

Elementare Cluster-Reaktionen: Öffnung und Zerlegung von Vierkernclustern durch CO

*Felix Richter, Manfred Müller, Nicole Gärtner und Heinrich Vahrenkamp**

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

Eingegangen am 29. September 1983

Bei der Einwirkung von CO auf 16 Hetero-Vierkerncluster des allgemeinen Typs $M_4(\mu_3-E)(\mu_2-AsMe_2)$ mit $M = Co, Fe, Ru, Mo, W$ und $E = S, PR, CR$ tritt in allen Fällen unter geringem Überdruck Abbau zu Dreikernclustern ein, wobei in der Regel eine Co – As-Einheit abgespalten wird. Bei Normaldruck werden in 7 Fällen Zwischenstufen beobachtet, die in 4 Fällen auch isolierbar sind. Durch Kristallstrukturanalyse der Zwischenstufe $FeCo_2MoSAsMe_2Cp(CO)_{10}$ (**8a**) wird belegt, daß durch Addition von CO zwei Metall-Metall-Bindungen geöffnet werden, wodurch das neuartige $EM_3(\mu-AsM)$ -Clustergerüst entsteht. Im Vakuum wandeln sich die Zwischenstufen unter Abspaltung von CO wieder in die Ausgangscluster zurück.

Basic Cluster Reactions: Opening and Partial Fragmentation of Tetranuclear Clusters by CO

The influence of CO on 16 mixed tetranuclear clusters of the general type $M_4(\mu_3-E)(\mu_2-AsMe_2)$ with $M = Co, Fe, Ru, Mo, W$, and $E = S, PR, CR$ is reported. In all cases fragmentation with formation of trinuclear clusters occurs at slightly elevated pressures, during which a Co – As unit is normally eliminated. At normal pressure intermediates are observed in 7 cases, 4 of which can be isolated. Crystal structure analysis of the intermediate $FeCo_2MoSAsMe_2Cp(CO)_{10}$ (**8a**) has shown that two metal-metal bonds are opened upon addition of CO with formation of the new $EM_3(\mu-AsM)$ cluster framework. Under vacuum the intermediates are reconverted to the starting clusters with elimination of CO.

Die Reaktivität von Organometall-Clustern ist bis jetzt im wesentlichen bezüglich der Umwandlung organischer Substrate in der Ligandensphäre der Cluster untersucht worden¹⁾. Die Cluster-spezifischen Phänomene Multimetall-Reaktivität (Substrataktivierung durch mehrere Metallatome) und Heterometall-Reaktivität (Aktivierung verschiedener Substrate durch verschiedene Metallatome) zeigen sich jedoch nicht nur dort, sondern noch deutlicher bei Reaktionen, die das Metallatomgerüst beeinflussen. Solche Reaktionen, bei denen Metall-Metall-Bindungen gelöst, geknüpft oder verändert werden, nennen wir elementare Cluster-Reaktionen²⁾.

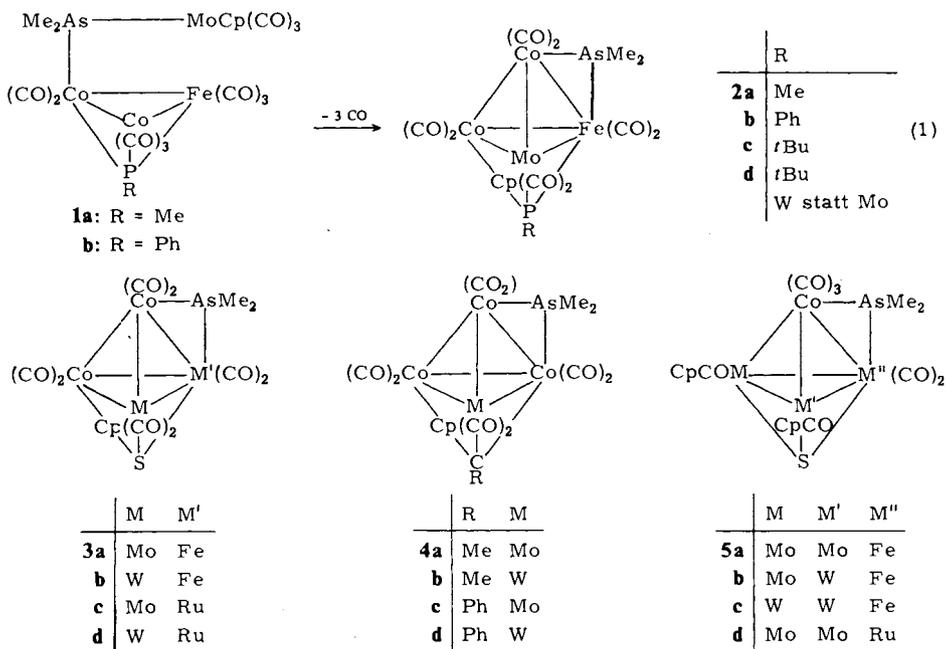
Eine der einfachsten Reaktionen von Metall-Metall-Bindungen ist ihre Lösung durch Addition eines Zweielektronen-Donorliganden. Sie entspricht einer Substrataktivierung ohne Ligandensubstitution^{3,4)}, was sich auch schon für Katalyse-Zwecke nutzen ließ⁵⁾. Wir haben dies ausführlich an Zweikernkomplexen studiert⁶⁾, und *Huttner* et al.⁷⁾ zeigten Entsprechendes an Dreikernkomplexen. In allen Fällen wurde dabei auch die Umkehrbarkeit der Reaktion durch Eliminierung von Zweielektronen-Liganden be-

obachtet. Die vorliegende Arbeit beschreibt nun solche Umsetzungen von Vierkernclustern, wobei als Zweielektronen-Ligand CO eingesetzt wurde.

Die beschriebenen Versuche, über die bereits kurz berichtet wurde⁸⁾, sollten auch Aufschluß geben über den Mechanismus des Metallaustauschs an Dreikernkomplexen nach der Co-As-Eliminierungsmethode^{9,10)}. Denn die eingesetzten Vierkerncluster entstehen aus den gleichen Reagenzien und unter ähnlichen Bedingungen¹¹⁾ wie die Dreikerncluster beim Metallaustausch, und sie wurden in zwei Fällen eindeutig als Zwischenstufen dabei identifiziert¹²⁾. Als Reaktionsprodukte der CO-Reaktionen kamen damit sowohl partiell geöffnete Vierkerncluster als auch durch Spaltung von drei Metall-Metall-Bindungen entstehende Dreikerncluster in Frage.

Ausgangscluster

Alle untersuchten Vierkerncluster hatten Schweratomgerüste des Typs $M_4(\mu_3-E)(\mu_2-AsMe_2)$, die durch Aggregation aus Komplexen des Gerüsttyps $(\mu_3-E)M_3 - As - M$ entstehen¹¹⁾. Gl. (1) verdeutlicht diese Aggregation am Beispiel der μ_3 -RP-verbrückten Cluster **2**, speziell für die beiden noch nicht beschriebenen Vertreter **2a** und **b** mit $PFeCo_2Mo$ -Clusterkern. Sowohl deren Vorstufen **1a** und **b** als auch die Aggregationsprodukte **2a** und **b** entstanden problemlos nach den beschriebenen Verfahren^{11,12)}: Umsetzung von $RPFeCo_2(CO)_9$ ($R = Me, Ph$ ¹³⁾) mit $Me_2As - MoCp(CO)_3$ bei tiefer Temperatur ergab **1a** und **b**, deren Thermolyse bei Unterdruck CO-Abspaltung und Umwandlung in **2a** und **b** bewirkte. Die tieffarbigen Verbindungen **1a, b** und **2a, b** zeigen die erwarteten IR- und NMR-Spektren (siehe exp. Teil). **2a** tritt in Form von zwei Isomeren auf, die chromatographisch getrennt werden konnten.

