

Anorganische Reaktionen der Cluster $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$, $\text{HFe}_2\text{CoS}(\text{CO})_9$ und $\text{H}_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$

Klaus Fischer, Werner Deck, Martin Schwarz und
Heinrich Vahrenkamp*

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

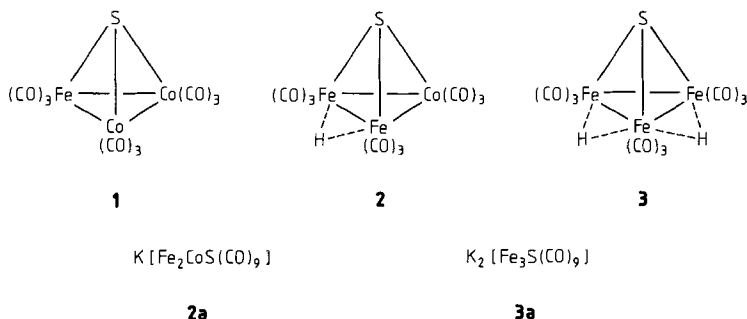
Eingegangen am 12. April 1985

Die Cluster $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$ (**1**), $\text{HFe}_2\text{CoS}(\text{CO})_9$ (**2**) und $\text{H}_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ (**3**) wurden untersucht bezüglich des Metall austauschs, der Nitrosierung und der Reaktionen der daraus zugänglichen Anionencluster mit verschiedenen Organo-Element-Halogeniden. Das Metall austausch-Reagenz $\text{Fe}(\text{CO})_2^{2-}$ führte zur Umwandlung von **1** in **2** und von $\text{FeCoMoSCp}(\text{CO})_8$ (**4**) in $\text{HFe}_2\text{MoSCp}(\text{CO})_8$ (**5**). NiCp_2 überführte **3** in $\text{HFe}_2\text{NiSCp}(\text{CO})_6$ (**6**) und $\text{FeNi}_2\text{SCp}_2(\text{CO})_3$ (**7**). Mit HNO_2 war, wie aus **2** das bekannte $\text{Fe}_2\text{CoS}(\text{CO})_8\text{NO}$ (**8**), aus **3** $\text{HFe}_3\text{S}(\text{CO})_8\text{NO}$ (**9**) zugänglich. Eine Strukturanalyse von **8** belegte die echte Isosterie dieses Komplexes mit **1** und dem Dianion von **3** durch sehr geringe Einflüsse bei Variation der Metallatome, der Ladung und der Liganden. Durch Umsetzung von $\text{K}_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ mit Hauptgruppenelement-Halogeniden entstanden die doppelt-verbrückten Cluster $\text{Fe}_3(\text{S},\text{X})(\text{CO})_9$ (**10**, $\text{X} = \mu_2\text{-SnMe}_2$; **11**, $\text{X} = \mu_3\text{-PPh}$, -PTol , -AsMe , -S , -SO). Die Edelmetall-Reagenzien $[\text{R}_3\text{P} \cdot \text{MHal}]_n$ mit $\text{M} = \text{Cu}$, Ag , Au ermöglichten die Cluster-Expansion ausgehend von den Anionen der Hydridometallcluster, wobei schwefelverbrückte Vier- und Fünfkerncluster mit Fe_3Cu -, Fe_2CoAu -, Fe_2NiAu - sowie Fe_3Cu_2 -, Fe_3Ag_2 - und Fe_3Au_2 -Gerüsten gebildet wurden. Die Strukturanalyse von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ (**16**) lieferte Indizien zum Mechanismus der Clusteraufbaureaktion.

Inorganic Reactions of the Clusters $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$, $\text{HFe}_2\text{CoS}(\text{CO})_9$, and $\text{H}_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$

The clusters $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$ (**1**), $\text{HFe}_2\text{CoS}(\text{CO})_9$ (**2**), and $\text{H}_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ (**3**) were investigated with respect to metal exchange, nitrosation, and reactivity of the anionic clusters obtained towards diverse organoelement halides. The metal exchange reagent $\text{Fe}(\text{CO})_2^{2-}$ caused the conversion of **1** into **2** and of $\text{FeCoMoSCp}(\text{CO})_8$ (**4**) into $\text{HFe}_2\text{MoSCp}(\text{CO})_8$ (**5**). NiCp_2 converted **3** to $\text{HFe}_2\text{NiSCp}(\text{CO})_6$ (**6**) and $\text{FeNi}_2\text{SCp}_2(\text{CO})_3$ (**7**). With HNO_2 , like the known $\text{Fe}_2\text{CoS}(\text{CO})_8\text{NO}$ (**8**) from **2**, $\text{HFe}_3\text{S}(\text{CO})_8\text{NO}$ (**9**) was accessible from **3**. A structure determination of **8** confirmed the true isosterism of this complex with **1** and the dianion of **3** due to the very small influences upon variation of the metal atoms, the charge, and the ligands. By reaction of $\text{K}_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ with main group element halides the doubly bridged clusters $\text{Fe}_3(\text{S},\text{X})(\text{CO})_9$ (**10**, $\text{X} = \mu_2\text{-SnMe}_2$; **11**, $\text{X} = \mu_3\text{-PPh}$, -PTol , -AsMe , -S , -SO) were formed. The noble metal reagents $[\text{R}_3\text{P} \cdot \text{MHal}]_n$ with $\text{M} = \text{Cu}$, Ag , Au allowed a cluster expansion starting from the anions of the hydrido metal clusters forming sulfur-bridged tetra- and pentanuclear clusters with Fe_3Cu , Fe_2CoAu , Fe_2NiAu as well as Fe_3Cu_2 , Fe_3Ag_2 , and Fe_3Au_2 frameworks. The structure determination of $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ (**16**) yielded indications concerning the mechanism of the cluster expansion reaction.

Der erstmals von *Markó* et al.¹⁾ beschriebene und heute bequem zugängliche²⁾ Cluster **1** ist Ausgangspunkt einer vielseitigen Chemie elementarer Cluster-Reaktionen³⁾ gewesen. Insbesondere der Metallaustausch und das damit verknüpfte Phänomen der Cluster-Chiralität haben ausgehend von **1** neue Erkenntnisse erbracht⁴⁾. Ebenfalls von *Markó*⁵⁾ erstmals beschrieben wurden die Cluster **2** und **3**, die außer der günstigen $\text{EM}_3(\text{CO})_9$ -Stöchiometrie noch die Funktionalität der Hydridliganden besitzen. Es war zu erwarten, daß an diesen ebenfalls Cluster-Gerüstumwandlungen möglich sind, die sowohl unter Erhalt als auch unter Aufgabe der Hydridliganden verlaufen konnten. Umgekehrt waren Metallaustauschreaktionen formulierbar, die ausgehend von **1** Hydridometallcluster erzeugten.



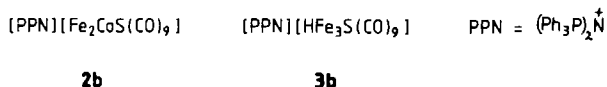
Wir untersuchten die Reaktivität von **2** und **3** und einige weitere Umsetzungen von **1**, um Erkenntnisse zur Vergleichbarkeit der Chemie der drei Cluster zu gewinnen und um die Hydridfunktionen zu nutzen. Diese Themenstellung schloß notwendigerweise die Gewinnung der Cluster-Salze **2a** und **3a** ein. Als Ergebnis dieser Untersuchungen wurden einerseits neue chirale Cluster und Aussagen zur Isosterie strukturverwandter Verbindungen erhofft. Andererseits sollten aus den Cluster-Hydriden bzw. ihren Anionen mit Halogenverbindungen möglichst verschiedener Elemente weitere Cluster-Gerüsttypen, -Gerüstformen und -Elektronenbilanzen aufgefunden werden. Als Einzelergebnis dieser Untersuchungen ist über den Komplex $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ schon berichtet worden⁶⁾. Verwandt mit den hier beschriebenen Arbeiten sind diejenigen von *Huttner* et al. an dem Cluster $\text{H}_2\text{Fe}_3(\text{PPh})(\text{CO})_9$ und seinen Anionen, die z. T. parallel durchgeführt wurden^{7,8)}.

