substanz beobachtet werden, deren Konzentration nach einer Reaktionszeit von 2 h ihr Maximum erreicht hatte. Nach einer Reaktionszeit von 6 h wurde das Gemisch filtriert, wobei auf der Fritte ein grauer, in Aceton unlöslicher Rückstand verblieb, der verworfen wurde. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 20 ml Hexan aufgenommen und über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule mit Hexan chromatographiert. Dies lieferte nach einer violetten Fraktion (**2a**, 0.35 g, 59%) eine blaue Fraktion. Umkristallisation der zweiten Fraktion aus 1 ml Hexan ergab 10 mg (3%) **10¹⁴⁾** in Form blauschwarzer Kristalle. **10** wurde durch ein EI-Massenspektrum (Molmasse 570) und durch seine IR- und NMR-Daten identifiziert.

Darstellung der Cluster 9 und 14: Die quantitativen Angaben zu diesen Synthesen sind in Tab. 4, Namen und analytische Daten der neu dargestellten Verbindungen in Tab. 5 angegeben. Die entsprechenden Ausgangsverbindungen wurden in Benzol gelöst und entsprechend Tab. 4 umgesetzt. Zur Aufarbeitung wurde nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels und des entstandenen **12** i. Vak. der Rückstand mit wenig Hexan aufgenommen und über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule mit Hexan chromatographiert. Dies lieferte als 1. Fraktion den entsprechenden Ausgangscluster **2**, als 2. Fraktion den jeweiligen Hetero-Komplex **9** und als 3. Fraktion nicht verbrauchtes **1d**. Die so erhaltenen Cluster **9** wurden aus Hexan umkristallisiert. Bei diesen Synthesen traten folgende Besonderheiten auf (s. Bemerkungen in Tab. 4):

A: Der Cluster **9a** ist in Hexan sehr gut löslich. In kristalliner Form war er daher nur durch Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. aus einer gefrorenen Lösung zu erhalten.

B: Nach Elution von **2a** mit Hexan wurde mit Benzol/Hexan (1:1) als zweite Fraktion grünes **13¹⁶⁾** (nach Umkristallisieren aus Hexan 20 mg (1%)) erhalten. Hexan/Benzol (1:4) eluierten dann braunes **14**, von dem nach Umkristallisieren aus Hexan 0.20 g (7%) anfielen.

Tab. 4. Darstellung von **9a-d**

Komplex	Ausgangscluster		[Cp(CO)Ni] ₂		Benzol [ml]	Reaktionszeit temp.		Ausb.		
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]		[h]	[°C]	[g]	[%]	
9a^{a)}	2a	0.81	1.78	1.83	6.05	50	24	50	0.70	90
9a^{b)}	2a	3.00	6.58	6.10	20.1	50	30	50	2.05	71
9b	2b	0.20	0.38	0.40	1.32	20	30	50	0.06	31
9c	2c	0.25	0.47	0.43	1.42	25	20	50	0.08	32
9d	2d	0.40	0.87	1.00	3.30	40	24	40	0.04	10

a) Bemerkung A. – b) Bemerkungen A, B.

Tab. 5. Charakterisierung der Cluster **9a–d** und **14**

	Name - μ_3 -...	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	Co
9a^{a)}	-ethylidin-	braun	155	$C_{13}H_9Co_2NiO_6$ (436.8)	Ber. 35.75 Gef. 36.04	1.85 1.55	26.99 26.75
9b^{a)}	-(phenyl- methylidin)-	braun	90	$C_{18}H_{10}Co_2NiO_6$ (498.9)	Ber. 43.34 Gef. 43.44	2.02 1.75	23.63 23.84
9c^{a)}	-(4-methylphenyl- methylidin)-	braun	109	$C_{19}H_{12}Co_2NiO_6$ (512.9)	Ber. 44.50 Gef. 44.67	2.36 2.22	22.98 22.73
9d^{a)}	-fluormethylidin-	violett	Öl	$C_{12}H_5Co_2FNiO_6$ (440.7)	Ber. 32.70 Gef. 33.75	1.14 1.28	26.74 25.47
14^{b)}		braun	240	$C_{18}H_{18}Co_2NiO$ (426.9)	Ber. 50.64 Gef. 50.50	4.25 3.95	27.61 27.46

a) Name: *triangulo*-[(Cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -...-bis(tricarbonylcobalt)(Co – Co, 2Co – Ni).

b) Name: μ -Carbonyl-*triangulo*-[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -ethylidin-bis[(cyclopentadienyl)cobalt](Co – Co, 2Co – Ni).