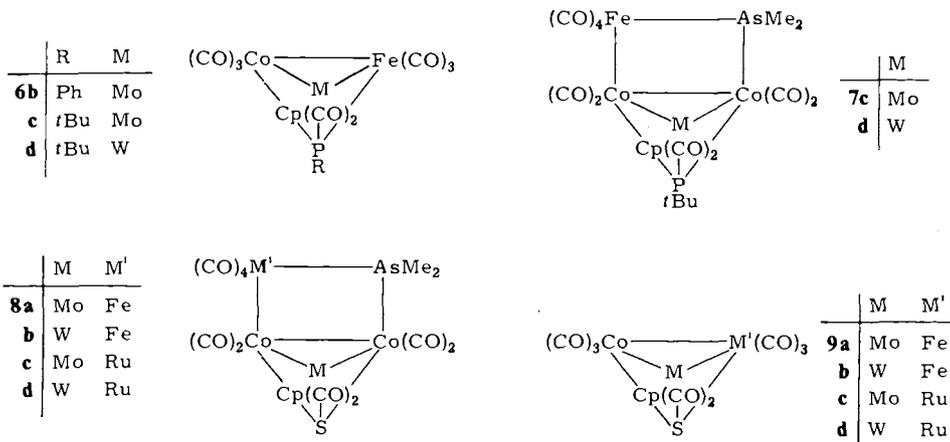


Zusammen mit den phosphorverbrückten Clustern **2** wurden insgesamt 16 derartige Vierkerncluster auf ihre CO-Reaktionen untersucht, nämlich dazu die schwefelverbrückten Verbindungen **3**, die kohlenstoffverbrückten Komplexe **4** und die Cluster **5** mit zwei Molybdän- bzw. Wolframatom.

CO-Reaktionen

Alle untersuchten Vierkerncluster reagierten unter Normaldruck mit CO und ließen sich, ggf. unter leicht erhöhtem CO-Druck, zu Dreikernclustern abbauen. In 7 der 16 Fälle wurden Zwischenstufen des Abbaus beobachtet, die sich in 4 Fällen auch rein isolieren ließen.

Am kompliziertesten war die Situation bei den μ_3 -RP-verbrückten Clustern **2**, weil daraus mit CO nicht eindeutig zu identifizierende Produktgemische entstanden. Alle vier Cluster reagierten bei Normaldruck und Raumtemperatur zu Dreikernclustern. Bei **2a** als einziger von allen Verbindungen war dies der der Synthese des Vierkernclusters zugrundeliegende Dreikernkomplex, nämlich $\text{MePFeCo}_2(\text{CO})_9$, wobei als Zwischenstufe **1a** neben anderen Substanzen erkannt wurde. Die CO-Reaktion ist hier also die Umkehrung der Aufbaureaktion. Bei **2b** wie in allen anderen Fällen lieferte der Abbau denjenigen Dreikerncluster, der bei Eliminierung eines Co-As-Fragments verbleibt, hier **6b**¹²⁾. Ob die dabei entstehenden, NMR-spektroskopisch erkannten weiteren zwei Komplexe mit C_3H_5 -Liganden Zwischenstufen oder Nebenprodukte sind, konnte nicht festgestellt werden. Die Umwandlungen von **2c** in **6c** und **2d** in **6d** mit CO bei 20 bar haben wir schon beschrieben¹²⁾. Die Verfolgung der Reaktionen bei Normaldruck und tiefer Temperatur ergab nun, daß dabei zunächst sehr schnell Zwischenstufen neben den Endprodukten **6c** und **d** auftreten. Wegen der leichten Weiterreaktion gelang es nicht, diese Zwischenstufen zu isolieren, sondern nur, sie in öligler Form anzureichern und spektroskopisch zu vermessen (Tab. 1). In Analogie zu den unten beschriebenen Zwischenstufen **8** halten wir für sie die Konstitutionen **7c** und **d** für möglich. Dies ist jedoch unsicher, da die Spektren aus Substanzgemischen erhalten wurden und auch keine Rückumwandlung in **2c** und **d** durchführbar war.



Eindeutiger verliefen die CO-Reaktionen bei den schwefelverbrückten FeCo_2M - und RuCo_2M -Clustern **3**. Alle vier addierten unter Normaldruck und bei Raumtemperatur zwei CO-Liganden unter Aufgabe von zwei Metall-Metall-Bindungen. Dabei bildeten sich die isolierbaren Zwischenstufen, denen wir die Strukturen **8a** – **d** zuordnen (s. u.). Die für **8a** (s. u.) kristallographisch ermittelte Konstitution dieser Zwischenstufen ist mit ihren Spektren (Tab. 1) vereinbar, aber nicht daraus vorherzusagen, denn ihr $\text{EM}_3(\mu\text{-AsM})$ -Gerüst ist neuartig.

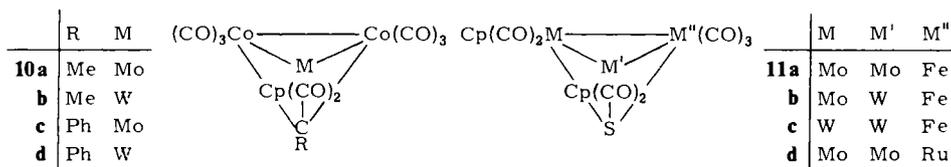
Tab. 1. NMR (Benzol, int. TMS, ppm, Hz)- und IR-Daten (cm^{-1}) der Zwischenstufen **7** und **8**

	ν/J (PR)	$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\delta(\text{Cp})$	$\nu(\text{CO})$					
7a ^{a)}	1.40/17.0	1.57, 1.64	4.52	2060m	2018sst	2001st	1986sst	1979sch	1965m
7b ^{a)}	1.43/16.0	1.63, 1.66	4.58	2057m	2018sst	2000st	1988st	1979st	1964m
8a ^{a)}	-	1.40, 1.56	4.53	2068m	2031sst	2008st	2000m	1984s	1970s
8b ^{a)}	-	1.47, 1.63	4.50	2065m	2035sst	2008st	1997m	1983s	1967s
8c ^{b)}	-	1.80	4.66	2101m	2049sst	2031st	2004sst	1990st	1972m
8d ^{b)}	-	1.83, 1.86	4.61	2101m	2046sst	2031st	1999sst	1990m	1971m

a) IR-Spektrum in C_6H_{12} . – b) IR-Spektrum in CCl_4 .

Die offenen Vierkerncluster **8** erwiesen sich als recht labil. So trat bei Behandlung unter zu hohem Vakuum beim Aufarbeiten schon teilweise Rückumwandlung in die Cluster **3** ein, eine Reaktion, die sich durch Erwärmen im Vakuum quantitativ durchführen ließ. Und überschüssiges CO führte bei **8a** – **d** zur Lösung einer weiteren Metall-Metall-Bindung, Abspaltung einer Co – As-Einheit und Bildung der Dreikerncluster **9**^{10,14}. Diese Reaktion verlief bei den Ruthenium-haltigen Clustern **8c** und **d** bei Normaldruck, bei den Eisen-haltigen Clustern **8a** und **b** erforderte sie zum vollständigen Ablauf einen CO-Druck von 10 bar. Die Labilität der beiden Rutheniumverbindungen verhinderte deren Gewinnung in kristalliner Form. Sie zeigte sich auch bei der EI-MS-Vermessung von **8c** darin, daß neben dem Molekül-Ion von **8c** mit größerer Intensität dasjenige von **3c** und ein Ion, dessen Masse der Anlagerung von einem CO-Molekül an **8c** entspricht, auftraten.