Ausgangsverbindungen

Alle drei Cluster **1**–**3** sind auf bequeme Weise aus billigen Ausgangsmaterialien zugänglich^{2,5)}. Zur Gewinnung von **2** wendeten wir aber bevorzugt die Metallaustauschreaktion von **1** mit $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ (s. u.) an.

Die Tetraethylammoniumsalze der Anionen von **2** und **3** sind ebenfalls schon beschrieben^{5,9)}. Sie erwiesen sich für uns in zweierlei Hinsicht als ungeeignet. Einmal konnten von ihnen keine zur Strukturanalyse geeigneten Kristalle gewonnen werden, zum anderen führten ihre Umsetzungen zu Problemen bei der Aufarbeitung. Wir wählten deshalb zur Erzeugung reaktiver Clustersalze das erstmals von

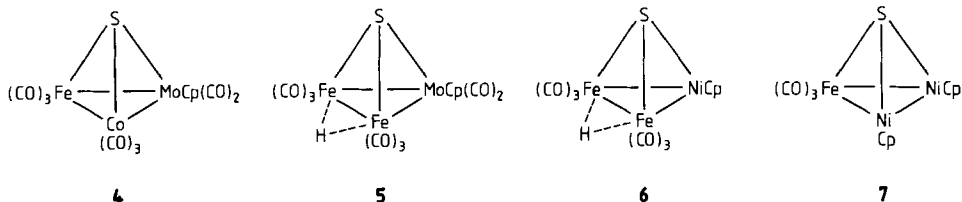
Shore et al.¹⁰⁾ beschriebene Verfahren der Deprotonierung in heterogener Phase mit Kaliumhydrid. Bei Aktivierung im Ultraschallbad waren damit aus **2** und **3** in guten Ausbeuten die Verbindungen **2a** und **3a** zugänglich, die allerdings wegen Lösungsmittleinschlüssen nicht analysenrein erhältlich waren. Für Reaktionen wurden diese direkt eingesetzt, zum Zwecke der Gewinnung kristalliner Salze wurden sie weiter mit Halogeniden großvolumiger Kationen umgesetzt. Mit zwei Ausnahmen resultierten dabei weder analysenreine noch für Kristallstrukturanalysen geeignete Verbindungen. Die Ausnahmen sind die Bis(triphenylphosphan)iminiums Salze **2b** und **3b**. Daß **3b** leichter rein zu erhalten war als das entsprechende Salz des Cluster-Dianions, entspricht der hohen Basizität dieses Dianions, das auch von Spuren Feuchtigkeit leicht protoniert wird. Es ist deshalb davon auszugehen, daß das Salz **3a** in der Regel mit $\text{KHF}_2\text{S}(\text{CO})_9$ verunreinigt ist, was sich auch bei den Umsetzungen mit $[\text{R}_3\text{P} \cdot \text{MHal}]_n$ ($\text{M} = \text{Cu, Ag, Au, s. u.}$) zeigte.



Die Bildung der Anionen in **2a** und **3a** ließ sich durch Vergleich der Lösungs-IR-Spektren mit den von Markó angegebenen^{5,9)} belegen. Die IR-Daten der reinen PPN-Salze **2b** und **3b** (exp. Teil) entsprechen dem. Bei ähnlich bleibendem Bandenmuster wie in den Ausgangsclustern **2** und **3** tritt pro negativer Ladung eine Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden um ca. 50 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen ein. Die Hydrid-NMR-Resonanz von **3b** bei -22.80 ppm entspricht ebenfalls dem für das Ion $\text{HFe}_3\text{S}(\text{CO})_9^-$ (-23.01 ppm in Ethanol⁹⁾) angegebenen Wert.

Metallaustausch

Zusätzlich zu den anderen von uns schon beschriebenen Metallaustauschreaktionen⁴⁾ sollte demonstriert werden, daß sich in den schwefelverbrückten Clustern sowohl $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten durch damit isolobale Organometallhydrid-Einheiten als auch $\text{HFe}(\text{CO})_3$ -Einheiten durch hydridfreie Organometall-Einheiten ersetzen lassen. Dies gelang an **1** mit dem von Geoffroy et al.¹¹⁾ beschriebenen Metallaustausch-Reagenz $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$. Nach Umsetzung und Ansäuern fiel **2** in guten Ausbeuten an. Gleichermaßen ließ sich auch der aus **1** erhältliche chirale Cluster **4** in den Hydridmetallcluster **5** überführen. Diese Umwandlung ist analog zu der von uns schon beschriebenen¹²⁾ von $\text{RuCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$ in $\text{HRuFeCoS}(\text{CO})_9$, einen der einfachsten chiralen Cluster mit $\text{EM}_3(\text{CO})_9$ -Gerüst.

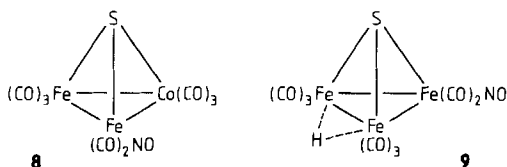


Ausgehend von **3** erwies sich NiCp_2 als geeignetes Metallaustauschreagenz. Bei 1:1- wie bei 1:2-Stöchiometrie lieferte es als Hauptprodukt den neuen Hydrid-Cluster **6** und als Nebenprodukt den bekannten Cluster **7**⁽³⁾. Über den Mechanismus dieses Austauschs kann bisher nur vermutet werden, daß er einen Redoxschritt beinhaltet, worauf die intermediäre Bildung salzartiger schwach farbiger Niederschläge hindeutet, und daß das Koppelprodukt $\text{HFeCp}(\text{CO})_2$ ist, was sich aus dem Vorliegen von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ im Produktgemisch schließen läßt.

Die neuen Cluster **5** und **6** sind tieffarbig und im festen Zustand luftstabil. Ihre Spektren (exp. Teil) entsprechen ihrer Konstitution. Speziell die Hochfeld-Hydrid-NMR-Resonanzen belegen die Cluster-gebundenen Hydridliganden. Die Ausnutzung der Hydrid-Reaktivität zum Cluster-Aufbau wird unten geschildert.

Nitrosierungsreaktionen, Struktur von $\text{Fe}_2\text{CoS}(\text{CO})_8\text{NO}$ (**8**)

In der Elektronenbilanz von Komplexen entsprechen die Liganden H und CO zusammen drei Elektronen, d. h. sie sind einem NO-Liganden äquivalent. Die chemische Realisierung dieser Äquivalenz hat schon zur Darstellung von Clustern mit Nitrosylliganden ausgehend von Hydridometallclustern oder ihren Anionen geführt^{5,14,15}, z. B. zur Gewinnung des Fe_2Co -Clusters **8** aus **2** und HNO_2 ⁵. Daß auf diese Weise auch nitrosylhaltige Hydridometallcluster zugänglich sind, zeigte sich in der Gewinnung des Fe_3 -Clusters **9** aus **3** und HNO_2 . Versuche, auf diesem Wege auch eine zweite NO-Gruppe in **3** einzuführen, blieben sowohl beim Einsatz von HNO_2 wie auch von Diazald erfolglos.



