

Cluster-Konstruktion: Schrittweiser Aufbau von μ_3 -RP-Trimetall-Clustern über P – H-Verbindungen

Manfred Müller und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 3. November 1982

Die leicht zugänglichen Komplexe $\text{RPH}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ (**1**, R = Me, *t*Bu, Ph) besitzen zwei funktionelle P – H-Einheiten, die nacheinander mit Metallcarbonylen zur Reaktion gebracht werden können. Mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ liefern sie intermediär die Zweikernkomplexe $(\mu\text{-RPH})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ (**2**). Diese reagieren mit Cobaltcarbonylverbindungen zu $(\mu_3\text{-RP})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ (**3**, R = Me, *t*Bu, Ph), mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ zu $(\mu_3\text{-MeP})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{H}$ (**7a**) und mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zu $(\mu_3\text{-MeP})\text{FeRuCo}(\text{CO})_9\text{H}$ (**8**). Als Nebenprodukte bei diesen Reaktionen fallen u.a. der Komplex $(\mu\text{-}t\text{BuPH})_2\text{FeCo}_2(\text{CO})_8$ (**5**) und die neuen Hydrido-Cluster $(\mu_3\text{-}t\text{BuP})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{H}$ (**7b**) und $(\mu_3\text{-MeP})\text{Ru}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{H}$ (**9**) an. In **8** ist erstmalig der schrittweise Aufbau eines chiralen Tetrahedranerüsts gelungen. Chiral sind auch die Substitutionsprodukte $(\mu_3\text{-RP})\text{FeCo}_2(\text{CO})_8\text{PMe}_2\text{Ph}$ (**10**, R = Me, *t*Bu, Ph), die zusammen mit den disubstituierten *meso*-Verbindungen $(\mu_3\text{-RP})\text{FeCo}_2(\text{CO})_7(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (**11**, R = Me, *t*Bu, Ph) entstehen.

Cluster Construction: Stepwise Formation of μ_3 -RP Trimetal Clusters via P – H Compounds

The easily accessible complexes $\text{RPH}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ (**1**, R = Me, *t*Bu, Ph) contain two functional P – H units which can be reacted successively with metal carbonyls. With $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ or $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ they yield intermediately the dinuclear complexes $(\mu\text{-RPH})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ (**2**). These react with cobalt carbonyls to give $(\mu_3\text{-RP})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ (**3**, R = Me, *t*Bu, Ph), with $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ to give $(\mu_3\text{-MeP})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{H}$ (**7a**), and with $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ to form $(\mu_3\text{-MeP})\text{FeRuCo}(\text{CO})_9\text{H}$ (**8**). By-products of these reactions are *inter alia* the complex $(\mu\text{-}t\text{BuPH})_2\text{FeCo}_2(\text{CO})_8$ (**5**) and the new hydrido clusters $(\mu_3\text{-}t\text{BuP})\text{Fe}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{H}$ (**7b**) and $(\mu_3\text{-MeP})\text{Ru}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{H}$ (**9**). The way to **8** represents the first successful stepwise synthesis of a chiral tetrahedrane framework. Also chiral are the substitution products $(\mu_3\text{-RP})\text{FeCo}_2(\text{CO})_8\text{PMe}_2\text{Ph}$ (**10**, R = Me, *t*Bu, Ph), which are produced together with the disubstituted *meso* compounds $(\mu_3\text{-RP})\text{FeCo}_2(\text{CO})_7(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ (**11**, R = Me, *t*Bu, Ph).

Heterometall-Cluster lassen sich im Prinzip auf zwei Wegen darstellen, durch schrittweises Zusammenfügen der beteiligten Baueinheiten oder durch Umwandlungsreaktionen bestehender Cluster^{1,2}. Ersteres bezeichnen wir als Cluster-Konstruktion³, letzteres erlaubt die Varianten Metallaustausch^{4–6} oder Aggregation^{7,8}. Kompliziertere oder chirale Cluster-Gerüste konnten bis jetzt durch schrittweisen Aufbau nicht gewonnen werden. Wir beschreiben hier einen Weg dazu.

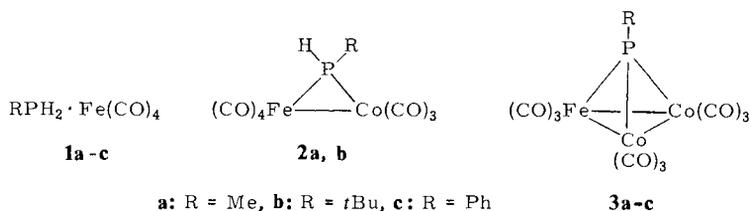
Das angewendete Reaktionsprinzip ist die Verknüpfungsreaktion zwischen P – H-haltigen Verbindungen und Metallcarbonylen, die in jüngster Zeit von mehreren Arbeitsgruppen zur Cluster-Synthese genutzt wurde^{3,9,10}. Mit primären Phosphanen ist

dabei die Möglichkeit der sukzessiven Anbindung von drei Metallatomen an ein Phosphoratom gegeben: zunächst über das freie Elektronenpaar und danach durch zweimalige Ausnutzung der P–H-Reaktivität; als Reaktions-Endprodukte können dann Cluster mit PM_3 -Tetrahedrangerüst entstehen.

Von den im ersten Schritt zu erzeugenden Metallcarbonyl-Phosphankomplexen des Typs $\text{M} \cdot \text{PRH}_2$ ist schon eine ganze Reihe bekannt. Deren direkte Umwandlung mit Metallcarbonylen in PM_3 -Heterocluster wurde auch schon in einigen Fällen beschrieben^{9,11,12}. Bisher wurde noch nicht versucht, die beiden P–H-Funktionen schrittweise nacheinander auszunutzen. Um dies zu tun, wählten wir als Ausgangskomplexe die Verbindungen $\text{RPH}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ (**1**).