Umsetzung von 3 mit 1d: 3.00 g (5.24 mmol) **3** und 3.20 g (10.53 mmol) **1d** in 100 ml Benzol wurden 14 d bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lösung wurde filtriert, wobei nicht umgesetztes **3** auf der Fritte zurückblieb (1.60 g, 53%). Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel und dem entstandenen **12** (IR-spektroskopisch nachgewiesen) befreit. Der verbleibende Rückstand wurde in 50 ml Benzol aufgenommen, die Lösung auf Kieselgel aufgezogen und dieses an der Luft getrocknet (Zerstörung des überschüssigen **1d**). Anschließendes Auswaschen des Kieselgels mit Hexan lieferte eine grüne Fraktion, die nach Umkristallisieren aus Hexan 1.20 g (88%, bez. auf umgesetztes **3**) **11¹⁵⁾** ergab.

Umsetzung von 4 mit 1d: 0.70 g (1.23 mmol) **4** und 0.20 g (0.67 mmol) **1d** in 50 ml Benzol wurden 6 d bei Raumtemp. gerührt. Das Filtrat wurde anschließend i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 25 ml Hexan/Benzol (4:1) gelöst und über eine 2 × 60-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Hierbei wurden als 1. Fraktion **4** (verunreinigt mit **1d**), als 2. Fraktion **1d**, als 3. Fraktion 50 mg mit **1d** verunreinigtes **11** erhalten.

μ_3 -Ethylidin-*triangulo*-(tricarbonylcobalt)bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän](2Co – Mo, Mo – Mo) (**15**): 0.55 g (1.2 mmol) **2a** und 0.40 g (0.80 mmol) **1a** wurden in 30 ml Benzol unter Rückfluß gekocht. Als nach 4 d IR-spektroskopisch keine Umsatzsteigerung mehr erkennbar war, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 2.5 × 40-cm-Säule chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, violett): **2a** (etwa 0.1 g). 2. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, grün): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 0.12 g (23%) rohes **5**. 3. Fraktion (Benzol, grün): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab 0.11 g **15**, das aus Hexan 30 mg (5%) grünschwarzes Pulver lieferte, welches sich ab 220°C zersetzte, ohne zu schmelzen.

$C_{19}H_{13}CoMo_2O_7$ (604.1) Ber. C 37.77 H 2.17 Co 9.75

Gef. C 37.78 H 1.93 Co 10.23 Molmasse 604 (EI-MS)

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-*triangulo*-[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -ethylidin-(tricarbonylcobalt)molybdän(Co – Mo, Co – Ni, Mo – Ni) (**16a**)

a) *Durch Umsetzung von 5a mit 1d*: 0.10 g (0.21 mmol) **5a** und 0.19 g (0.63 mmol) **1d** in 15 ml Benzol wurden 5 d bei 60°C gerührt. Chromatographie über eine 3 × 30-cm-Kieselgelsäule mit Hexan/Benzol (9:1) lieferte nach **5a** (grün) und **1d** (rot) als 3. Fraktion **16a** (braun). Umkristallisation aus Hexan ergab 20 mg (19%) dunkelbraunes **16a** vom Schmp. 152°C.

b) Durch Umsetzung von **9a** mit $Cp(CO)_3Mo - AsMe_2$ (**19**): 0.48 g (1.10 mmol) **9a** und 0.69 g (1.98 mmol) **19** in 25 ml Cyclohexan wurden 6 d bei 50°C gerührt. Nach Filtrieren lieferte Chromatographie über eine 3 × 30-cm-Kieselgelsäule mit Hexan/Benzol nach **9a** (braun) und **5** (grün) als 3. Fraktion **16** (braun). Umkristallisation aus 5 ml Hexan ergab 0.15 g (27%) **16**.

$C_{17}H_{13}CoMoNiO_5$ (510.9) Ber. C 39.97 H 2.57 Co 11.53 Gef. C 39.68 H 2.33 Co 10.87

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -(phenylmethylidin)-(tricarboxylcobalt)molybdän(Co - Mo, Co - Ni, Mo - Ni) (**16b**) und Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-bis[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -(phenylmethylidin)-molybdän(2Mo - Ni, Ni - Ni) (**17**): 1.70 g (2.9 mmol) **5b**⁸⁾ und 2.90 g (9.6 mmol) **1d** wurden in 100 ml Benzol bei einem Druck von etwa 0.1 bar 10 d bei 60°C gerührt. Dann wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 4 × 70-cm-Kieselgel-Säule chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, orangegelb) wenig **12**; 2. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, rot) 0.70 g **1d**; 3. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, braun) 0.90 g rohes **16b**. Umkristallisation aus Hexan ergab 0.62 g (37%) braunes **16b** vom Schmp. 151°C.

$C_{22}H_{15}CoMoNiO_5$ (572.9) Ber. C 46.12 H 2.64 Co 10.29 Gef. C 46.10 H 2.44 Co 10.42

Aus der 4. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, braungrün) wurden nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Hexan 0.25 g (16%) schwarzes kristallines **17** vom Schmp. 165°C erhalten.