Gemäß der Beziehung zwischen $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})$ - und $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppen sind die Cluster **1** und **8** sowie **2** und **9** isoelektronisch. Wegen der geometrischen Ähnlichkeit der CO- und NO-Liganden sind sie auch isoster. Es sei erwähnt, daß sich diese Verwandtschaftsbeziehung durch die analoge Gewinnung von $\text{RuFeCoS}(\text{CO})_8\text{NO}$ aus $\text{HRuFeCoS}(\text{CO})_9$ auch auf die homologen Verbindungen ausdehnen ließ⁽⁶⁾. Der neue Cluster **9** wurde durch seine Spektren (exp. Teil) mit charakteristischen $\nu(\text{NO})$ - und $\delta(\text{H})$ -Resonanzen identifiziert.

Ein Ziel dieser Untersuchungen war es, Material für Strukturvergleiche der einfachsten $\text{M}_3\text{S}(\text{XO})_9$ -Komplexe ($\text{X} = \text{C}, \text{N}$) in die Hand zu bekommen. Hier hatte der Vergleich zwischen $\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_9$ ⁽¹⁷⁾ und $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$ (**1**)⁽⁸⁾ schon den dehnenden Einfluß des zusätzlichen Elektrons in ersterem auf die Metall-Metall-Bindungen demonstriert. Isoelektronisch mit **1** sind die Anionen von **2a** und **3a**, die wir nicht in Form von Einkristallen erhalten konnten. Inzwischen ist jedoch bei Longoni⁽¹⁹⁾ eine Strukturbestimmung von $[\text{NMe}_3\text{CH}_2\text{Ph}]_2[\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9]$ gelungen. Von den ebenfalls zu **1** isoelektronischen Verbindungen $\text{Fe}_2\text{CoS}(\text{CO})_8\text{NO}$ (**8**) und

$\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_7(\text{NO})_2$ konnte nur erstere erhalten werden. Die Strukturbestimmung von **8** (Details s. exp. Teil) erlaubt nun dennoch zusammen mit der des $\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9^-$ -Dianions, die Einflüsse der Ladung und der formalen Oxidationsstufe bei isoelektronischem Ersatz ausgehend von **1** zu ermitteln.

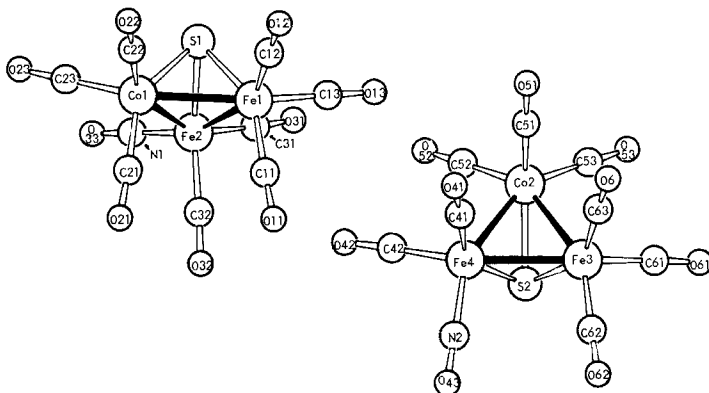


Abb. 1. Ansichten der beiden unabhängigen Moleküle von **8**

Abb. 1 gibt eine Ansicht der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit von **8** wieder. Die Geometrie des Clusters (symmetrische μ_3 -Verbrückung des Schwefels, Gleichseitigkeit des Metalldreiecks, Lage der sechs äquatorialen und drei axialen $\text{CO}(\text{NO})$ -Gruppen) stimmt nahezu überein mit der von **1**¹⁸⁾ und des Anions von **3a**¹⁹⁾. Damit kann von einer echten Isosterie dieser drei Verbindungen gesprochen werden. Bei der Strukturanalyse von **8** waren die Eisen- und Cobaltatome nicht unterscheidbar und ebenso die CO - und NO -Liganden. Ihre Positionen wurden willkürlich festgelegt.

Tab. 1. Ausgewählte Molekülparameter von $\text{FeCo}_2\text{S}(\text{CO})_9$ (**1**), $\text{Fe}_2\text{CoS}(\text{CO})_8\text{NO}$ (**8**) und $\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9^{2-}$ (**3a**-Anion)

Bindung [pm] bzw. Winkel [°]	1	8 ^{a)}	3a -Anion
M—M	255.4 ± 0.5(7)	255.8 ± 0.7(2)	258.4 ± 1.1
M—S	215.9 ± 0.8(7)	216.4 ± 0.5(3)	219.0 ± 0.6
M—C _{ax}	176 ± 3(2)	179 ± 1(2)	} 176
M—C _{äq}	177 ± 3(2)	178 ± 3(2)	
C—O	117 ± 5(2)	113 ± 2(2)	116
M—S—M	72.6 ± 0.2(3)	72.5 ± 0.4(2)	b)
M—M—S	53.8 ± 0.3(2)	53.8 ± 0.3(1)	b)
C _{äq} —M—C _{äq}	97.9 ± 1.1(10)	98.8 ± 1.2(7)	b)
C _{äq} —M—C _{ax}	99.9 ± 3.1(10)	100.5 ± 2.5(7)	b)

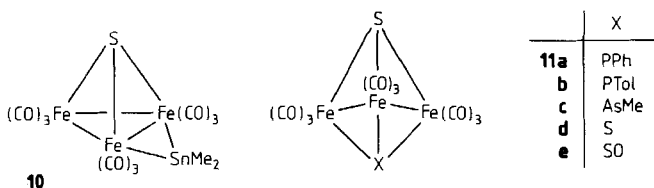
a) Durchschnittswerte der zwei unabhängigen Moleküle. — b) Nicht bekannt.

Ein Detailvergleich von **1**, **8** und dem Dianion von **3a** ergibt sich aus Tab. 1. **1** und **8** sind bezüglich aller Abstände und Winkel sehr ähnlich, und die Verhältnisse beim Dianion von **3a** sind davon nur minimal verschieden. Der $\text{Co}(\text{CO})_3/\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ -Ersatz macht sich also geometrisch nicht bemerkbar, während der Austausch von zwei $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten durch $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten eine kleine Aufweitung des M_3S -Kerns, eine geringe Verkürzung der $\text{M}-\text{C}$ - und eine geringe Verlängerung der $\text{C}-\text{O}$ -Abstände zur Folge hat. Daraus folgt einmal, daß die Radien benachbarter Metallatome wirklich nicht signifikant verschieden sind, und zum anderen, daß bei solch ähnlichen Verbindungen diese elektronischen „Verzerrungen“ ohne geometrische Veränderungen ertragen werden. Zur gleichen Aussage führt auch der Vergleich von **1** mit seinem $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Addukt^(18b), dessen FeCo_2S -Kern ebenfalls mit dem von **1** praktisch deckungsgleich ist. Hingegen sind im paramagnetischen $\text{Co}_3\text{S}(\text{CO})_9$ ⁽¹⁷⁾, das ein antibindendes Elektron enthält, die Metall-Metall-Bindungen um ca. 10 pm aufgeweitet.

Verbrückung mit Hauptgruppenelementen

Die gute Zugänglichkeit der Anionencluster erlaubte ausführliche Untersuchungen von deren Reaktivität. Wir wählten dazu die Verbindung **3a**. Sie wurde mit Dihalogenverbindungen der Hauptgruppenelemente umgesetzt in der Absicht, das Eisen-Dreieck auf der dem Schwefel gegenüberliegenden Seite mit Hauptgruppenelement-Liganden zu überbrücken. Dies gelang mit Elementen aus der vierten, fünften und sechsten Hauptgruppe.