Zwischenstufen ($\mu\text{-RPH}$) $\text{FeCo}(\text{CO})_7$

Von den Ausgangskomplexen **1** sind diejenigen mit $\text{R} = \text{Me}$ und Ph schon bekannt¹³. Die neue *tert*-Butylverbindung **1b**, eine destillierbare gelbe Flüssigkeit, bildete sich unschwer aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und *t*BuPH₂. Der Vorteil aller drei Komplexe **1** besteht darin, daß sie trotz ihrer hohen Reaktivität bei Raumtemperatur lagerfähig und bequem in größeren Mengen darzustellen sind.

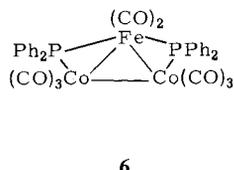
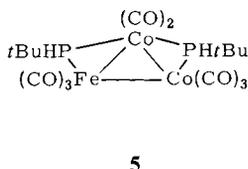
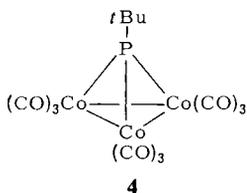


Zur Ausnutzung nur einer P–H-Funktion sollten die Komplexe **1** bei niedriger Temperatur umgesetzt werden, um Folgereaktionen bzw. Reaktion mit sich selbst¹³ zu vermeiden. Als Partner wurden deshalb $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bzw. $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ gewählt, die beide sehr reaktiv gegenüber komplexgebundenen P–H-Verbindungen sind^{3,14}. Erwartet wurden dabei die PHR-verbrückten Zweikernkomplexe **2**, während sich im zweiten Reaktionsschritt die Dreikerncluster **3** bilden sollten. In zwei der drei Fälle konnten die Zwischenstufen **2** tatsächlich erhalten werden.

Die Umsetzung von **1a** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ führte nicht zum erwarteten Ergebnis. Es entstand eine metallreiche Verbindung (vermutlich mit PFeCo_4 -Kern), die keine zur Strukturanalyse geeigneten Kristalle lieferte und bisher mit Hilfe von Analysen und Massenspektren nicht identifiziert werden konnte. Zum gewünschten Produkt **2a**, allerdings nur in mäßiger Ausbeute, führte die Reaktion von **1a** mit $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$. Hierbei mußte erhitzt werden, wodurch die Folgeverbindung **3a** (s.u.) zum Hauptprodukt wurde. Der funktionelle Zweikernkomplex **2a** wurde so zwar zugänglich, doch fand sich in einer von MePCl_2 ausgehenden Reaktionssequenz eine bessere Synthese dafür¹⁵, so daß hier auf eine Optimierung der Darstellungsbedingungen verzichtet wurde.

Der Komplex **1b** war gegenüber $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ recht inert, was wohl auf die Raumerfüllung des *tert*-Butylsubstituenten zurückgeht. Reaktion bei Raumtemperatur fand nur

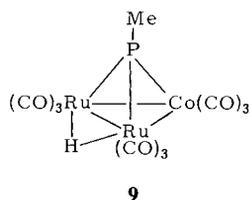
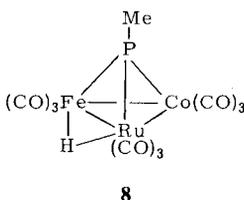
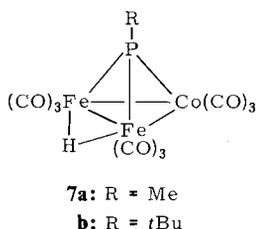
bei UV-Bestrahlung statt. Sie lieferte das gewünschte **2b**, daneben aber in mittlerer Ausbeute den paramagnetischen Cluster **4**¹⁶. Auch diese Reaktion verläuft also nicht in der einfachsten denkbaren Weise, was ein Hinweis darauf ist, daß der Mechanismus der P-H/M-CO-Umsetzungen kompliziert ist. Zur gleichen Aussage führt das Ergebnis der Umsetzung von **1b** mit $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$. Hierbei wurde kein **2b** gebildet, dafür aber eine geringe Menge des Folgeprodukts **3b** (s. u.) und hauptsächlich ein neuer FeCo_2 -Cluster, dem wir die Konstitution **5** zuschreiben. Aufgrund der Spektren (s. u.) nehmen wir an, daß das FeCo_2P_2 -Gerüst von **5** ein anderes ist als in der verwandten Verbindung **6**¹⁷.



Nicht zu einer Zwischenstufe **2** konnte die Reaktion der Phenylverbindung **1c** gelenkt werden. Stattdessen bildete sich sofort **3c** (s. u.). Das Verhalten von **1c** gleicht damit dem von $\text{MeAsH}_2 \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$, das mit Cobaltcarbonylen als isolierbares Produkt ebenfalls nur $(\mu_3\text{-MeAs})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ liefert¹⁸.

$(\mu_3\text{-RP})\text{M}_3$ -Heterocluster

Die heterodinuklearen Zwischenstufen **2** besitzen noch eine reaktive P-H-Funktion, die den Einbau einer ganzen Reihe von Metallcarbonyl-Fragmenten zu $(\mu_3\text{-RP})\text{M}_3$ -Heteroclustern ermöglichen sollte. Daß dies geschieht, hatte sich bereits in der Bildung der FeCo_2 -Cluster **3** bei den Darstellungen der Komplexe **2** gezeigt. Durch Modifikation der Reaktionsbedingungen konnten dann alle drei Cluster **3** bequem erhalten werden. So setzte sich **2a** mit $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ in hoher Ausbeute zu **3a** um. In gleicher Weise reagierte **2b** zu **3b**. Und die von uns bereits beschriebene Umsetzung von **1c** mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ zu **3c**¹¹), die vermutlich über eine Zwischenstufe **2** verläuft, konnte so modifiziert werden, daß **3c** jetzt ebenfalls in hohen Ausbeuten erhältlich ist.