Ohne Indizien für das Auftreten von Zwischenstufen verlief der CO-Abbau der kohlenstoffverbrückten Vierkerncluster **4**. Bei Raumtemperatur und Normaldruck bildeten sich rasch und in hohen Ausbeuten die Hetero-Dreikerncluster **10a** – **d**⁹. Bei der spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen zeigten sich nur die Cluster **4** und **10**. Eine Besonderheit war dabei, daß das bei den Reaktionen abgespaltene Oligomere der ungefähren Zusammensetzung $[(\text{CO})_3\text{Co} - \text{AsMe}_2]_x$ ¹⁵ hier in löslicher Form auftrat.



Wieder anders war das Verhalten der Cluster **5** mit zwei Cyclopentadienylmetallcarbonyl-Einheiten. Die drei Eisen-haltigen Vertreter **5a – c** reagierten mit CO bei Normaldruck nur sehr langsam. Unter 15 bar CO-Druck bei Raumtemperatur setzten sie sich jedoch vollständig um. In beiden Fällen waren als einzige Produkte die neuen Dreikerncluster **11a – c**¹⁶⁾ zu beobachten, deren Entstehung wiederum die Abspaltung einer Co – As-Einheit voraussetzt. Im Prinzip gleich, jedoch nur unter einem geringen CO-Überdruck, verlief der Abbau der Ruthenium-haltigen Verbindung **5d** zum RuMo₂-Cluster **11d**¹⁶⁾. Hierbei konnte aber eine grüne Zwischenstufe beobachtet werden, für die man eine Konstitution analog zu denen von **7** und **8** annehmen kann. Diese Annahme stützt sich allerdings nur auf Spektren (IR, in CCl₄: 2091 m, 2011 sst, 1976 st, 1934 m, 1885 m, 1834 cm⁻¹ m; ¹H-NMR, in Benzol: 1.93 (6H), 4.50 (5H), 4.86 (5H) ppm). Denn die Zwischenstufe konnte nicht frei von **5d** oder **11d** erhalten werden: Wurde durch erhöhten CO-Druck bei der Reaktion dafür gesorgt, daß alles **5d** verbraucht war, dann lagen in Lösung die Zwischenstufe und **11d** nebeneinander vor. Wurde diese Reaktionsmischung chromatographiert, dann ließ sich **11d** abtrennen, während die grüne Fraktion sich auf der Säule braun färbte entsprechend einer Rückumwandlung in **5d**. Fest steht jedoch der Zwischenstufen-Charakter: mit CO unter Druck war vollständige Überführung in **11d** zu erzielen, während die Vakuumbehandlung des Reaktionsgemisches den darin enthaltenen Zwischenstufen-Anteil quantitativ wieder in **5d** überführte.

Strukturbestimmung von FeCo₂MoSAsMe₂Cp(CO)₁₀ (**8a**)

Die Konstitutionen der Ausgangs-Vierkerncluster¹¹⁾ und der Produkt-Dreikerncluster^{9, 10, 12)} sind durch Kristallstrukturanalysen gesichert. Es war geplant, dies auch für je eine der Zwischenstufen **8** mit Eisen und Ruthenium zu tun. Die Schwierigkeiten bei der Kristallisation der Ruthenium-haltigen Verbindungen führten zu der Beschränkung auf den Eisen-haltigen Vierkerncluster **8a** (Details siehe exp. Teil). Die wesentlichen Ergebnisse der Strukturanalyse sind in Tab. 2 sowie Abb. 1 zusammengefaßt.

Tab. 2. Wichtigste Atomabstände und Bindungswinkel von **8a**

Bindung	pm	Bindung	pm	Winkel	Grad
Mo-Co1	277.7(1)	Co1-C22	180(1)	Co1-Mo-Co2	53.19(4)
Mo-Co2	274.9(2)	Co2-C31	178(1)	Mo-Co1-Co2	62.83(4)
Co1-Co2	247.4(2)	Co2-C32	178(1)	Mo-Co2-Co1	63.98(5)
Co2-Fe	274.4(2)	Fe-C41	181(1)	Co1-Co2-Fe	95.06(5)
Co1-As	231.4(1)	Fe-C42	182(1)	Co2-Co1-As	79.54(5)
Fe-As	236.0(2)	Fe-C43	180(1)	Co2-Fe-As	73.38(5)
Mo-S	236.0(2)	Fe-C44	182(1)	Co1-As-Fe	111.08(6)
Co1-S	217.1(2)	As-C51	198(1)	Mo-Co1-As	138.78(5)
Co2-S	217.7(2)	As-C52	198(1)	Mo-Co2-Fe	156.73(5)
Mo-C11	200(1)	Mo-C(Cp)	231-238(1)	M-C-O	171-179(1)
Mo-C12	198(1)	C-O	112-115(1)	C51-As-C52	100.9(5)
Co1-C21	179(1)	C-C(Cp)	140-147(2)		

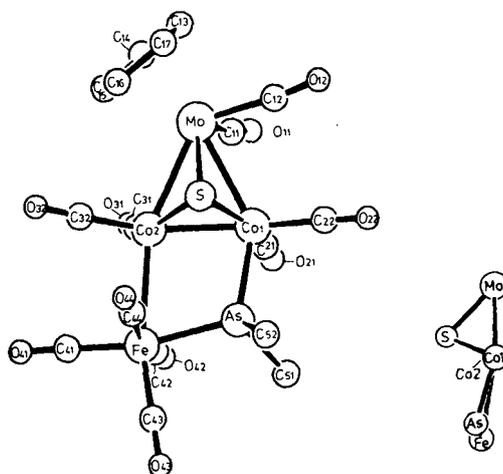


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{FeCo}_2\text{MoSAsMe}_2\text{Cp}(\text{CO})_{10}$ (**8a**) (kleines Bild: Seitenansicht des Molekülgerüsts mit Blickrichtung entlang der Co–Co-Bindung)

Das Schweratomgerüst von **8a** stellt eine neue Form eines metallorganischen Polycyclus dar. Das aus einem Dreieck und einem externen Atom bestehende Metallgerüst darin ist jedoch nicht neu. Bis auf das Schwefelatom befinden sich die Schweratome nahezu in einer Ebene: der $\text{MoCo}_2/\text{Co}_2\text{FeAs}$ -Interplanarwinkel beträgt 14° . Die der Abbildung und den Tabellen zugrundeliegenden Atombezeichnungen unterliegen dem unten näher diskutierten Vorbehalt, daß Eisen und Cobalt kristallographisch nicht zu unterscheiden sind.