Die Umsetzung mit Me_2SnBr_2 führte zu einer Verbindung, der wir auf Grund des Massenspektrums die Konstitution **10** zuschreiben. Die SnMe_2 -Gruppe fungiert dabei als Zweielektronen-Ligand, der an die Stelle der zwei Wasserstoffatome in **3** tritt. Dadurch bleiben die Elektronenbilanz und der Kern des Fe_3S -Clusters erhalten. Entsprechende Reaktionen mit Me_2SiCl_2 und $\text{Ph}(\text{S})\text{PCl}_2$ gelangen nicht.



Zu einem anderen Produkttyp **11** führten die Umsetzungen von **3a** mit Dihalogenverbindungen von Elementen, die noch ein freies Elektronenpaar tragen. Als solche kamen PhPCl_2 , ToIPCl_2 , MeAsI_2 und SOCl_2 zum Einsatz. In jedem Fall wurden nicht nur beide Halogenfunktionen ausgenutzt, sondern auch das freie Elektronenpaar, wodurch der Cluster unter Verlust einer Metall-Metall-Bindung geöffnet und die Gruppe X in den Produktclustern **11** zum Vierelektronen- μ_3 -Liganden wurde. Von den erhaltenen Verbindungen sind **11a**⁽⁷⁾, **11b**⁽²⁰⁾ und **11e**⁽²¹⁾ seit kurzem sowie **11d**⁽²²⁾ seit langem bekannt, und ihr Gerüsttyp ist durch Strukturbestimmungen belegt. Zur Bildung von **11d** neben **11e** aus SOCl_2 muß angenommen werden, daß im Reaktionsgemisch der SO -Ligand teilweise reduziert

wird. Neu ist der Komplex **11c**, der durch seine Spektren (exp. Teil) als zum Strukturtyp **11** zugehörig erkannt wurde.

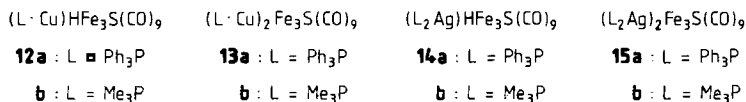
In allen Fällen erwies es sich als vorteilhaft, die Reaktionen mit **3a** in heterogener Phase in Kohlenwasserstoffen ablaufen zu lassen, weil die damit erzielte Erleichterung der Aufarbeitung die Verluste bei der Ausbeute überwog. Der Erfolg bei den meisten der versuchten Umsetzungen gibt uns Anlaß, die bisher nur wenig untersuchte Chemie anionischer Cluster intensiver anzugehen und nach weiteren rationalen Gerüst-Synthesen mit ihrer Hilfe zu suchen.

Cluster-Expansionen

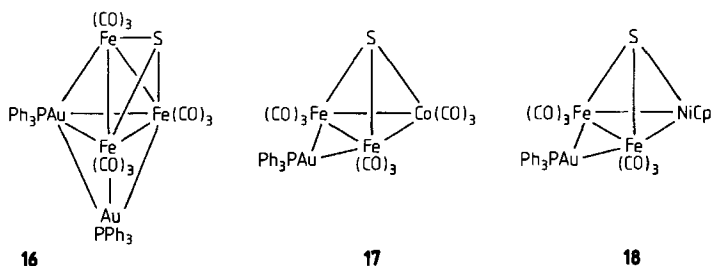
Die am leichtesten realisierbare Reaktion anionischer Cluster ist bis jetzt diejenige mit R_3PAu -Halogeniden gewesen. Sie hat in wenigen Jahren eine große Zahl goldhaltiger Heterometallcluster zugänglich gemacht, in denen das Gold oft die Position des Wasserstoffatoms der Ausgangscluster einnimmt, die aber auch neue Gerüsttypen erschlossen^{3,23}. Wir fanden nun, daß Gleiches für die Anionen der hier beschriebenen Hydridometallcluster gilt, und daß die Darstellung entsprechender Kupfer- und Silberhaltiger Cluster diffiziler ist.

Als Ausgangsverbindung verwendeten wir in erster Linie das Salz **3a**. Aus seinen Reaktionen mit $[Ph_3PCuCl]_4$ und $[Me_3PCuCl]_4$ resultierten in beiden Fällen nebeneinander die Mono- und Dikupferverbindungen **12a** und **13a** bzw. **12b** und **13b**. Die in geringer Menge anfallenden Mono-Kupfer-Cluster demonstrieren die erwähnte Verunreinigung von **3a** mit $KHFe_3S(CO)_9$. **13a** war nicht analysenrein.

Einen anderen Verlauf nahmen die Reaktionen von **3a** mit $[Ph_3PAgI]_4$ und $[Me_3PAgI]_4$. Die Ausbeuten waren gering, und die Zusammensetzung der Produkte entsprach nicht der Erwartung: unter Dismutierung und Abscheidung von elementarem Silber hatten sich Bis(phosphan)silber-Verbindungen gebildet. Wieder entstanden die Mono-Silber-Komplexe **14a** bzw. **b** und die Disilber-Komplexe **15a** bzw. **b** nebeneinander. Die Verbindungen sind in Lösung sehr labil und im festen Zustand nicht lagerfähig, weshalb **14b** und **15b** nicht analysenrein erhalten wurden. Ungewöhnliches Reaktionsverhalten der Silberkomplexe und Labilität der Produkte wurden auch schon von anderen Autoren beobachtet^{23,24}, sie entsprechen der Mittelstellung des Silbers in der Ib-Triade.



Bei Umsetzung von **3a** mit dem Gold-Reagenz Ph_3PAuCl ergaben sich keine Indizien für Mono-Gold-Komplexe analog zu **12** und **14**; die Digold-Verbindung **16** war das einzige Produkt, ggf. neben unumgesetztem **3a**. Zur Demonstration der Hydrid-Ausnutzung wurden auch die Monohydridometallcluster **2** und **6** mit Ph_3PAuCl umgesetzt. Wie erwartet lieferten sie die AuM_3 -Cluster **17** und **18**. Die drei neuen goldhaltigen Cluster sind deutlich stabiler als die Kupfer- und Silberhaltigen Komplexe **12** – **15**.



Die Aussagen zur Zusammensetzung der neuen Komplexe **12–18** beruhen hauptsächlich auf der weitgehenden spektroskopischen Charakterisierung der Mono-Kupfer-Verbindung **12b** und der Strukturanalyse der Digold-Verbindung **16** (s. u.). Von ersterer liegt ein EI-Massenspektrum, das das Molekül-Ion zeigt, vor, und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde ein Hydridsignal bei -21.82 ppm (in CDCl_3) beobachtet. Von den drei anderen hydridhaltigen Komplexen **12a**, **14a** und **14b** konnten mangels Masse bzw. wegen ihrer Zersetzlichkeit keine Hydrid-NMR-Signale erhalten werden. Ihre Zuordnung resultiert daher aus ihrer IR-Verwandtschaft mit **12b**. GleichermäÙen besteht eine generelle Verwandtschaft (Löslichkeit, Farbe, Spektren) zwischen **16** und seinen vier Analoga **13** und **15**. Daß dennoch hier für **12–15** nur Summenformeln und keine Strukturformeln angegeben werden, beruht darauf, daß Kupfer- oder Silber-haltige Heterometall-cluster nicht notwendigerweise die gleichen Clusterformen besitzen wie die analogen Gold-haltigen Cluster^{3,24}. Tab. 2 faßt die Spektren zusammen.