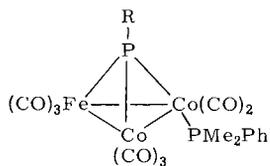
Die Möglichkeit zum Einbau anderer Metallcarbonyl-Einheiten zeigte sich in einer Nebenreaktion bei der Synthese von **3b** aus **2b**, die den Hydridcluster **7b** mit Fe_2Co -Kern lieferte. Während diese Bildung des Clustertyps **7** wieder einer unkontrollierten Fragmentierungsreaktion entspringt, ließ sie sich über die Zwischenstufe **2a** gezielt füh-

ren. Mit $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ entstand daraus der Cluster **7a**. Und unter den gleichen Bedingungen (siedendes Benzol) reagierte auch $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit **2a**. Hier muß erneut auf intermediäre Fragmentierung der Reaktanden und/oder Produkte geschlossen werden, denn es entstanden nebeneinander die Hydridcluster **8** und **9** mit FeRuCo - bzw. Ru_2Co -Gerüst, die sich durch Mitteldruck-Chromatographie trennen ließen. Der (μ_3 -RP) FeRuCo -Cluster **8** enthält ein chirales Tetraederan-Gerüst und ist die erste Verbindung, bei der die vier verschiedenen Tetraederan-Bausteine nacheinander zusammengefügt worden sind. Die vier neuen Hydrid-Cluster **7a**, **b**, **8** und **9** dürften wie entsprechende isoelektronische Verbindungen¹⁹⁾ aufgrund ihrer Acidität einen neuen Einstieg in die Chemie von Hetero-Clustern erlauben.

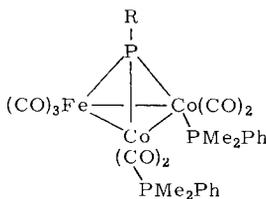
Phosphansubstitution an den Clustern 3

Um die Prochiralität der Cluster **3** zu belegen und um geeignete Bedingungen für die geplanten Organometalldimethylarsenid-initiierten Metallaustauschreaktionen⁴⁾ an diesen Clustern zu finden, wurden sie mit Dimethylphenylphosphan umgesetzt. Dieser Ligand erlaubt es, über die Diastereotopie seiner Methylgruppen die Chiralität von damit gebildeten Verbindungen NMR-spektroskopisch zu erfassen⁶⁾. Zusätzlich war damit zu rechnen, daß alternativ zur CO-Substitution eine nucleophile Spaltung von Metall-Metall-Bindungen²⁰⁾ auftritt, wie es an einigen Clustern schon beobachtet worden ist^{8,21)}.

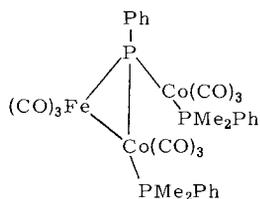
Die drei genannten Erwartungen wurden durch die Umsetzungen nur bedingt erfüllt. Die Diastereotopie konnte in 60-MHz-NMR-Spektren nicht beobachtet werden (s. u.). Weiter scheint es zwar so zu sein, daß der CO-Substitution eine Addition des Liganden vorangeht: im Falle von **3a** und **c**, die bei tiefer Temperatur mit PMe_2Ph reagieren, entstanden zunächst unter starker Farbaufhellung schwerlösliche nichtkristalline Produkte, die sich beim Stehenlassen bei Raumtemperatur und beschleunigt im Vakuum unter Grünfärbung in die substituierten Cluster umwandeln. Es gelang aber nicht, eine der nur bei tiefen Temperaturen stabilen gelben bis braunen Zwischenstufen in reiner Form zu erhalten. Einzig im Falle von **3c** konnte der gelbe Vorläuferkomplex des disubstituierten Derivats **11c** durch Tieftemperatur-Chromatographie aufgefangen und vor seiner Zersetzung IR-spektroskopisch vermessen werden. Eine mögliche Konstitution dieser Verbindung ist **12**.



10a-c



11a-c



12

a: R = Me, **b:** R = *t*Bu, **c:** R = Ph

Und schließlich waren die Ausbeuten der Substitutionsprodukte **10** und **11**, mit Ausnahme von **10b**, gering, und eine ausschließliche Monosubstitution zu **10** ließ sich nicht erreichen. Ausgehend von **3a** und **c** war die Disubstitution bevorzugt. Speziell die Aus-

beute von **10c** war so gering, daß sie nur für ein IR-Spektrum reichte. Ausgehend von **3b**, bei dem der raumerfüllende *tert*-Butylsubstituent eine Addition des Liganden erschwert, waren keine Zwischenstufen zu beobachten, und die erforderlichen höheren Reaktionstemperaturen begünstigten anscheinend die Monosubstitution.

Spektren

Zu allen der neuen Mehrkernkomplexe gibt es Analoga mit bekannter Struktur, so daß ihre Konstitution durch Spektrenvergleich festgelegt werden konnte. Von den Clustern **3a**, **5**, **7a** und **8** wurden zudem EI-Massenspektren erhalten, die das Molekülion und den sukzessiven Verlust aller CO-Gruppen zeigen. Die $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (i. TMS, ppm, Hz) der neuen Mehrkernkomplexe