Zur Strukturdiskussion ist es vorteilhaft, sich den Cluster **8a** als Kondensationsprodukt aus einem MoCo_2S -Tetrahedran und einem FeCo_2As -Vierring zu denken. Der Tetrahedran-Molekülteil erweist sich dann als sehr ähnlich zu analogen Tetrahedran-Verbindungen¹⁰⁾. Dies gilt sowohl für die Bindungslängen und -Winkel im Clusterkern als auch für die Verteilung der axialen und äquatorialen Liganden. Für den FeCo_2As -Vierring gibt es dagegen keinen Präzedenzfall. Man sieht, daß alle drei Metallatome sechsfach koordiniert sind, aber nur das Eisenatom oktaedrisch umgeben ist, während das Arsenatom grob tetraedrische Koordination erreicht. Von den Bindungslängen im Vierring liegen der Co–Co-Abstand (für Tetrahedrangebilde) und die beiden Metall-Arsen-Abstände im üblichen Rahmen, während der Fe–Co₂-Abstand mit 274 pm relativ lang ist. Hierfür muß man wohl die gegenseitige Abstoßung vicinaler Liganden verantwortlich machen, von denen die Paare C31–O31/C42–O42 und C32–O32/C41–O41 in ekliptischer Anordnung vorliegen. Von ihrer Koordination her streben die drei Metallatome im Vierring Valenzwinkel von 90° an, während das Arsenatom in Abwesenheit einer von ihm überspannten Metall-Metall-Bindung Valenzwinkel um 120° bevorzugt¹⁷⁾. Der im vorliegenden Fall daraus resultierende Kompromiß hat die zwei Ringwinkel an Co1 und Fe deutlich unter 90° und den Ringwinkel am Arsen bei nur 111° . Dies ist nicht ungewöhnlich, ist es doch bekannt, daß die beteiligten Atome unter sterischem Zwang auch noch kleinere Ringwinkel akzeptieren¹⁸⁾.

Die *geometrische* Ähnlichkeit der Zwischenstufe **8a** zu ihrem Ausgangscluster **3a**¹¹⁾ und zu ihrem Folgeprodukt **9a**¹⁰⁾ ist gegeben. Beide enthalten das SF₂CoMo- bzw. SCO₂Mo-Gerüst und daran die gleichen Liganden in sehr ähnlicher Anordnung wie in **8a**, während anstelle der externen (CO)₄Fe – AsMe₂-Einheit von **8a** dort andere Atomgruppierungen sitzen. Ob auch eine direkte *chemische* Verwandtschaft zwischen **3a**, **8a** und **9a** besteht, ist unsicher, s. u.

Diskussion

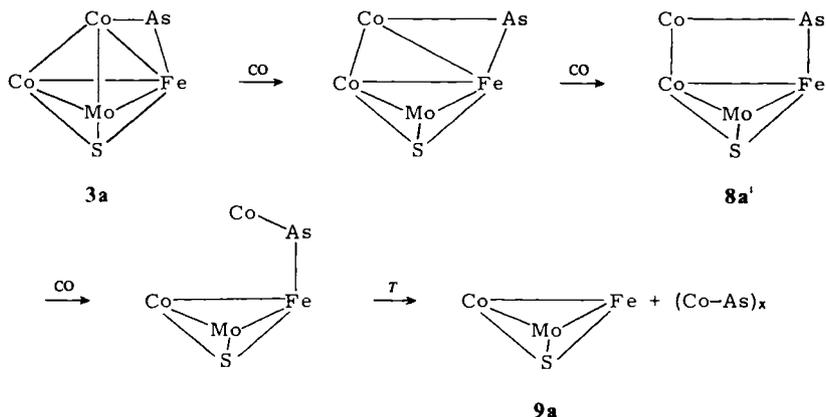
Die Konkurrenz der Stabilitäten zwischen Metall-Metall- und Metall-Ligand-Bindungen ist ein beherrschendes Phänomen der Clusterchemie. Doch der Zwischenbereich zwischen sehr starken (z. B. bei Os, Ir) und sehr schwachen (z. B. bei Mn, Co) Metall-Metall-Bindungen ist noch wenig erforscht. In diesem Zwischenbereich sollten Gerüstreaktionen ohne Abbau der Cluster möglich sein. Solche Gerüstreaktionen werden in der vorliegenden Arbeit erstmals systematisch für Vierkerncluster und für die reversible Öffnung von zwei ihrer Metall-Metall-Bindungen untersucht. Die reversible Addition von zwei CO-Molekülen an die Cluster **3a–d** und **5d** stellt den einfachsten Typ der Aktivierung bifunktioneller Substrate ohne Ligandensubstitution durch Heterometallcluster dar. Gleichzeitig demonstrieren die gefundenen Umsetzungen aber auch ein Problem bei solchen Additionsreaktionen: anstelle der partiellen Öffnung des Clusters kann leicht die vollständige Ablösung einer Metall-Ligand-Einheit eintreten, womit der Cluster seine Identität verliert.

Mechanistische Aussagen sind für diese Reaktionen schwer zu machen, da die Informationen unvollständig sind. So wechselt etwa, wie das Beispiel von Gl. (1) zeigt, der μ_3 -Brückenligand bei der Aggregation zu den Vierkernclustern seine Stellung. Dies gilt für alle Aggregationsreaktionen¹¹⁾ und impliziert wohl einen mehrstufigen Reaktionsablauf. Wenn man die Konstitution der Zwischenstufen **7** und **8** wie angegeben akzeptiert, dann gilt das auch für die CO-Reaktionen. Denn dann überbrückt der μ_3 -Ligand in den Vierkernclustern, in den Zwischenstufen und in den Dreikern-Endprodukten jeweils ein anderes Metallatom-Dreieck. Dies muß jedoch nicht so sein. Denn die Kristallstrukturanalyse von **8a** ist genauso mit einem Molekül **8a'** vereinbar, bei dem das Eisenatom Bestandteil des SM₃-Tetraeder-Teils ist und ein Cobaltatom sich in externer Stellung befindet. Wenn dies stimmt, dann läßt sich schematisch für **3a** → **9a** ein Reaktionsablauf formulieren, bei dem hinzukommendes CO jeweils nur eine Metall-Metall-Bindung löst und im letzten Schritt eine CO-Gruppe vom externen Cobalt zum Eisen übertragen wird (Schema 1).

Wir haben uns aus drei Gründen gegen diese Alternative entschieden. Zum einen verlangt die Existenz der Zwischenstufe **8a'** das Vorliegen einer externen (CO)₄Co – AsMe₂-Einheit. Diese Einheit ist ein der 18-Elektronen-Regel gehorchender Einkernkomplex, der einerseits in freier Form so instabil ist, daß er sich bei – 50 °C zersetzt^{15, 19)}, dessen Anbindung an ein SM₃-Tetraeder ihn andererseits in eine recht ungewöhnliche Bindungssituation bringen würde. Zum zweiten spricht die besonders leicht und ohne Zwischenstufe verlaufende Abbaureaktion der Co₃M-Cluster **4** dagegen. Hier kann in einer Zwischenstufe wie **8a** nur eine externe Co – As-Einheit vorliegen mit der Folge, daß diese instabile Einheit sofort reagiert und unbemerkbar bleibt. Zum dritten sind fünf der sieben Zwischenstufen bei μ_3 -S-verbrückten Clustern aufgefunden worden. Der dreifach verbrückende Schwefel zeichnet sich durch Bindungsvielfalt aus; er kann sich zum Bei-

spiel über sein freies Elektronenpaar mit einem weiteren Metallatom verbinden. Genau das wird beim Platzwechsel des μ_3 -Liganden aber gefordert, bei dem Metall-Schwefel-Bindungen gelöst und geknüpft werden müssen.