Tab. 2. IR (Cyclohexan, cm^{-1})- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3 , int. TMS) der Heterometall-cluster **12–18**

	$\nu(\text{CO})$									$\delta(\text{PR}_3)$
12a	2078 s	2040 st	2025 est	2010 m	1980 ss	1965 ss	1945 s	1898 s		7.2 M
12b	2078 s	2040 st	2028 est	2010 m	1978 ss	1965 ss	1945 s	1898 s		1.45 (D, J = 7.5)
13a^{a)}	2060 s	2038 m	2010 s	1980 m	1970 est	1950 m	1930 m			7.3 M
13b^{a)}	2062 s	2035 m	2010 s	1982 m	1973 est	1950 m	1930 m			1.38 (D, J = 7.7)
14a	2072 m	2040 st	2028 est	2010 est	1992 m	1978 s	1965 ss	1945 ss	1935 ss	7.35 M
14b	2078 m	2040 Sch	2023 est	2010 est	1995 m	1980 s	1965 ss	1955 ss	1935 ss	1.82 (D, J = 8.0)
15a^{a)}	2078 s	2042 m	2010 Sch	1995 m	1975 s	1972 est	1940 m	1930 s	1890 s	7.3 M
15b^{a)}	2078 s	2040 m	2010 s	1995 m	1978 est	1968 Sch	1950 m	1940 s		1.56 (D, J = 8.3)
16^{b)}	2030 m	1996 st	1980 est	1952 m	1933 st	1912 m	1899 Sch			7.3 M
17^{b)}	2079 s	2058 m	2028 st	2002 Sch	1996 st	1984 est	1963 st	1925 m,br		7.3 M
18	2052 s	2038 Sch	1996 est	1983 st						7.5 M ^{c)}

^{a)} IR-Spektrum in THF. — ^{b)} IR-Spektrum in KBr. — ^{c)} $\delta(\text{Cp}) = 5.20$.

Die Silberkomplexe **14** und **15** sind in zweierlei Weise ungewöhnlich. Einmal enthalten sie zwei statt einem Phosphanliganden pro Silberatom, was hier nur aus den Analysen hervorgeht, bei den analogen Clustern mit μ_3 -PR-Liganden sich

aber auch direkt aus Signalintensitäten in den NMR-Spektren ablesen läßt²⁵). Zum anderen scheint dies nach Aussage der IR-Spektren nicht zu einer anderen Bindungsart im Cluster zu führen, z. B. zum Vorliegen kationischer $\text{Ag}(\text{PR}_3)_2^+$ -Einheiten. Ähnliches wurde von *Rosé* und *Braunstein* für Cluster mit AgL_2^- und CuL_3^- -Bausteinen gefunden. Eine mögliche Interpretation dafür ist, daß für alle Cu-, Ag- oder Au-Heterometallcluster in Lösung andere Verhältnisse herrschen als im festen Zustand (z. B. Vorliegen von Ionenpaaren), wodurch die Lösungs-IR-Spektren ähnlich werden, während die Festkörperstrukturen verschieden sind. Hierauf deutet auch die Tatsache hin, daß ähnliche Ru_4M_2 -Cluster ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) Fluktuations-Phänomene zeigen, die auch zum intermolekularen Austausch von ML-Einheiten ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) führen²⁶).

Die Konstitutionen der neuen Cluster **17** und **18** wurden nach Analogiegesichtspunkten festgelegt. Zu **17** existiert das Analogon $\text{Ph}_3\text{PAuRuFeCoS}(\text{CO})_9$, dessen Struktur wir bestimmt haben¹²). Für die ebenfalls ähnliche Verbindung $\text{Ph}_3\text{PAuHRu}_3\text{S}(\text{CO})_9$ wurde eine entsprechende Struktur angegeben²⁷), und **18** ist auf Grund der $\text{Co}(\text{CO})_3/\text{NiCp}$ -Verwandtschaft isoelektronisch mit **17**. Bei **17** und **18** nimmt das Goldatom demnach die Position ein, die in den Ausgangsclustern **2** und **6** das H-Atom hat, im Unterschied zu der Situation bei **16**.

Strukturbestimmung von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ (**16**)

Zum Zeitpunkt ihrer Durchführung war diese Strukturanalyse die erste eines Heterometallclusters mit zwei Goldatomen⁶). Ihre primäre Fragestellung war diejenige nach der Position dieser Atome. Inzwischen ist bekannt, daß sich mehrere Goldatome in solchen Clustern stets zusammengruppierten, sich also nicht nach der Lage der Wasserstoffatome in den Ausgangs-Hydridometallclustern richten^{3,23}). Die Struktur von **16** (Details s. exp. Teil) entspricht dem. Ihre wichtigsten Atomabstände sind in Tab. 3 zusammengefaßt, Abb. 2 zeigt das gesamte Molekülgerüst.

Das Molekül von **16** enthält noch das $\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ -Gerüst des Ausgangsclusters **3**. Dies ist jedoch gegenüber denjenigen der drei $\text{M}_3\text{S}(\text{CO})_9$ -Cluster in Tab. 1 deutlich verändert. Als vergleichbare Größen verbleiben nur die Fe—S-Abstände, die Fe—C-Abstände und die im Rahmen der üblichen Abweichungen (max. 10°) liegende Linearität der Fe—C—O-Gruppen. Die Lage der Carbonylliganden ist durch das Hinzukommen der Gold-Einheiten stark verändert, die sie in Richtung auf das Schwefelatom hin abdrängen. Die deutlichste Veränderung betrifft die

Tab. 3. Bindungsabstände (pm) im Clusterkern von $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ (**16**)

Au1—Au2	302.0(1)	Fe1—Fe2	264.2(5)
Au1—Fe1	272.2(3)	Fe1—Fe3	286.4(4)
Au1—Fe2	269.8(4)	Fe1—S	221.8(8)
Au1—Fe3	274.6(3)	Fe2—Fe3	275.0(4)
Au1—P1	230.5(6)	Fe2—S	219.4(5)
Au2—Fe1	267.1(3)	Fe3—S	219.8(6)
Au2—Fe3	275.0(4)	P—C	183(2)
Au2—P2	230.1(6)	Fe—C	180 ± 4(3)

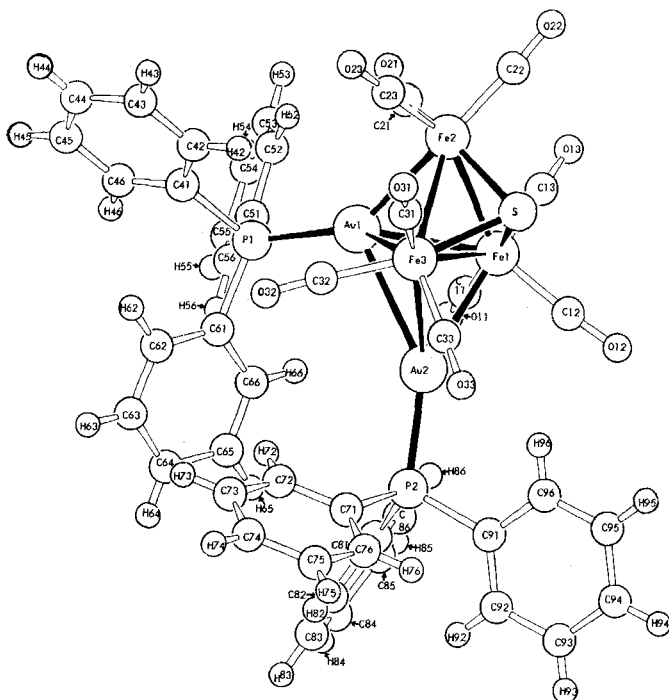


Abb. 2. Molekülstruktur von 16

Länge der Fe–Fe-Bindungen, die z. B. gegenüber denen in **8** um 8, 19 und 30 pm aufgeweitet sind. Da oben demonstriert wurde, daß elektronische Effekte hier wenig wirksam sind, zeigt sich hierin also der Raumanpruch der Ph_3PAu -Einheiten, die durch das Auseinanderdrängen der Carbonylliganden auch die Eisenatome voneinander entfernen.