	R	δ	J	X	δ	J	Lösungs- mittel
2a	Me	1.83	10.4/5.0	H	5.11	352/5.0	CS ₂
b	<i>t</i> Bu	1.02	18.8	H	4.97	402	Benzol
3a	Me	1.92	14.8	–			Benzol
b	<i>t</i> Bu	1.31	18.6	–			Benzol
c	Ph	7.65	m	–			CCl ₄
5	<i>t</i> Bu	1.31	16.1	H	4.25	326	CS ₂
	<i>t</i> Bu	1.69	17.6	H	4.27	326	
7a	Me	3.15	15.0	H	–20.46	37.2	CDCl ₃
b	<i>t</i> Bu	1.83	18.6	H	–20.80	33.6	CDCl ₃
8	Me	3.03	14.5	H	–19.19	27.4	CDCl ₃
9	Me	2.89	13.9	H	–17.47	18.3	CDCl ₃
10a	Me	1.90	14.2	PMe ₂	1.12	8.4	Benzol
b	<i>t</i> Bu	1.39	17.8	PMe ₂	1.24	9.0	Benzol
11a	Me	1.93	13.6	PMe ₂	1.24	8.1	Benzol
b	<i>t</i> Bu	1.40	14.6	PMe ₂	1.30	7.2	Benzol
c	Ph	7.48 ^{a)}	m	PMe ₂	1.23	7.2	Benzol

a) Gemessen in CCl₄.

Die Zweikernkomplexe **2** sind analog zu $(\mu\text{-PMe}_2)\text{FeCo}(\text{CO})_7$ ²²⁾ aufgebaut, dessen IR-Daten mit denen von **2a** und **b** gut übereinstimmen. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **2a** und **b** erscheint das PH-Signal als Dublett mit typisch großer Kopplungskonstante. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **2a** zeigt sich ein Übergang zum Spektrentyp höherer Ordnung in einer Verbreiterung der (von tiefem Feld aus) zweiten Linie des PCH₃-Doppeldubletts, wie es auch bei einkernigen Me₂PH-Komplexen beobachtet wird¹⁴⁾. Bei den Clustern **3** haben wir die Struktur von **3c** bestimmt²³⁾, was die Identifizierung aller drei Cluster **3** über ihre IR-Ähnlichkeit ermöglichte. Charakteristisch ist die Tieffeldlage des $^1\text{H-NMR}$ -Signals für den μ_3 -PMe-Liganden.

Das IR-Spektrum des doppelt verbrückten Clusters **5** unterscheidet sich deutlich von dem des damit verwandten Clusters **6**¹⁷⁾, in dem beide Fe–Co-Bindungen verbrückt sind. Dies und das Auftreten von getrennten NMR-Signalen für die beiden PHR-Brücken veranlassen uns, für **5** Verbrückung einer Fe–Co- und einer Co–Co-Bindung anzunehmen.

Die Cluster **7–9** zeigen das typische Hochfeld-Signal im NMR-Spektrum für den Hydridliganden mit Dublettaufspaltung durch das Phosphoratom. Dabei ist ein charakteristischer Gang der chemischen Verschiebungen zu beobachten: mit steigendem Rutheniumgehalt wandert das Hydridsignal zu tieferem Feld, wie es auch beim Vergleich von $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{PPh}$ mit $\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{PPh}$ auffällt^{9,24}. Ein entsprechender Gang gilt auch für die P–H-Kopplungskonstanten und die chemischen Verschiebungen des PCH_3 -Signals. Die Konstitution der Cluster **7–9** ergibt sich durch Vergleich mit dem schwefelverbrückten Analogon $\text{HFe}_2\text{Co}(\text{CO})_9\text{S}^{25}$, dessen Hydrid-NMR-Signal praktisch an derselben Stelle liegt wie das von **7a** und **b** und dessen IR-Spektrum bei geringer Verschiebung dasselbe Bandenmuster aufweist wie die von **7–9**. Aus der Schärfe des Hydrid-NMR-Signals läßt sich ableiten, daß der Hydridligand mit Eisen bzw. Ruthenium assoziiert ist, da Cobalt durch sein Quadrupolmoment Linienverbreiterung bewirkt²⁶.

Die Substitutionsderivate **10** und **11** sind analog zu den entsprechenden Derivaten des Clusters $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9\text{S}^{6)}$. Diese zeigen im IR-Spektrum, wiederum mit einer Elektonegativitäts-bedingten Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, ein sehr ähnliches Bandenmuster. Während sich aber dort die Diastereotopie der *P*-Methylgruppen in deutlichen NMR-Signalaufspaltungen zeigte, trat sie hier nicht auf. Die Annahme, daß in **10** die Phosphanliganden am Cobalt gebunden sind, wodurch diese Komplexe chiral werden, gründet sich daher in erster Linie auf den IR-Vergleich. Ebenfalls dafür spricht, daß die NMR-Signale für den PMe_2Ph -Liganden sich beim Übergang von **10** nach **11** kaum verschieben. In den Clustern **11**, die *meso*-Formen darstellen⁶⁾, müssen aber beide Phosphan-Einheiten an Cobalt gebunden sein, da sie nur ein NMR-Signal ergeben, das zudem bei **11c** deutliche Pseudotripletstruktur besitzt.

Tab. 2. CO-Valenzschwingungen (Cyclohexan, cm^{-1}) der neuen Mehrkernkomplexe

<u>2a</u>	2091 m	2030 sst	2009 st	1989 m	1975 m			
<u>b</u>	2082 m	2027 sst	2002 st	1984 m	1969 m			
<u>3a</u>	2093 s	2048 sst	2037 sst	2031 sst	2011 Sch	1982 s	1970 s	
<u>b</u>	2090 s	2047 sst	2036 sst	2028 sst	2008 ss	1979 s	1965 s	
<u>c</u>	2101 s	2059 sst	2048 sst	2039 sst	1981 s	1969s		
<u>5</u>	2070 m	2017sst	2000 Sch	1993 s	1985 s	1964 s	1952 s	1944 s
<u>7a</u>	2095 s	2051 sst	2043 sst	2025 st	1999 m	1991 m	1980 s	
<u>b</u>	2092 s	2048 sst	2041 sst	2023 st	1997 s	1988 s	1980 s	
<u>8</u>	2099 s	2062 st	2043 sst	2033 sst	2018 m	1995 s	1985 s	
<u>9</u>	2099 s	2071 st	2043 sst	2034 sst	2007 m	1994 s		
<u>10a</u>	2065 m	2018 sst	1997 s	1990 s	1973 s	1939 s		
<u>b</u>	2065 m	2017 sst	1990 s	1985 Sch	1972 s	1950 ss	1934s	
<u>c</u>	2071 st	2021 sst	1991 s	1976 s	1941 s			
<u>11a</u>	2036 st	1989 st	1979 st	1970 st	1938 s	1919 s		
<u>b</u>	2038st	1984 st	1962 st	1948 s	1937 s	1921 m		
<u>c</u>	2033 st	1992 sst	1971 st	1940 s	1919 s			