$C_{24}H_{20}MoNi_2O_2$ (553.8) Ber. C 52.05 H 3.64 Ni 21.20 Gef. C 52.22 H 3.48 Ni 21.51

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-triangulo-[(cyclopentadienyl)nickel][dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]- μ_3 -ethylidin-molybdän(Co - Mo, Co - Ni, Mo - Ni) (**18**): 0.20 g (0.39 mmol) **16a** wurden in 20 ml Benzol gelöst und unter Rühren bei Raumtemp. mit 0.054 g (0.39 mmol, 0.056 ml) PMe_2Ph versetzt. Nach 4 h wurde kurz auf dem Wasserbad auf 40°C erwärmt, um den Umsatz (dünnschichtchromatographisch verfolgt) zu vervollständigen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden nicht umgesetzte Ausgangsverbindungen mit 2 × 20 ml Hexan extrahiert. Aus dem Rückstand wurden durch Umkristallisation aus 10 ml Toluol/Hexan (9:1) und mehrmaliges Waschen des erhaltenen Kristallisats mit *n*-Pentan 40 mg (17%) **18** in Form schwarzglänzender Nadeln vom Schmp. 179°C erhalten.

$C_{24}H_{24}CoMoNiO_4P$ (621.0) Ber. C 46.42 H 3.90 Co 9.49 Gef. C 46.42 H 3.83 Co 9.26

Kristallstrukturanalysen*): Kristalle von **16a** wurden bei -30°C und von **17** nach Erhitzen aus Hexan gewonnen. Zu den Berechnungen dienten die Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$. Die Strukturen wurden konventionell gelöst und für alle Atome anisotrop verfeinert.

16a: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $a = 1194.8$ (4), $b = 1705.2$ (2), $c = 908.9$ (4) pm, $d_{ber.} = 1.83$, $d_{gef.} = 1.82$ g cm⁻³, $\mu = 26.0$, 1343 Reflexe, $R = 0.065$, Restelektronendichte zwischen +1.4 und -1.1 · 10⁶ e pm⁻³, Standardabweichungen bei M - M-Abständen 0.4, bei M - C-Abständen 2, bei C - C- und C - O-Abständen 4 - 6 pm, bei M - C - C-Winkeln 2°.

17: Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 898.0$ (2), $b = 1468.3$ (3), $c = 1589.2$ (4) pm, $\beta = 95.81$ (2)°, $d_{ber.} = 1.76$, $d_{gef.} = 1.74$ g cm⁻³, $\mu = 23.6$, 2652 Reflexe, $R = 0.043$, Restelektronendichten zwischen +0.8 und -0.9 · 10⁶ e pm⁻³, Standardabweichungen bei M - M-Abständen 0.1, bei M - C-Abständen 0.6 - 0.8, bei C - C- und C - O-Abständen 0.8 - 1.0 pm, bei M - C - C-Winkeln 0.4°.

Die Tabellen 6 und 7 geben die Atomparameter.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50161, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 6. Atomparameter von 16a

Atom	X	Y	Z
Mo	0.0691(1)	0.4014(1)	0.3502(1)
Ni	-0.0592(2)	0.3945(1)	0.1254(2)
Co	0.0210(2)	0.2748(1)	0.1931(4)
C1	0.0931(16)	0.3666(14)	0.1329(22)
C2	0.1749(17)	0.3787(14)	0.0089(26)
C11	0.2306(16)	0.3760(14)	0.3346(29)
O11	0.3215(14)	0.3645(13)	0.3346(23)
C12	0.1030(23)	0.4984(17)	0.2508(34)
O12	0.1280(19)	0.5590(11)	0.1987(26)
C13	-0.0840(20)	0.4019(16)	0.5080(23)
C14	-0.0296(22)	0.4743(21)	0.5214(29)
C15	0.0710(26)	0.4614(19)	0.5757(27)
C16	0.0808(24)	0.3743(21)	0.6000(25)
C17	-0.0202(23)	0.3480(16)	0.5629(29)
C21	-0.1217(34)	0.4272(35)	-0.0828(34)
C22	-0.1955(37)	0.3805(26)	-0.0013(58)
C23	-0.2262(24)	0.4158(25)	0.1284(46)
C24	-0.1765(33)	0.4861(20)	0.1336(39)
C25	-0.1074(28)	0.4928(23)	0.0051(46)
C31	0.1075(29)	0.2167(15)	0.2980(38)
O31	0.1721(26)	0.1835(12)	0.3653(35)
C32	0.0126(27)	0.2256(18)	0.0164(45)
O32	0.0060(24)	0.1997(18)	-0.0903(23)
C33	-0.0859(45)	0.2690(36)	0.2885(38)
O33	-0.1865(25)	0.2415(12)	0.3221(31)