Die Geometrie des Cluster-Kerns ist die einer trigonalen Bipyramide, die wegen der unterschiedlichen Natur der Metallatome stark verzerrt ist. Die Au–Fe-Abstände (267–275 pm) liegen jedoch ebenso im üblichen Bereich^{28,29} wie der Au–Au-Abstand von 302 pm²³. Ein nahezu deckungsgleiches Molekülgerüst wurde inzwischen für den homologen Cluster $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2\text{Ru}_3\text{S}(\text{CO})_9$ ²⁷ gefunden.

Die Struktur des Clusters **16** läßt Schlüsse auf das Wachstum ligandenarmer Cluster und kleiner Metall-Kristallite zu. Auf Grund der bekannten Strukturen anderer goldhaltiger Cluster kann man annehmen, daß das erste Gold-Fragment auf der Einheit $\text{HF}_2\text{Fe}_3\text{S}(\text{CO})_9$ eine Fe–Fe-Kante oder die Fe_3 -Fläche überbrückt. In beiden Fällen werden damit neue Metall-Dreiecksflächen geschaffen. Es scheint nun stets so zu sein, daß das nächste Goldatom eine der Dreiecksflächen besetzt, an denen schon Goldatome beteiligt sind. Fast alle bekannten Heterometallcluster mit mehreren Goldatomen²³ bestätigen dieses Schema. Verallgemeinert bedeutet es, daß der „Kristallisationspunkt“ die Dreiecksfläche ist, was bei **16** darauf hinausläuft, daß Au 1 das erste und Au 2 das zweite hinzukommende Goldatom war.

Die notwendige Fähigkeit zur Gerüstumlagerung zwischen den einzelnen Aufbau-schritten ist dem Cluster **16** auch schon anzusehen: ein Zusammenrücken von Au 2 und S bei gleichzeitiger Lösung der längsten Fe—Fe-Bindung Fe 1—Fe 3 würde ein oktaedrisches Gerüst ergeben, auf dessen Dreiecks-Flächen das Wachstum weitergehen könnte. Aus dieser Spekulation über das Cluster-Wachstum, die sich fast nur auf Strukturen goldhaltiger Cluster stützt, ergibt sich die präparative Herausforderung, stufenweise Aufbausequenzen mit anderen als den Ib-Metallen Kupfer, Silber und Gold zu finden.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie*, von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für Massenspektren, Herrn Prof. G. Longoni, Mailand, für die Überlassung von unpubliziertem Material und Herrn Prof. Dr. H. G. v. Schnering, Stuttgart, für eine großzügige Spende von Silbersalzen.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben³⁰. Das verwendete Kieselgel war 12 h bei 180 °C i. Hochvak. getrocknet. Die Ausgangskomplexe **1**²⁾ und **3**³⁾ sowie das Produkt **8**⁵⁾ wurden nach den Literaturvorschriften dargestellt. — IR-Spektren sind, wenn nicht anders angegeben, in Cyclohexan gemessen, NMR-Spektren in CDCl₃ mit int. TMS. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 4 und 5 charakterisiert.

Gewinnung der Kaliumsalze 2a und 3a: Das als Suspension in organischen Lösungsmitteln erhältlichliche Kaliumhydrid wurde abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Ca. 500 mg (12.5 mmol) davon wurden in 300 ml frisch destilliertem THF 15 min im Ultraschallbad aktiviert. Zu dieser Suspension wurden ca. 450 mg (10 mmol) **2** bzw. 230 mg (5 mmol) **3** gegeben. Dann wurde 1 h im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurden die tiefroten Lösungen filtriert. Das **2a** bzw. **3a** enthaltende Filtrat wurde entweder direkt verwendet oder i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand mit Hexan gewaschen. IR-spektroskopische Kontrolle ergab, daß in den Lösungen keine Ausgangscluster mehr vorhanden waren.

Andere Cluster-Salze: **2a** und **3a** ließen sich in wäßrig-ethanolischer Lösung durch doppelte Umsetzungen mit den entsprechenden Halogeniden in PPh₄⁺, AsPh₄⁺, AsPh₃Me⁺, NPh₃Me⁺, NMe₃(CH₂Ph)- und Ni(*o*-phen)₃-Salze überführen, die durch Wasserzusatz ausgefällt wurden. Versuche, diese Salze durch Umkristallisieren nach verschiedenen Verfahren rein oder kristallin zu erhalten, scheiterten.

2b: Eine Lösung von 0.11 g (0.23 mmol) **2a** in 20 ml THF wurde mit 0.14 g (0.25 mmol) [(Ph₃P)₂N]Cl versetzt und kurz gerührt. Nach Filtrieren wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand mit CH₂Cl₂ extrahiert und der Extrakt nach Einengen bei -30 °C kristallisiert, wobei 0.12 g (53%) **2b** anfielen. — IR (CHCl₃): 2055 s, 2010 sst, 2002 sst, 1975 st, 1940 cm⁻¹ m.

3b: Wie **2b** aus 0.16 g (0.31 mmol) **3a** und 0.20 g (0.34 mmol) [(Ph₃P)₂N]Cl. Nach Extraktion mit und Kristallisation aus CHCl₃ Ausb. 0.24 g (78%). — IR (CHCl₃): 2050 m, 2008 st, 1976 sst, 1962 Sch, 1960 st, 1910 cm⁻¹ s br.

Metallaustauschreaktionen

2: Die Lösung von 1.30 g (6.08 mmol) Na₂Fe(CO)₄ und 1.37 g (3.01 mmol) **1** in 50 ml THF wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak.

entfernt, der Rückstand mit 50 ml Hexan und 20 ml Wasser überschichtet und so lange mit konz. Salzsäure angesäuert, bis nach kurzem Schütteln und darauffolgendem 10 min Stehenlassen ein deutlich saurer pH-Wert (1–2) bestehen blieb. Die Hexan-Phase wurde abpipettiert und der Rückstand noch dreimal mit je 50 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden 2 h über Na_2SO_4 getrocknet und über Nacht auf -80°C gekühlt, wobei 0.86 g (63%) **2**⁹ ausfielen.

5: Die Lösung von 0.417 g (1.95 mmol) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ und 0.532 g (1.00 mmol) **4** in 20 ml THF wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 ml Wasser und 50 ml Hexan versetzt. Es wurde so lange konz. Phosphorsäure zugesetzt, bis ein deutlich saurer pH-Wert (Rotfärbung von Universalindikatorpapier) bestehen blieb. Anschließend wurde die Hexan-Phase abpipettiert und noch mehrmals mit Portionen zu je 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und 1/2 d auf -90°C gekühlt. Das ausgefallene Produkt wurde über eine $2 \times 80\text{-cm}$ -Kieselgelsäule chromatographiert.

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

2. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, rot): Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan fielen 127 mg (24%) schwarzes **5** an. — IR: 2079 m, 2039 sst, 2020 Sch, 2008 st, 1990 Sch, 1972 cm^{-1} m. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.39$ (Cp), -22.50 (Hydrid).

6 und 7: 0.227 g (0.50 mmol) **3** und 0.190 g (1.01 mmol) NiCp_2 wurden in 20 ml Toluol vereinigt. Hierbei bildete sich zunächst unter Aufhellung der Lösung ein gelbbrauner Niederschlag. Diese Suspension wurde 1 d im geschlossenen Kolben auf 60°C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktion unterbrochen. Die dunkelbraune Lösung wurde vom Ungelösten abfiltriert, das Toluol i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Hexan/Benzol (2:1) über eine $1.5 \times 30\text{-cm}$ -Säule chromatographiert.