Schema 1



Die angegebene Reaktionssequenz $3a \rightarrow 8a' \rightarrow 9a$ erscheint uns somit plausibler, auch wenn sie mehrstufig und komplizierter ist. Ein entscheidendes Experiment dazu wäre die Kristallstrukturanalyse von **8c** oder **8d**. Denn damit könnte durch Analogieschluß die Position des Eisens in **8a** festgelegt werden, weil Cobalt und Ruthenium kristallographisch leicht zu unterscheiden sind. Trotz intensiver Bemühungen ist uns jedoch die Kristallisation der labilen Rutheniumverbindungen **8c** und **d** nicht gelungen.

Die hier und mit der Darstellung der Vierkerncluster **2–5**¹¹⁾ aufgefundenen Umwandlungen bei M_3 - und M_4 -Systemen erlauben auch Aussagen zum Mechanismus des Metallaustauschs nach der Co-As-Eliminierungsmethode^{9,10,12,14)}. Dabei wird die Thermolyse der $EM_3 - AsM$ -Zwischenstufen wie **1** so gelenkt, daß sie nicht zu den Vierkernclustern wie **2**, sondern direkt zu den neuen Dreikernclustern wie **6** führt. Es liegt nahe anzunehmen, daß die Vierkerncluster dabei ihrerseits Zwischenstufen sind, die in der hier beschriebenen Weise reagieren: Wird im Vakuum thermolysiert, dann fehlt das CO zum Abbau, und die Vierkerncluster sind die Hauptprodukte der Reaktionen. Wird dagegen unter Normalbedingungen oder unter CO-Atmosphäre thermolysiert, dann kann der Abbau stattfinden, und es resultieren die Metallaustausch-Produkte. Daß derartige Beobachtungen auch zu einem Synthesekonzept führen können, hat sich bereits in der Synthese der phosphorverbrückten Dreikerncluster **6c** und **d** gezeigt, die nur über die Vierkerncluster **2c** und **d** zugänglich waren. Gleichermaßen ist es lohnend, die vorstehend beschriebenen $SFeM_2$ -Cluster **11a–c**¹⁶⁾ über die isolierten $SFeCoM_2$ -Cluster **5a–c** zu gewinnen. Das ist zwar mühsamer als die Thermolyse der entsprechenden $SFeCoM - AsM$ -Zwischenstufen, ergibt aber bessere Ausbeuten.

Aus diesen Beobachtungen ergeben sich zweierlei weiterführende Aspekte. Zum einen sollte sich die gefundene Bifunktionalität der Vierkerncluster **2–5** dahingehend ausnutzen lassen, daß man sie nacheinander mit zwei verschiedenen Donor-Substraten umsetzt oder mit „relevanten“ Substraten, z. B. bifunktionellen organischen Verbindungen, zur Reaktion bringt. Zum anderen stellen sie eine Anwendung der Synthese

von Clustern aus Clustern dar, eines Konzepts, das für die systematische Clusterchemie zunehmend Bedeutung gewinnen sollte.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Frau D. Wolters für die Mithilfe bei den präparativen Arbeiten und Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die Massenspektren. Die Fa. Heraeus stellte freundlicherweise RuCl_3 zur Verfügung.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben²⁰. Die bekannten Vierkerncluster wurden nach den erwähnten Literaturangaben synthetisiert. Zur Mitteldruck-Chromatographie dienten Merck-Lobar-Fertigsäulen vom Typ LiChroprep Si 60. Das zur normalen Chromatographie verwendete Kieselgel war bei 180 °C 6 h i. Hochvak. getrocknet. Die Namen der neuen Komplexe sind in Tab. 3 zusammengestellt, ihre Charakterisierung in Tab. 4.

1a: Zu einer Lösung von 2.25 g (4.80 mmol) $\text{MePFeCo}_2(\text{CO})_9^{13}$ in 100 ml Toluol wurde in 30 min bei -25 °C die Lösung von 0.87 g (2.51 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$ in 50 ml Toluol getropft. Nach 2 h Rühren wurde auf Raumtemp. erwärmt und noch 4 d gerührt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Benzol/Hexan (1:2) über eine 2.5 × 60-cm-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (violett): 0.75 g unumgesetztes $\text{MePFeCo}_2(\text{CO})_9$.

2. Fraktion (braunrot): nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan (1:2) verblieben 1.10 g (53%) **1a**. – IR (Cyclohexan): 2063 m, 2040 m, 2020 sst, 1980 s, 1966 s, 1958 m, 1945 cm^{-1} m. – ¹H-NMR (Benzol): $\delta = 1.46$ (3H), 1.53 (3H), 2.39 (3H, d, $J = 14.6$ Hz), 4.58 (5H).

1b: Wie **1a** aus 1.6 g (3.1 mmol) $\text{PhPFeCo}_2(\text{CO})_9^{13}$ und 0.95 g (2.7 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$.

1. Fraktion (violett): 0.55 g unumgesetztes $\text{PhPFeCo}_2(\text{CO})_9$.

2. Fraktion (braunrot): nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan (1:2) verblieben 1.5 g (63%) **1b**. – IR (Cyclohexan): 2061 m, 2038 s, 2022 sst, 1982 s, 1966 s, 1957 m, 1949 s, 1934 cm^{-1} m. – ¹H-NMR (Benzol): $\delta = 1.48$ (6H), 4.60 (5H).

2a und **b** wurden durch Thermolyse von **1a** und **b** in 150 ml Toluol bei 80 °C erhalten. Dabei wurden die Reaktionsgefäße über ein Ausgleichsgefäß unter Vakuum gehalten. Die Reaktionsbedingungen waren nicht exakt reproduzierbar, doch scheinen große Reaktionsgefäße und ein häufiges Evakuieren höhere Ausbeuten zu begünstigen.

2a: Aus 1.18 g (1.49 mmol) **1a**. Reaktionszeit 16 h. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit Benzol/Hexan (1:2, 1. Fraktion) bzw. mit Benzol/Hexan (1:1, 2. Fraktion) chromatographiert.

1. Fraktion (braungrün): 0.15 g unumgesetztes **1a**.

2. Fraktion (violett mit braungrünem Nachlauf): nach Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1:2) verblieben 0.21 g (20%) des Isomerengemisches von **2a**, das laut NMR-Spektrum die beiden Isomeren im Verhältnis 1:4 enthält. Deren Trennung erfolgte in 75-mg-Portionen durch Mitteldruck-Chromatographie mit Benzol/Hexan (1:1). Dabei erschien in der ersten, violetten Fraktion das häufigere Isomere in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 174 °C (Zers.). – IR (C_6H_{12}): 2040 m, 2000 Sch, 1995 sst, 1977 st, 1940 m, 1865 s, 1838 ss, 1779 cm^{-1} s. – ¹H-NMR (Benzol): $\delta = 1.60$ (3H), 1.83 (3H), 2.55 (3H, d, $J = 13.6$ Hz), 4.70 (5H). – Die zweite, braungrüne Fraktion ergab das weniger häufige Isomere in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 179 °C (Zers.). – IR (C_6H_{12}): 2034 m, 2002 sst, 1991 sst, 1982 st, 1954 m, 1776 cm^{-1} m. – ¹H-NMR (Benzol): $\delta = 1.43$ (3H), 1.57 (3H), 2.48 (3H, d, $J = 13.6$ Hz), 4.75 (3H).

2b: Aus 0.70 g (0.82 mmol) **1b**. Reaktionszeit 20 h. Chromatographie mit Benzol/Hexan (1 : 2, 1. Fraktion) bzw. Benzol/Hexan (1 : 1, 2. Fraktion).

1. Fraktion (violett): nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 0.09 g (20%) $\text{PhPFeco}_2(\text{CO})_9$.