Tab. 7. Atomparameter von 17

Atom	X	Y	Z
Mo	0.2930(1)	0.0798(0)	0.1708(0)
Ni1	0.2880(1)	0.1733(1)	0.3108(0)
Ni2	0.5062(1)	0.0858(1)	0.2964(1)
C1	0.3118(9)	0.2126(5)	0.1591(4)
O1	0.3236(8)	0.2876(4)	0.1383(4)
C2	0.5014(10)	0.0750(6)	0.1423(5)
O2	0.6089(8)	0.0733(6)	0.1079(5)
C3	0.3062(6)	0.0462(4)	0.2960(4)
C4	0.2463(5)	-0.0300(3)	0.3418(3)
C5	0.3195(5)	-0.1139(3)	-0.3447(3)
C6	0.2587(5)	-0.1881(3)	0.3840(3)
C7	0.1246(5)	-0.1784(3)	0.4204(3)
C8	0.0513(5)	-0.0945(3)	0.4175(3)
C9	0.1122(5)	-0.0203(3)	0.3782(3)
C11	0.1925(11)	0.0458(6)	0.0340(4)
C12	0.2416(11)	-0.0387(6)	0.0703(4)
C13	0.1560(11)	-0.0573(6)	0.1387(4)
C14	0.0540(11)	0.0157(6)	0.1447(4)
C15	0.0765(11)	0.0795(6)	0.0800(4)
C21	0.1030(5)	0.2294(4)	0.3634(4)
C22	0.1615(5)	0.2939(4)	-0.3088(4)
C23	0.3105(5)	0.3146(4)	0.3420(4)
C24	0.3441(5)	0.2628(4)	0.4170(4)
C25	0.2158(5)	0.2102(4)	0.4302(4)
C31	0.7241(7)	0.0282(5)	0.3016(6)
C32	0.7339(7)	0.1242(5)	0.2936(6)
C33	0.6768(7)	0.1644(5)	0.3650(6)
C34	0.6317(7)	0.0931(5)	0.4172(6)
C35	0.6609(7)	0.0089(5)	0.3781(6)

- 1) R. B. King, *Prog. Inorg. Chem.* **15**, 287 (1972).
- 2) H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding (Berlin)* **32**, 1 (1977).
- 3) W. L. Gladfelder und G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 207 (1980).
- 4) Vgl. J. Knight und M. J. Mays, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 62.
- 5) Vgl. M. I. Bruce, G. Shaw und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 1288.
- 6) J. R. Shapley, G. A. Pearson, M. Tachikawa, G. Schmidt, M. R. Churchill und F. J. Hollander, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8064 (1977).
- 7) R. A. Epstein, H. W. Withers und G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **18**, 942 (1979).
- 8) H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115**, 2385 (1982), vorstehend.
- 9) T. Madach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 2675 (1980).
- 10) H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **93**, 128 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 98 (1981).
- 11) D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 97 (1976).
- 12) P. A. Elder, B. H. Robinson und J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1771; G. Palyi, F. Baumgartner und I. Czajlik, *J. Organomet. Chem.* **49**, C 85 (1973).
- 13) Vgl. F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **92**, 66 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 65 (1980).
- 14) Vgl. L. F. Dahl und D. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2450 (1962).
- 15) A. T. Hsieh und J. Knight, *J. Organomet. Chem.* **26**, 125 (1971).
- 16) P. A. Elder, B. H. Robinson und J. Simpson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1771.
- 17) E. Sappa, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.* **199**, 243 (1980).
- 18) P. Braunstein, E. Sappa, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio Camellini, *Inorg. Chim. Acta Lett.* **45**, L 191 (1980).
- 19) H. Vahrenkamp (Freiburg), C. U. Pittman (Alabama) und Mitarbeiter, unveröffentlichte Versuche.
- 20) P. W. Sutton und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 261 (1967).
- 21) H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).
- 22) Vgl. E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **33**, 537 (1978).
- 23) R. Colton und M. J. Cormick, *Coord. Chem. Rev.* **31**, 1 (1980).
- 24) B. F. G. Johnson und R. E. Benfield in *Transition Metal Clusters*, S. 471, Hrsg. B. F. G. Johnson, Wiley, Chichester 1980.
- 25) B. L. Booth und G. C. Casey, *J. Organomet. Chem.* **178**, 371 (1979).
- 26) J. B. Keister und T. L. Horling, *Inorg. Chem.* **19**, 2304 (1980).
- 27) M. Chetcuti, M. Green, J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, R. M. Mills, G. N. Pain, S. J. Porter, E. G. A. Stone, A. A. Wilson und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1057.
- 28) K. S. Wong und T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 966 (1981).
- 29) W. Kruppa und G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* **202**, 379 (1980).
- 30) P. Brun, G. M. Dawkins, M. Green, R. M. Mills, J.-Y. Salaun, F. G. A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 966.
- 31) R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).

[397/81]