1. Fraktion (dunkelbraun): Nach Umkristallisieren aus *n*-Hexan fielen 0.129 g (59%) **6** an. — IR: 2052 st, 2026 st, 1986 sst, 1968 m, 1960 m, 1941 cm^{-1} m. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.33$ (Cp), -19.84 (Hydrid).

2. Fraktion (braungrün): Umkristallisieren aus *n*-Hexan ergab 0.044 g (21%) **7**¹³.

3. Fraktion (rot): $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (wenig).

9: Die Lösung von 0.227 g (0.50 mmol) **3** in 20 ml Methanol wurde zuerst mit 20 ml Wasser, dann mit einer Lösung von 35 mg (0.51 mmol) NaNO_2 und 40 mg (1.00 mmol) NaOH in 20 ml Wasser versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 min gerührt, anschließend mit 50 ml Hexan überschichtet, mit weiteren 20 ml Wasser versetzt und mit konz. Salzsäure unter Rühren bis zu einem pH-Wert von 1–2 angesäuert. Die Hexan-Phase wurde abgetrennt und der Rückstand noch dreimal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und auf -80°C gekühlt, wobei 0.136 g (60%) **9** anfielen. — IR: 2090 s, 2062 st, 2048 sst, 2038 st, 2012 st, 2006 Sch, 1985 m, 1817 m, 1795 st , 1785 cm^{-1} Sch. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = -20.87$.

Verbrückung mit Hauptgruppenelementen

10: Zu 500 mg (0.945 mmol) **3a** wurde eine Lösung von 291 mg (0.945 mmol) SnMe_2Br_2 in 50 ml Toluol gegeben. Das heterogene Gemisch wurde 15 h bei $22-36^\circ\text{C}$ im Ultraschallbad behandelt, wobei sich die Toluolphase allmählich orange verfärbte. Nach Filtrieren wurde das Lösungsmittel bei 40°C i. Vak. entfernt. Anschließend wurde mit 15 ml *n*-Pentan extrahiert, filtriert und bei -35°C kristallisiert, wobei 198 mg (35%) **10** erhalten wurden. — IR: 2105 s, 2069 st, 2049 sst, 2038 cm^{-1} st. — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.34$ ($^{117/119}\text{Sn}$ -Satelliten 40.2 und 42.8 Hz).

11a: 175 mg (0.980 mmol, 132 μ l) PPhCl₂ wurden zu einer Lösung von 519 mg (0.980 mmol) **3a** in 30 ml THF gegeben. Es wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt, nach Filtrieren das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und anschließend über eine Kieselgelsäule (2.5 \times 50 cm) mit Hexan als Laufmittel chromatographiert:

1. Fraktion (rot): wenig unbekannte Substanz.
2. Fraktion (braun): sehr wenig.
3. Fraktion (orange): **11a**⁷⁾.
4. Fraktion (braun): Zers. auf der Säule.

Nach Entfernen des Elutionsmittels i. Vak. wurde **11a** aus *n*-Pentan bei -35°C umkristallisiert, wobei 98 mg (18%) in Form schwarzvioletter Nadeln anfielen.

11b: 530 mg (1.00 mmol) **3a** wurden mit 30 ml Toluol überschichtet. Im Ultraschallbad wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 193 mg (1.00 mmol) PTolCl₂ in 10 ml Toluol zugetropft. Die Ultraschallbehandlung wurde anschließend 1 h bei Raumtemp. fortgesetzt. Nach Einengen zur Trockne i. Vak. bei 40°C wurde über eine Kieselgelsäule (2.5 \times 50 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographisch aufgearbeitet.

1. Fraktion (orange): wenig unbekannte Substanz.
2. Fraktion (gelb): sehr wenig.
3. Fraktion (orange): **11b**²⁰⁾.
4. Fraktion (braun): Zers. auf der Säule.

11b wurde bei -18°C aus *n*-Pentan umkristallisiert, wobei 124 mg (21%) schwarzviolette, rhomboedrische Kristalle ausfielen.

11c: 412 mg (0.778 mmol) **3a** wurden mit 268 mg (0.779) AsMe₂ und 50 ml Toluol versetzt. Bei einer mittleren Temp. von 35°C wurde 13 h im Ultraschallbad gerührt. Nach Filtrieren wurde das Toluol bei 35°C i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde zuerst mit 30 ml *n*-Pentan extrahiert und filtriert. Der verbleibende Feststoff wurde dann anschließend noch mit 15 ml Toluol extrahiert und ebenfalls filtriert (G 4-Fritte). Aus dem Toluol-Extrakt kristallisierten bei -35°C 35 mg (8%) **11c**. — IR: 2081 s, 2050 sst, 2029 st, 2008 m, 1995 m, 1970 cm^{-1} ss. — ¹H-NMR: $\delta = 2.52$.

11d und 11e: Zu einer Suspension von 556 mg (1.05 mmol) **3a** in 50 ml Toluol wurden bei 0°C 125 mg (1.05 mmol) SOCl₂ pipettiert. Unter Eiskühlung wurde 1 h im Ultraschallbad gerührt. Bereits nach wenigen min verfärbte sich die zunächst farblose Toluolphase orangerot. Nach Filtrieren wurde i. Vak. zur Trockne eingengt. Der ölige Rückstand wurde zuerst mit 2 \times 20 ml *n*-Pentan, dann mit 10 ml Toluol extrahiert. Die Extrakte wurden filtriert, vereinigt, und das Lösungsmittelgemisch wurde i. Vak. entfernt. Anschließend wurde über eine Kieselgelsäule (2 \times 48 cm) chromatographiert:

1. Fraktion (Hexan, gelb): sehr wenig.
2. Fraktion (Hexan, rot): Umkristallisieren aus 10 ml Hexan bei -18°C ergab 35 mg (7%) **11d**²²⁾.
3. Fraktion (Toluol/Hexan 1:3, braunrot): sehr wenig.
4. Fraktion (Toluol, orangerot): Umkristallisieren aus 10 ml *n*-Pentan/Methylenchlorid (5:2) bei -35°C ergab 16 mg (3%) **11e**²¹⁾.

Cluster-Expansionen

12a und 13a: Zu einer aus 230 mg (0.50 mmol) **3** und KH in THF (s. o.) gewonnenen Lösung von **3a** wurden unter Lichtausschluß und Rühren rasch 360 mg (1.00 mmol)

Ph_3PCuCl und nach 5 min Rühren 190 mg (1.00 mmol) AgBF_4 gegeben. Es wurde noch 1 h gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand, in Hexan aufgeschlämmt, auf eine $2.5 \times 60\text{-cm}$ -Kieselgelsäule gebracht und chromatographiert.

1. Fraktion (Hexan, gelb): **3** (wenig).

2. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, hellbraun): Kristallisation aus *n*-Pentan/Benzol (3:1) bei -35°C ergab 35 mg (9%) **12a**.

3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, dunkelbraun): Kristallisation aus *n*-Pentan/Benzol (1:1) bei -35°C ergab 98 mg (18%) **13a**.

12b und **13b**: Wie oben aus 230 mg (0.50 mmol) **3** und 180 mg (1.00 mmol) Me_3PCuCl . Ausbeuten 24 mg (8%) **12b** und 73 mg (20%) **13b**.