Die in dieser Arbeit erhaltenen Zwischenstufen und Heterocluster belegen die Anwendbarkeit des Verknüpfungsprinzips ausgehend von Element-Wasserstoff-Funktionen auch für kompliziertere Verbindungen. Die auf Fragmentierungen hindeutenden Nebenreaktionen schränken aber seinen Nutzen hierfür ein. Ein alternativer Verknüpfungsweg über P-Cl-Funktionen wird in der folgenden Arbeit vorgestellt¹⁵⁾.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für die Massenspektren und Frau D. Wolters für die Mithilfe bei den präparativen Arbeiten. Die Firma *Heracus*, Hanau, half durch eine Spende von RuCl_3 .

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Techniken waren wie beschrieben²⁷⁾. Zu Bestrahlungen diente ein Hg-Hochdruckbrenner vom Typ Hanau TQ 150-Z 3. Zur Mitteldruck-Chromatographie verwendeten wir Merck-Fertigsäulen vom Typ Lobar, Kieselgel 40-63 μm . Die Charakterisierung aller neuen Komplexe ist in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Charakterisierung der neuen Komplexe

	Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	M
1b	(<i>tert</i> -Butylphosphan)tetra-carbonyleisen	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{FeO}_4\text{P}$ (258.0)	Ber. 37.24 Gef. 37.24	4.30 4.38	Fe 21.65 Fe 21.42
2a	Tetracarboxyl- μ -(methylphosphido)-(tricarboxylcobalt)-eisen(Co-Fe)	$\text{C}_8\text{H}_3\text{CoFeO}_7\text{P}$ (357.9)	Ber. 26.85 Gef. 26.35	1.13 0.97	Co 16.47 Co 16.21
2b	μ -(<i>tert</i> -Butylphosphido)-tetra-carboxyl(tricarboxylcobalt)-eisen(Co-Fe)	$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{CoFeO}_7\text{P}$ (400.0)	Ber. 33.03 Gef. 33.07	2.52 2.31	Co 14.74 Co 15.03
3a	μ_3 -(Methylphosphiniden)-tricarboxyl- <i>cyclo</i> -bis(tricarboxylcobalt)-eisen(Co-Co, 2 Co-Fe)	$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Co}_2\text{FeO}_9\text{P}$ (471.8)	Ber. 25.46 Gef. 25.31	0.64 0.44	Co 24.98 Co 25.12
3b	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylphosphiniden)-tricarboxyl- <i>cyclo</i> -bis(tricarboxylcobalt)eisen(Co-Co, 2 Co-Fe)	$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Co}_2\text{FeO}_9\text{P}$ (513.9)	Ber. 30.38 Gef. 30.35	1.77 1.53	Co 22.94 Co 23.18
5	$\mu_{\text{Co,Co}}$ -(<i>tert</i> -Butylphosphido)- $\mu_{\text{Co,Fe}}$ -(<i>tert</i> -butylphosphido)-tricarboxyl- <i>cyclo</i> -(dicarboxylcobalt-1)(tricarboxylcobalt-2)-eisen(Co-Co, 2 Co-Fe)	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{FeO}_8\text{P}_2$ (576.0)	Ber. 33.36 Gef. 33.22	3.50 3.40	Co 20.46 Co 20.19
7a	$\mu_{\text{Fe,Fe}}$ -Hydrido- μ_3 -(methylphosphiniden)- <i>cyclo</i> -(tricarboxylcobalt)bis(tricarboxyl-eisen)(2Co-Fe, Fe-Fe)	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{CoFe}_2\text{O}_9\text{P}$ (469.7)	Ber. 25.57 Gef. 25.73	0.86 0.66	Fe 23.78 Fe 23.96
7b	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylphosphiniden)- $\mu_{\text{Fe,Fe}}$ -hydrido- <i>cyclo</i> -(tricarboxylcobalt)bis(tricarboxyl-eisen)(2 Co-Fe, Fe-Fe)	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CoFe}_2\text{O}_9\text{P}$ (511.8)	Ber. 30.51 Gef. 30.61	1.97 1.72	Co 11.51 Co 11.63
8	Tricarboxyl- $\mu_{\text{Fe,Ru}}$ -hydrido- μ_3 -(methylphosphiniden)- <i>cyclo</i> -(tricarboxylcobalt)-(tricarboxyleisen)ruthenium(Co-Fe, Co-Ru, Fe-Ru)	$\text{C}_{10}\text{H}_4\text{CoFeO}_9\text{PRu}$ (515.0)	Ber. 23.32 Gef. 22.89	0.78 0.52	Co 11.44 Co 11.31
					Molmasse 516, bez. auf ^{102}Ru (EI-MS)

Tab. 3 (Fortsetzung)