2. Fraktion (rotbraun): nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab Umkristallisieren aus Benzol/Pentan (1 : 2) 0.47 g (74%) **2b**.

Umsetzungen der Vierkerncluster mit CO

1. Phosphorverbrückte Cluster 2

a) Über eine Lösung von 20 mg des violetten Isomeren von **2a** in 10 ml Benzol wurde ein CO-Strom geleitet. DC-Reaktionsverfolgung zeigte, daß nach 2 h alles **2a** verbraucht war. In Lösung lagen **1a**, $\text{MePFeco}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$ vor, von denen **1a** durch CO weiter zu letzteren abgebaut wurde.

b) Über eine Lösung von 20 mg **2b** in 10 ml Benzol wurde ein CO-Strom geleitet. $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle zeigte, daß nach 12 h ca. 70% **2b** verbraucht waren und in Lösung daneben **6b** und zwei weitere Verbindungen mit C_3H_5 -NMR-Resonanzen bei 4.58 ppm (schwach) und 4.80 ppm (stark) vorlagen. Das IR-Spektrum der Lösung war bandenreich. Durch weiteres CO-Überleiten nahm **2b** weiter ab, während das Mengenverhältnis der übrigen Substanzen sich wenig änderte.

c) Über eine Lösung von 50 mg (0.070 mmol) **2c** in 5 ml Toluol wurde bei 0°C 1 h CO-Gas in schwachem Strom geleitet, wobei in der Lösung Gasentwicklung und Abscheidung eines roten Niederschlages von $[\text{AsMe}_2\text{Co}(\text{CO})_3]_x$ zu beobachten war. Nach Abfiltrieren wurde die Lösung auf -80°C gekühlt. Dabei wurde ein schwarzer, zähflüssiger Niederschlag erhalten, in dem sich das vermutliche **7c** zusammen mit **6c** angereichert hatte. Es gelang nicht, durch weitere Trennoperationen **7c**, das zu **6c** reagierte, weiter anzureichern.

d) Über die Lösung von 0.20 g (0.24 mmol) **2d** in 20 ml Benzol/*n*-Hexan (2 : 1) wurde bei 0°C unter Rühren 1 h CO in sehr schwachem Strom geleitet, wobei Gasentwicklung und Abscheidung eines roten Niederschlages von $[\text{AsMe}_2\text{Co}(\text{CO})_3]_x$ zu beobachten war. Nach Filtrieren wurden 10 ml *n*-Hexan zugegeben und die Lösung auf -30°C abgekühlt. Dies ergab einen schwarzen, öligen Niederschlag, bestehend aus einem Gemisch, in dem **7d** angereichert war. Dekantieren der Mutterlauge und Wiederauflösen des Niederschlages bei Raumtemp. in 2 ml Benzol führte zur Zersetzung unter Abscheidung von $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_x$ und Bildung von **6d**.

2. Schwefelverbrückte Cluster 3

a) **8a**: Die Lösung von 0.17 g (0.24 mmol) **3a** in 50 ml Cyclohexan wurde 1 h unter CO-Atmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine 1.5 × 70 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) chromatographiert. 1. Fraktion (rot): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisieren aus 30 ml *n*-Hexan lieferten 0.070 g (39%) **8a**.

b) **8b**: Die Lösung von 0.12 g (0.15 mmol) **3b** in 20 ml Benzol wurde 1 h in einer CO-Atmosphäre gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte Umkristallisieren aus *n*-Hexan 0.12 g (93%) **8b**.

c) **8c**: In eine Lösung von 93 mg (0.13 mmol) **3c** in 15 ml Benzol wurde 30 min bei Raumtemp. ein schwacher CO-Strom geleitet. Die Reaktionslösung wurde im N_2 -Strom trockengeblasen und der Rückstand aus Benzol/Hexan (1 : 4) bei 0°C unter CO-Atmosphäre kristallisiert. Es fielen 71 mg (71%) **8c** an.

d) **8d**: Wie **8c** aus 120 mg (0.14 mmol) **3d**. Ausb. 103 mg (81%).

e) Zur Rückumwandlung in **3a** bzw. **3b** wurden je 10 mg **8a** bzw. **8b** in 5 ml Benzol in 100-ml-Kolben nach Evakuieren in ein 80 °C warmes Ölbad gestellt. IR-Kontrolle zeigte, daß nach 12 h neben etwa 10% Niederschlagsbildung quantitative Bildung von **3a** bzw. **3b** eingetreten war.

f) Die Rückumwandlung von **8c** bzw. **8d** in **3c** bzw. **3d** setzte schon beim Einengen der Reaktionslösung i. Vak. ein. Zur quantitativen Umsetzung wurden die Lösungen von 38 mg (0.050 mmol) **8c** bzw. 37 mg (0.040 mmol) **8d** in je 10 ml Benzol i. Vak. bei 50 °C 15 h gerührt. Nach Filtrieren und Einengen i. Vak. hinterblieben 35 mg (94%) **3c** bzw. 31 mg (88%) **3d**, die NMR-spektroskopisch rein waren.

g) Zur Umwandlung in **9a** bzw. **9b** wurden die Lösungen von je 50 mg **8a** bzw. **8b** in 20 ml Benzol 15 h unter 10 bar CO bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. ergab Kristallisation aus *n*-Hexan 30 mg (81%) **9a** bzw. 35 mg (88%) **9b**.

h) Zur Umwandlung in **9c** bzw. **9d** wurden 36 mg (0.050 mmol) **8c** bzw. 41 mg (0.050 mmol) **8d** in 5 ml Benzol 2 d unter langsamem Durchleiten von CO gerührt. Nach Filtrieren und Einengen i. Vak. ergab Kristallisation aus Benzol/Hexan (1 : 4) 22 mg (84%) **9c** bzw. 27 mg (89%) **9d**.

i) Zur direkten Umwandlung von **3** in **9** wurden je 30 mg **3a–d** in 30 ml Cyclohexan bei Raumtemp. unter 15 bar CO 2 d belassen. Nach Abfiltrieren der schwarzen Niederschläge zeigten IR-Spektren der Lösungen ausschließlich **9a–d**. Für den Fall der Rutheniumverbindungen ergab Einengen i. Vak. zur Trockne und Kristallisation aus Benzol/Hexan (1 : 4) 18 mg (75%) **9c** bzw. 17 mg (70%) **9d**.

3. Kohlenstoffverbrückte Cluster 4

a) In die Lösungen von 34 mg (0.050 mmol) **4a**, 28 mg (0.040 mmol) **4b**, 36 mg (0.050 mmol) **4c** bzw. 41 mg (0.050 mmol) **4d** in jeweils 1 ml Benzol wurde bei Raumtemp. ein schwacher CO-Strom geleitet. Dabei färbten sich die braunen Lösungen rot. Nach einer Reaktionszeit von 4.5 h wurden IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch ohne Zwischenstufen vollständige Umsätze nachgewiesen. Anschließend wurden die Lösungen zum Entfernen des gelösten [(CO)₃Co–AsMe₂]_x über eine 1 cm hoch mit Kieselgel gefüllte G 3-Fritte filtriert. Die grünen Filtrate enthielten ausschließlich die Cluster **10a–d**. Nach Einengen i. Vak. zur Trockne verblieben 24 mg (92%) **10a**, 38 mg (77%) **10b**, 36 mg (91%) **10c** bzw. 40 mg (84%) **10d**.