	Name	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	M
9	$\mu_{Ru, Ru}$ -Hyrido- μ_3 -(methylphosphiniden)- <i>cyclo</i> -(tricarbo- nylcobalt)bis(tricarbonyl- ruthenium)(2 Co - Ru, Ru - Ru)	$C_{10}H_4CoO_9PRu_2$ (560.2)	Ber. 21.44 Gef. 21.52	0.72 0.48	Co 10.52 Co 10.32
10a	Tricarbonyl- <i>cyclo</i> -[dicarbonyl- (dimethylphenylphosphan)- cobalt]- μ_3 -(methylphosphi- niden)(tricarbonylcobalt)- eisen(Co - Co, 2 Co - Fe)	$C_{17}H_{14}Co_2FeO_8P_2$ (582.0)	Ber. 35.09 Gef. 35.02	2.42 2.18	Co 20.25 Co 20.11
10b	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylphosphiniden)-tri- carbonyl- <i>cyclo</i> -[dicarbonyl- (dimethylphenylphosphan)- cobalt](tricarbonylcobalt)- eisen(Co - Co, 2 Co - Fe)	$C_{20}H_{20}Co_2FeO_8P_2$ (624.0)	Ber. 38.49 Gef. 38.66	3.23 3.09	Co 18.89 Co 19.02
11a	Tricarbonyl- μ_3 -(methylphosphi- niden)- <i>cyclo</i> -bis[dicarbonyl- (dimethylphenylphosphan)- cobalt]eisen(Co - Co, 2 Co - Fe)	$C_{24}H_{25}Co_2FeO_7P_3$ (692.1)	Ber. 41.65 Gef. 41.72	3.64 3.47	Co 17.03 Co 17.27
11b	μ_3 -(<i>tert</i> -Butylphosphiniden)-tri- carbonyl- <i>cyclo</i> -bis[dicarbonyl- (dimethylphenylphosphan)- cobalt]eisen(Co - Co, 2 Co - Fe)	$C_{27}H_{31}Co_2FeO_7P_3$ (734.2)	Ber. 44.17 Gef. 44.56	4.26 3.95	Co 16.05 Co 15.87
11c	Tricarbonyl- μ_3 -(phenylphosphi- niden)- <i>cyclo</i> -bis[dicarbonyl- (dimethylphenylphosphan)cobalt]- eisen(Co - Co, 2 Co - Fe)	$C_{29}H_{27}Co_2FeO_7P_3$ (754.2)	Ber. 46.19 Gef. 46.20	3.61 3.56	Co 15.63 Co 15.89

Darstellung von 1b: Durch Umsetzung von 57.6 g (0.33 mol) *t*BuPOCl₂ mit 25.0 g (0.66 mol) LiAlH₄ in 450 ml Ether wurde eine Lösung von *t*BuPH₂ dargestellt²⁸⁾, wobei eine Ausb. von 50% angenommen wurde. Nach Destillation der etherischen Lösung wurde diese mit 70.0 g (0.19 mol) Fe₂(CO)₉ versetzt und 24 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels und Fe(CO)₅ i. Vak. wurde der Rückstand i. Hochvak. destilliert. Ausb. 40.3 g (84%) gelbes Öl vom Sdp. 74 °C/0.0001 Torr. - IR (Cyclohexan): 2058 m, 1983 m, 1949 cm⁻¹ sst. - ¹H-NMR (ohne Lösungsmittel): *t*Bu δ = 1.23 (d, *J* = 17.8 Hz), H 4.70 (d, *J* = 347 Hz).

Umsetzung von 1a mit Co₂(CO)₈: 0.60 g (2.78 mmol) frisch destilliertes **1a** wurden mit 0.48 g (1.41 mmol) Co₂(CO)₈ unter Bestrahlung durch eine 60-W-Glühbirne 3 d in 20 ml Benzol umgesetzt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der feste Rückstand mit je 20 ml *n*-Hexan dreimal gewaschen. Es verblieben 0.42 g einer bisher in ihrer exakten Zusammensetzung nicht bekannten Verbindung in Form eines rotbraunen Pulvers, das sich ab 180 °C zersetzt, ohne zu schmelzen. - IR (Cyclohexan): 2094 s, 2056 sst, 2045 sst, 2035 sst, 2011 m, 1992 cm⁻¹ s. - ¹H-NMR (Benzol): Me δ = 2.37 (d, *J* = 10.4 Hz). - EI-MS: M = 608; FD-MS: M = 618.

Analyse: Gef. C 22.19 H 0.63 Co 32.66 Fe 8.49

Umsetzung von 1a mit (η-C₃H₅)Co(CO)₃: 2.0 g (9.3 mmol) **1a** wurden mit 3.0 g (16 mmol) (η-C₃H₅)Co(CO)₃ 24 h in 50 ml Benzol unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der Rückstand über eine 4 × 60-cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 10)

chromatographiert. 1. Fraktion (braunrot): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 5 ml *n*-Hexan bei -78°C wurden 0.31 g (9.6%) **2a** in Form eines braunen Pulvers vom Schmp. 53°C erhalten.

2. Fraktion (violett): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 50 ml *n*-Hexan wurden 2.7 g (70%) **3a** in Form schwarzer Kristalle erhalten, die ab 170°C unter Zersetzung sublimieren.

Umsetzung von 1b mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$: 5.93 g (23.0 mmol, 4.60 ml) **1b** wurden zusammen mit 8.2 g (24 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ in 100 ml Benzol 18 h bestrahlt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der feste Rückstand dreimal mit je 10 ml *n*-Hexan extrahiert. Der verbliebene Rest wurde in 120 ml Benzol gelöst. Die *n*-Hexan-Lösung wurde mit *n*-Hexan als Laufmittel über eine $2.5 \times 30\text{-cm}$ -Kieselgel-Säule filtriert. Nach Einengen auf 20 ml wurde bei -78°C kristallisiert. Es wurden 5.1 g (63%) **2b** in Form eines braunen Pulvers vom Schmp. 45°C erhalten.

Die benzolische Lösung wurde auf 20 ml eingengt und mit 20 ml *n*-Pentan versetzt. Die nachfolgende Kristallisation bei -25°C erbrachte 2.9 g (35%, bez. auf $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) **4**¹⁶⁾ in Form dunkelgrüner Kristalle.

Umsetzung von 1b mit $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$: 0.65 g (2.52 mmol, 0.51 ml) **1b** wurden mit 1.50 g (8.15 mmol) $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ in 50 ml Benzol 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der feste Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen und über eine $2.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1:10) chromatographiert.

1. Fraktion (violett): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der feste Rückstand in 10 ml *n*-Hexan gelöst und bei -25°C kristallisiert. Es wurden 80 mg (6%) **3b** in Form schwarzer Kristalle erhalten.

2. Fraktion (violett): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 10 ml *n*-Hexan bei -25°C wurden 0.62 g (86%) **5** in Form stark verwachsener, schwarzer Kristalle vom Schmp. 131°C erhalten.

Darstellung der Cluster 3

3a: 8.7 g (24 mmol) **2a** wurden mit 5.1 g (28 mmol) $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ in 100 ml Benzol 3 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der Rückstand zweimal mit je 10 ml *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. verblieben 8.5 g (75%) **3a** in Form eines schwarzen Pulvers vom Zers.-P. $165 - 175^\circ\text{C}$.

3b: 1.21 g (3.03 mmol) **2b** wurden mit 0.48 g (2.51 mmol) $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_3$ in 40 ml Benzol 18 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der feste Rückstand mit 100 ml *n*-Hexan extrahiert. Nach Einengen des Extrakts auf 20 ml und Ausfällen bei -30°C wurden 0.80 g (62%) leicht verunreinigtes **3b** erhalten. Die Chromatographie einer *n*-Hexan-Lösung dieser Substanz mit *n*-Hexan über eine $2.5 \times 100\text{-cm}$ -Säule ergab:

1. Fraktion (rot): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Ausfällen aus 5 ml *n*-Hexan bei -78°C wurden 55 mg (7%) **7b** in Form roter Kristalle vom Schmp. 117°C erhalten.

2. Fraktion (violett): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Ausfällen aus 50 ml *n*-Hexan bei -78°C verblieben 0.68 g (53%) **3b** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 137°C .

3c: 12.8 g (35.2 mmol) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ wurden mit 2.0 g (18 mmol, 2 ml) PhPH_2 3 Tage in 100 ml Toluol bei Raumtemp. unter Lichtausschluß gerührt. Zur filtrierten Lösung wurden 6.2 g (18 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegeben. Nach 24 h Rühren unter Bestrahlung durch eine normale 60-W-Glühbirne von außen wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine $4 \times 60\text{-cm}$ -Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1:10) chromatographiert:

1. Fraktion (grün): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 0.13 g (1.4%) $\text{PhPCo}_3(\text{CO})_9$.

2. Fraktion (violett): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 50 ml Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) bei -25°C wurden 7.9 g (75%) **3c** in Form schwarzer Kristalle erhalten.

Darstellung der Hydridcluster

7a: 1.56 g (4.36 mmol) **2a** wurden in 20 ml Benzol mit 2.30 g (4.57 mmol) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 20 h bei 60°C gerührt und anschließend 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile i. Vak. wurde der feste Rückstand dreimal mit je 20 ml *n*-Hexan extrahiert und mit *n*-Hexan/Benzol (5 : 1) über eine $2.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule chromatographiert:

1. Fraktion (grün): $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (wenig).

2. Fraktion (rot): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 20 ml *n*-Hexan bei -30°C verblieben 0.62 g (30%) **7a** in Form schwarzer Kristalle, die sich oberhalb 100°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

8 und 9: 0.60 g (1.68 mmol) **2a** und 0.42 g (0.66 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden in 40 ml Benzol 7.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 50 ml *n*-Hexan aufgenommen, vom Ungelösten wurde abfiltriert und mit *n*-Hexan über eine $2.5 \times 100\text{-cm}$ -Säule bei 12°C chromatographiert:

1. Fraktion (gelb): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 0.25 g einer Mischung von **9** mit ca. 10% **8** erhalten.

2. Fraktion (orange-gelb): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 0.12 g eines ca. 1 : 1-Gemisches von **8** und **9** erhalten.

3. Fraktion (orange-gelb): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 10 ml *n*-Hexan ergab 0.20 g (23%) **8** in Form orangeroter Kristalle vom Schmp. 175°C .

Die Fraktionen 1 und 2 wurden nach Lösen in 10 ml *n*-Hexan mit *n*-Hexan über eine $2.3 \times 30\text{-cm}$ -Lobar-Säule bei einem Druck von 1.4 bar chromatographiert:

1. Fraktion (gelb): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 10 ml *n*-Hexan bei -30°C verblieben 0.27 g (28%) **9** in Form orangeroter Kristalle vom Schmp. 169°C .

2. Fraktion (orange): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 2 ml *n*-Hexan bei -30°C verblieben weitere 70 mg (8%) **8**.

Allgemeine Vorschrift zur Phosphansubstitution: Zu einer Lösung der Cluster **3** in 50 ml Toluol wurde bei -25°C (**3a** und **c**) bzw. bei Raumtemp. (**3b**) langsam eine äquivalente Menge Phosphanligand als ca. 0.04 M Lösung getropft, wobei sich ein gelber bis brauner Niederschlag absetzte. Nach 1 h wurde auf Raumtemp. erwärmt, 2 h weitergerührt, wobei sich die Farbe der Lösung wieder vertiefte, und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der feste Rückstand wurde in Benzol/*n*-Hexan (1 : 4) aufgenommen, und die löslichen Anteile wurden über eine $2.5 \times 60\text{-cm}$ -Säule chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt dabei immer die jeweiligen Cluster **3**, die zu ca. 40% wieder zurückerhalten wurden. Die zweite, braune Fraktion enthielt die Produkte **10**, die dritte, grüne Fraktion die Produkte **11**. Die Aufarbeitung der eluierten Derivate erfolgte durch Kristallisation aus *n*-Hexan bei -30°C .