4. Cluster 5 mit zwei Cyclopentadienylmetallcarbonyl-Einheiten

a) Von den FeCoM₂-Clustern wurden 42 mg (0.050 mmol) **5a**, 39 mg (0.050 mmol) **5b** bzw. 40 mg (0.040 mmol) **5c** in 5 ml Benzol gelöst. NMR-spektroskopische Verfolgung zeigte, daß sie bei Raumtemp. unter CO-Atmosphäre in 5 h zu 10–30% reagiert hatten, wobei als einzige Produkte die Cluster **11a–c** feststellbar waren. Unter 15 bar CO-Druck waren die Reaktionen nach 12 h vollständig. Filtrieren zur Abtrennung von [(CO)₃Co–AsMe₂]_x, Einengen i. Vak. zur Trockne und Kristallisation aus Benzol/Hexan (1 : 2) ergaben 29 mg (89%) **11a**, 29 mg (93%) **11b** bzw. 28 mg (86%) **11c**.

b) 70 mg (0.090 mmol) **5d** in 5 ml Benzol reagierten bei Normaldruck und Raumtemp. nicht mit CO. Unter 3 bar CO-Druck hatte sich nach 18 h die vorher braune Lösung grün gefärbt und alles **5d** war verbraucht. Die Hälfte dieser Lösung wurde i. Vak. schnell zur Trockne eingengt und der Rückstand mit Benzol/Hexan (1 : 1) über eine 1.5 × 15-cm-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (rot): es hinterblieben 8 mg (32%) **11d**.

2. Fraktion (grün): während der Chromatographie färbte sich die grüne Fraktion braun. Es hinterblieben 22 mg (60%) **5d**.

c) Ein Viertel der unter b) erhaltenen grünen Lösung wurde bei Raumtemp. unter 30 bar CO-Druck aufbewahrt. Spektroskopische Verfolgung zeigte, daß dabei der Anteil der grünen Zwi-

schenstufe zugunsten desjenigen von **11d** abnahm (nach 3 d 80% **11d** neben 20% Zwischenstufe) und langsam verschwand.

d) Ein Viertel der unter b) erhaltenen grünen Lösung wurde bei Raumtemp. im evakuierten Gefäß aufbewahrt. Spektroskopische Verfolgung zeigte, daß sich der Anteil an **11d** nicht änderte, während der Anteil der grünen Zwischenstufe zugunsten desjenigen von **5d** abnahm (nach 1 d etwa 1:1) und dann verschwand.

Tab. 3. Benennung der neuen Komplexe

1a	Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-[<i>cyclo</i> -tricarbonyl- μ_3 -(methylphosphiniden)-(pentacarbonyldicobalt)eisen-Co]molybdän(Co - Co, 2Fe - Co)
1b	Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-[<i>cyclo</i> -tricarbonyl- μ_3 -(phenylphosphiniden)-(pentacarbonyldicobalt)eisen-Co]molybdän(Co - Co, 2Fe - Co)
2a	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)bis(dicarbonylcobalt)(dicarbonyleisen)- $\mu_{\text{Co}_2, \text{Fe}}$ -(dimethylarsenido)- $\mu_3(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mo})$ -(methylphosphiniden)-molybdän-(Co - Co, 2Co - Fe, 2Co - Mo, Fe - Mo)
2b	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)bis(dicarbonylcobalt)(dicarbonyleisen)- $\mu_{\text{Co}_2, \text{Fe}}$ -(dimethylarsenido)- $\mu_3(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mo})$ -(phenylphosphiniden)-molybdän-(Co - Co, 2Co - Fe, 2Co - Mo, Fe - Mo)
8a	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)bis(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido- $\mu_{\text{Co}_1, \text{Co}_2^-}$ [tetracarbonyl(dimethylarsenido)eisen]molybdän(Co - Co, Co - Fe, 2Co - Mo)
8b	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)bis(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido- $\mu_{\text{Co}_1, \text{Co}_2^-}$ [tetracarbonyl(dimethylarsenido)eisen]wolfram(Co - Co, Co - Fe, 2Co - W)
8c	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)bis(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido- $\mu_{\text{Co}_1, \text{Co}_2^-}$ [tetracarbonyl(dimethylarsenido)ruthenium]molybdän(Co - Co, Co - Ru, 2Co - Mo)
8d	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)bis(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido- $\mu_{\text{Co}_1, \text{Co}_2^-}$ [tetracarbonyl(dimethylarsenido)ruthenium]wolfram(Co - Co, Co - Ru, 2Co - W)

Tab. 4. Charakterisierung der neuen Komplexe

Nr.	Farbe	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	E
1a	rotbraun	123	C ₁₉ H ₁₄ AsCo ₂ FeMoO ₁₁ P (793.9)	Ber. 28.75 Gef. 28.53	1.78 1.79	Co 14.85 Co 14.33
1b	rotbraun	127	C ₂₄ H ₁₆ AsCo ₂ FeMoO ₁₁ P (855.9)	Ber. 33.68 Gef. 34.05	1.88 1.92	Co 13.78 Co 14.28
2a	s. Text	s. Text	C ₁₆ H ₁₄ AsCo ₂ FeMoO ₈ P (709.8)	Ber. 27.07 Gef. 27.07	1.98 1.89	Co 16.60 Co 15.98
2b	schwarz	195 (Zers.)	C ₂₁ H ₁₆ AsCo ₂ FeMoO ₈ P (771.9)	Ber. 32.68 Gef. 32.83	2.09 2.12	Co 15.27 Co 14.85
8a	schwarz	106	C ₁₇ H ₁₁ AsCo ₂ FeMoO ₁₀ S (751.9)	Ber. 27.16 Gef. 27.35	1.47 1.47	S 4.26 S 4.56
8b	schwarz	120	C ₁₇ H ₁₁ AsCo ₂ FeO ₁₀ SW (839.8)	Ber. 24.31 Gef. 24.31	1.32 1.14	S 3.82 S 3.46
8c^{a)}	schwarz	106	C ₁₇ H ₁₁ AsCo ₂ MoO ₁₀ RuS (797.1)	Ber. 25.61 Gef. 25.80	1.39 1.40	Co 14.78 Co 13.87
8d	schwarz	108	C ₁₇ H ₁₁ AsCo ₂ O ₁₀ RuSW (885.0)	Ber. 23.07 Gef. 23.60	1.25 1.20	Co 13.31 Co 13.84

a) O ber. 20.07, gef. 20.25.

Kristallstrukturanalyse*)

Ein Kristall von **8a** der Größe $0.24 \times 0.28 \times 0.48$ mm wurde aus *n*-Hexan erhalten. Raumgruppe $P2_1/c$ ($Z = 4$, $a = 1576.1(7)$, $b = 1136.9(2)$, $c = 1346.0(4)$ pm, $\beta = 93.91(3)^\circ$, $V = 2.406$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.07$, $d_{\text{gef.}} = 2.07$ g cm⁻³). Nonius-CAD 4-Diffraktometer. 3137 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. Lösung der Struktur mit Patterson- und Fourier-Methoden. $R = 0.041$ (ohne Absorptionskorrektur, mit Einheitswichtung). Restelektronendichten zwischen $+0.9$ und -1.1×10^{-6} e · pm⁻³. Atomparameter siehe Tab. 5..