10a und 11a: Ansatz 200 mg (0.42 mmol) **3a** und 60 mg (0.42 mmol) PMe_2Ph . Chromatographie mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 4). Ausb. 10 mg (4%) **10a** (schwarzes Pulver, Schmp. 63°C) und 50 mg (17%) **11a** (schwarzes Pulver, Schmp. 83°C).

10b und 11b: Ansatz 250 mg (0.49 mmol) **3b** und 68 mg (0.48 mmol) PMe_2Ph . Chromatographie mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 4). Ausb. 250 mg (82%) **10b** (schwarzes Pulver, Schmp. 76°C) und 30 mg (8%) **11b** (schwarzes Pulver, Schmp. 121°C).

10c und 11c: Ansatz 300 mg (0.55 mmol) **3c** und 76 mg (0.55 mmol) PMe_2Ph . Chromatographie mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 1). Ausb. 5 mg (1%) **10c** (dunkelbraunes Pulver, Schmp. 79°C) und 40 mg (10%) **11c** (schwarzes Pulver, Schmp. 131°C).

Isolierung der vermutlichen Verbindung 12: 0.10 g (0.19 mmol) **3c** und 20 mg (0.14 mmol) PMe_2Ph wurden in 10 ml Toluol bei -60°C langsam zusammengegeben. Die Lösung hellte sich langsam auf. Nach 24 h wurde auf 10°C erwärmt und das Lösungsmittel soweit mit CO verblasen, bis sich ein braungelber Niederschlag abzusetzen begann. Es wurde in Benzol/*n*-Hexan (1 : 4) aufgenommen und bei 10°C über eine $2 \times 30\text{-cm}$ -Säule chromatographiert:

1. Fraktion (violett): nach Einengen i. Vak. verblieben 45 mg (45%) **3c**.

2. Fraktion (grün): wenig **11c**.

3. Fraktion (braungelb): nach schnellem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 35 mg eines schwerlöslichen braungelben Öls, für das wir die Konstitution **12** annehmen. – IR (Cyclohexan): 2031 m, 2017 Sch, 1991 sst, 1971 m, 1939 cm^{-1} m. Bei weiteren Reinigungsversuchen oder beim Versuch einer NMR-Vermessung trat weitgehende Umwandlung in **11c** ein.

- 1) *W. L. Gladfelter* und *G. L. Geoffroy*, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 207 (1980).
- 2) *H. Vahrenkamp* in *Transition Metal Chemistry*, S. 35, Hrsg. *A. Müller* und *E. Diemann*, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- 3) Vgl. *H. Vahrenkamp*, *E. J. Wucherer* und *D. Wolters*, *Chem. Ber.* **116**, 1219 (1983), und darin zitierte Arbeiten.
- 4) *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **115**, 2385 (1982).
- 5) *H. Beurich*, *R. Blumhofer* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **115**, 2409 (1982).
- 6) *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **115**, 3224 (1982).
- 7) *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, *Angew. Chem.* **91**, 566 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 531 (1979).
- 8) *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, *Organometallics* **1**, 756 (1982).
- 9) Vgl. *J. Schneider*, *L. Zsolnai* und *G. Huttner*, *Chem. Ber.* **115**, 989 (1982).
- 10) Vgl. *F. Iwasaki*, *M. J. Mays*, *P. R. Raithby*, *P. L. Taylor* und *P. J. Wheatley*, *J. Organomet. Chem.* **213**, 185 (1981).
- 11) *F. Richter*, *H. Beurich* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **166**, C 5 (1979).
- 12) *R. G. Austin* und *G. Urry*, *Inorg. Chem.* **16**, 3359 (1977).
- 13) *P. M. Treichel*, *W. K. Dean* und *W. M. Douglas*, *Inorg. Chem.* **11**, 1609 (1972).
- 14) *E. Keller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **112**, 2347 (1979).
- 15) *M. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **116**, 2322 (1983), nachstehend.
- 16) *L. Markó*, *Inorg. Chim. Acta* **14**, L 39 (1975).
- 17) *D. A. Young*, *Inorg. Chem.* **20**, 2049 (1981).
- 18) *E. Röttinger* und *H. Vahrenkamp*, *J. Organomet. Chem.* **213**, 1 (1981).
- 19) *A. Winter*, *L. Zsolnai* und *G. Huttner*, *J. Organomet. Chem.* **232**, 47 (1982).
- 20) *H. J. Langenbach* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **112**, 3390 (1979).
- 21) *G. Huttner*, *J. Schneider*, *H. D. Müller*, *J. v. Seyerl* und *L. Wohlfahrt*, *Angew. Chem.* **91**, 82 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 76 (1979).
- 22) *E. Keller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **110**, 430 (1977).
- 23) *H. Beurich*, *F. Richter* und *H. Vahrenkamp*, *Acta Crystallogr., Teil B* **38**, 3012 (1982).
- 24) *G. Huttner*, *J. Schneider*, *G. Mohr* und *J. v. Seyerl*, *J. Organomet. Chem.* **191**, 161 (1980).
- 25) *L. Markó*, *J. Organomet. Chem.* **213**, 271 (1981).
- 26) *R. A. Epstein*, *H. W. Withers* und *G. L. Geoffroy*, *Inorg. Chem.* **18**, 942 (1979).
- 27) *R. Müller* und *H. Vahrenkamp*, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).
- 28) *F. Pass*, *E. Steininger* und *H. Zorn*, *Monatsh. Chem.* **93**, 230 (1962).

[331/82]