Tab. 5. Atomparameter von **8a**

Atom	X	Y	Z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Mo	-0.34980(4)	0.26359(6)	0.19373(5)	3.41(3)	2.22(3)	2.59(3)	0.14(2)	0.10(2)	-0.22(2)
Co1	-0.33480(7)	0.02061(9)	0.18313(8)	2.19(4)	1.48(4)	2.23(5)	-0.20(3)	0.21(3)	-0.09(3)
Co2	-0.20146(7)	0.13569(9)	0.20229(8)	2.40(4)	2.26(4)	2.69(5)	-0.16(4)	-0.04(4)	-0.30(4)
Fe	-0.0972(1)	-0.0506(1)	0.1662(1)	2.77(5)	3.44(3)	3.67(4)	0.36(4)	0.22(4)	-0.30(5)
As	-0.23811(5)	-0.11811(7)	0.13550(7)	2.77(3)	1.91(3)	3.39(4)	0.12(3)	0.11(3)	-0.17(3)
S	-0.2921(1)	0.1428(2)	0.0729(1)	3.01(8)	2.20(8)	2.11(8)	0.14(7)	0.18(6)	0.02(6)
C11	-0.3872(7)	0.1974(8)	0.3213(7)	5.3(5)	2.9(4)	3.9(5)	0.8(4)	0.8(4)	0.2(3)
O11	-0.4132(6)	0.1729(7)	0.3946(6)	10.8(6)	4.3(4)	4.7(4)	1.3(4)	3.6(4)	1.0(3)
C12	-0.4661(6)	0.2195(9)	0.1417(8)	3.6(5)	3.8(4)	5.8(6)	0.4(4)	-0.6(4)	-1.7(4)
O12	-0.5355(5)	0.2012(8)	0.1175(7)	3.7(4)	8.0(5)	10.9(6)	0.9(3)	-2.1(4)	-3.8(5)
C13	-0.3725(8)	0.4442(8)	0.1172(7)	8.2(7)	2.2(4)	3.8(5)	1.4(4)	0.8(4)	0.5(3)
C14	-0.4093(7)	0.4494(8)	0.2126(7)	5.4(5)	2.4(4)	4.4(5)	0.7(3)	0.6(4)	-0.3(3)
C15	-0.3383(7)	0.437(8)	0.2882(7)	6.2(6)	2.2(3)	3.5(4)	-0.6(4)	0.2(4)	-0.9(3)
C16	-0.2620(6)	0.4271(8)	0.2416(9)	4.6(5)	2.2(4)	6.5(6)	-0.7(3)	0.5(4)	-1.0(4)
C17	-0.2824(8)	0.4302(8)	0.1362(9)	6.8(6)	1.7(3)	6.4(6)	-0.2(4)	3.2(5)	-0.1(4)
C21	-0.3352(6)	-0.0344(8)	0.3078(8)	5.0(5)	2.4(4)	4.3(5)	0.0(3)	1.0(4)	-0.5(3)
O21	-0.3351(5)	-0.0720(6)	0.3851(5)	9.2(5)	4.3(3)	3.5(3)	0.2(3)	1.4(3)	1.5(3)
C22	-0.4278(6)	-0.0464(8)	0.1230(7)	2.9(4)	3.7(4)	4.3(4)	-0.5(3)	0.5(3)	-0.5(3)
O22	-0.4839(5)	-0.0913(7)	0.0850(6)	4.5(4)	7.2(5)	6.3(4)	-2.6(3)	1.0(3)	-1.5(4)
C31	-0.1898(6)	0.1434(9)	0.3344(7)	3.6(4)	4.3(5)	4.0(5)	-0.4(4)	-0.1(3)	-0.8(4)
O31	-0.1836(5)	0.1531(8)	0.4185(5)	7.4(5)	7.7(5)	3.1(3)	0.0(4)	-0.1(3)	-1.4(3)
C32	-0.1242(6)	0.2418(9)	0.1719(7)	3.3(4)	4.2(5)	4.5(5)	-0.5(4)	-0.2(3)	-1.3(4)
O32	-0.0759(5)	0.3104(7)	0.1521(7)	5.0(4)	5.8(4)	8.8(5)	-2.8(3)	0.7(4)	0.2(4)
C41	-0.0001(6)	0.0293(10)	0.1989(8)	3.2(4)	5.0(5)	5.6(5)	0.5(4)	0.5(4)	-1.7(4)
O41	0.0612(5)	0.0765(8)	0.2176(7)	3.8(4)	7.8(5)	10.6(6)	-1.5(4)	-0.3(4)	-3.0(5)
C42	-0.1109(6)	-0.0856(10)	0.2962(8)	3.1(4)	5.7(6)	5.0(6)	0.5(5)	-0.3(4)	0.1(5)
O42	-0.1180(5)	-0.1112(9)	0.3761(6)	7.2(5)	9.6(6)	3.8(4)	2.1(4)	0.6(3)	1.8(4)
C43	-0.0513(6)	-0.1857(10)	0.1248(8)	3.6(4)	5.0(5)	4.7(5)	-0.1(4)	1.3(4)	0.1(4)
O43	-0.0219(6)	-0.2712(7)	0.0974(7)	7.7(5)	4.5(4)	9.1(6)	1.9(4)	2.5(4)	-0.9(4)
C44	-0.1091(6)	0.0241(9)	0.0468(8)	3.1(4)	4.3(5)	5.2(6)	0.3(3)	1.5(4)	0.0(4)
O44	-0.1110(5)	0.0645(7)	-0.0291(6)	7.1(5)	6.5(4)	4.6(4)	0.6(4)	2.5(3)	1.7(3)
C51	-0.2560(7)	-0.2696(9)	0.2030(9)	5.8(6)	2.5(4)	8.3(7)	0.4(4)	1.6(5)	1.1(4)
C52	-0.2599(7)	-0.1644(10)	-0.0054(8)	5.4(6)	5.2(6)	4.5(5)	1.0(4)	-0.9(4)	-3.0(4)

*) Alle kristallographischen Details von **8a** sind bei der American Chemical Society hinterlegt; zur Anforderung siehe Lit.⁸⁾.

- 1) Vgl. B. F. G. Johnson (Hrsg.), Transition Metal Clusters, Wiley, New York 1980.
- 2) H. Vahrenkamp, Adv. Organomet. Chem. **22**, 169 (1983).
- 3) H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **90**, 403 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 379 (1978).
- 4) J. Lewis und B. F. G. Johnson, Pure Appl. Chem. **54**, 97 (1982).
- 5) H. J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **171**, 259 (1979).
- 6) H. J. Langenbach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **112**, 3390, 3773 (1979).
- 7) J. Schneider und G. Huttner, Chem. Ber. **116**, 917 (1983).
- 8) F. Richter und H. Vahrenkamp, Organometallics **1**, 756 (1982).
- 9) H. Beurich und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2385 (1982).
- 10) F. Richter und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3224, 3243 (1982).
- 11) F. Richter, H. Beurich, M. Müller, N. Gärtner und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **116**, 3774 (1983).

- 12) *M. Müller und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **116**, 2748 (1983).
- 13) *M. Müller und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **116**, 2311, 2322 (1983).
- 14) *E. Roland und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **117**, 1039 (1984).
- 15) *E. W. Abel und G. V. Hutson*, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 2339 (1968); *Y. L. Baay und A. G. McDiarmid*, Inorg. Chem. **8**, 986 (1969).
- 16) *F. Richter, E. Roland und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **117**, 2429 (1984), vorstehend.
- 17) *E. Keller und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **111**, 65 (1978).
- 18) *H. J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **113**, 42 (1980).
- 19) *R. Müller und H. Vahrenkamp*, J. Organomet. Chem. **170**, C 25 (1979).
- 20) *R. Müller und H. Vahrenkamp*, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).

[324/83]