14a und **15a**: Zu einer aus 230 mg (0.50 mmol) **3** mit KH in THF (s. o.) gewonnenen Lösung von **3a** wurden unter Lichtausschluß und Rühren 500 mg (1.00 mmol) Ph_3PAGl und kurz danach 270 mg (1.00 mmol) AgClO_4 gegeben. Nach 30 min Rühren wurde wie bei **12a/13a** chromatographiert:

1. Fraktion (Hexan, gelb): **3** (wenig).

2. Fraktion (Hexan, Benzol 3:1, braun): nach Umkristallisieren aus *n*-Pentan/Benzol (3:1) bei -35°C verblieben 58 mg (11%) **14a**.

Tab. 4. Benennung der neuen Komplexe

2b	Bis(triphenylphosphaniminium)-hexacarbonyl- μ_3 -sulfido- <i>cyclo</i> -(tricarboxylcobalt)diferrat(2 <i>Co</i> - <i>Fe</i> , <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
3b	Bis(triphenylphosphaniminium)-nonacarbonyl- μ -hydrido- μ_3 -sulfido- <i>cyclo</i> -triferrat(3 <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
5	Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- <i>cyclo</i> -(hexacarbonyl- μ -hydrido-dieisen)- μ_3 -sulfido-molybdän(<i>Fe</i> - <i>Fe</i> , 2 <i>Fe</i> - <i>Mo</i>)
6	Hexacarbonyl- <i>cyclo</i> -[(η -cyclopentadienyl)nickel]- μ -hydrido- μ_3 -sulfido-dieisen(<i>Fe</i> - <i>Fe</i> , 2 <i>Fe</i> - <i>Ni</i>)
9	Dicarbonyl- <i>cyclo</i> -(hexacarbonyl- μ -hydrido-dieisen)nitrosyl- μ_3 -sulfido-dieisen(3 <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
10	Nonacarbonyl- μ -(dimethylstannyl)- μ_3 -sulfido- <i>cyclo</i> -triseisen(3 <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
11c	Nonacarbonyl- μ_3 -(methylarsiniden)- μ_3 -sulfido-triseisen(2 <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
12a	Nonacarbonyl- μ -hydrido- μ_3 -sulfido-[(triphenylphosphan)kupfer]-triseisen(2 <i>Cu</i> - <i>Fe</i> , 3 <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
12b	Nonacarbonyl- μ -hydrido- μ_3 -sulfido-[(trimethylphosphan)kupfer]triseisen(2 <i>Cu</i> - <i>Fe</i> , 3 <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
13b	Nonacarbonyl- μ_3 -sulfido-bis[(trimethylphosphan)kupfer]triseisen(<i>Cu</i> - <i>Cu</i> , 5 <i>Cu</i> - <i>Fe</i> , 3 <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
14a	[Bis(triphenylphosphan)silber]nonacarbonyl- μ -hydrido- μ_3 -sulfido-triseisen(2 <i>Ag</i> - <i>Fe</i> , 3 <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
15a	Bis[bis(triphenylphosphan)silber]nonacarbonyl- μ_3 -sulfido-triseisen(<i>Ag</i> - <i>Ag</i> , 5 <i>Ag</i> - <i>Fe</i> , 3 <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
16	Nonacarbonyl- μ_3 -sulfido-bis[(triphenylphosphan)gold]- <i>cyclo</i> -triseisen(<i>Au</i> - <i>Au</i> , 5 <i>Au</i> - <i>Fe</i> , 3 <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
17	Hexacarbonyl- μ_3 -sulfido- <i>cyclo</i> -(tricarboxylcobalt)- μ -[(triphenylphosphan)gold]-dieisen(2 <i>Au</i> - <i>Fe</i> , 2 <i>Co</i> - <i>Fe</i> , <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)
18	Hexacarbonyl- <i>cyclo</i> -[(η -cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -sulfido- μ -[(triphenylphosphan)gold]-dieisen(2 <i>Au</i> - <i>Fe</i> , 2 <i>Ni</i> - <i>Fe</i> , <i>Fe</i> - <i>Fe</i>)

3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, dunkelbraun): nach Umkristallisieren aus *n*-Pentan/Benzol (1:1) bei -35°C verblieben 99 mg (12%) **15a**.

14b und **15b**: Wie oben aus 230 mg (0.50 mmol) **3** und 310 mg (1.00 mmol) Me_3PAuI . Ausbeuten 38 mg (11%) **14b** und 53 mg (11%) **15b**.

Tab. 5. Charakterisierung der neuen Komplexe

Nr.	Farbe	Schmp. ($^{\circ}\text{C}$)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	X	
2b	violett	128 (Zers.)	$\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{CoFe}_2\text{NO}_9\text{P}_2\text{S}$ (993.4)	Ber. 54.41 Gef. 54.55	3.04 3.10	N 1.41 N 1.41	
3b	schwarz	124 (Zers.)	$\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{Fe}_3\text{NO}_9\text{P}_2\text{S}$ (991.3)	Ber. 54.52 Gef. 54.63	3.13 3.23	N 1.41 N 1.45	
5	schwarz	130	$\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Fe}_2\text{MoO}_8\text{S}$ (529.9)	Ber. 29.45 Gef. 29.73	1.13 0.76	Fe 21.08 Fe 20.35	
6	dunkelbraun	98	$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Fe}_2\text{NiO}_6\text{S}$ (435.6)	Ber. 30.24 Gef. 30.40	1.15 1.19	Fe 25.58 Fe 25.14	
9	schwarz	78	$\text{C}_8\text{HFe}_3\text{NO}_9\text{S}$ (454.7)	Ber. 21.12 Gef. 21.54	0.22 0.13	N 3.08 N 3.47	
10	schwarzviolett	118 (Zers.)	$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{Fe}_3\text{O}_9\text{SSn}$ (600.5)	Ber. 22.00 Gef. 22.59	1.00 1.00	Fe 27.92 Fe 27.81	
11c	schwarz	137 (Zers.)	$\text{C}_{10}\text{H}_3\text{AsFe}_3\text{O}_9\text{S}$ (541.7)	Ber. 22.17 Gef. 22.26	0.55 0.37	S 5.91 S 5.88	
12a	braun	80	$\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{CuFe}_3\text{O}_9\text{PS}$ (778.5)	Ber. Cu 8.16 Gef. Cu 8.00	P 3.98 P 2.70	S 4.12 S 4.57	
12b	braun	108	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CuFe}_3\text{O}_9\text{PS}$ (592.3)	Ber. 24.34 Gef. 24.43	1.70 1.73	Fe 28.29 Fe 27.76	
13b	dunkelbraun	183	$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2\text{S}$ (730.9)	Ber. Fe 22.92 Gef. Fe 23.31	P 8.48 P 8.45	S 4.39 S 5.11	
14a	dunkelbraun	108	$\text{C}_{45}\text{H}_{31}\text{AgFe}_3\text{O}_9\text{P}_2\text{S}$ (1085.2)	Ber. 49.81 Gef. 46.63	2.88 2.97	Fe 15.44 Fe 14.34	
15a	schwarzbraun	191	$\text{C}_{81}\text{H}_{60}\text{Ag}_2\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_4\text{S}$ (1716.6)	Ber. 56.68 Gef. 56.12	3.52 3.61	Fe 9.76 Fe 10.04	
16	schwarz	150	$\text{C}_{45}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{Fe}_3\text{O}_9\text{P}_2\text{S}$ (1370.2)	Ber. 39.43 Gef. 39.62	2.19 1.64	Fe 12.58 Fe 12.36	
17	schwarz	200 (Zers.)	$\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{AuCoFe}_2\text{O}_9\text{PS}$ (914.0)	Ber. 35.48 Gef. 35.73	1.65 1.37	Fe 12.22 Fe 11.96	
18	braunschwarz	245	$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{AuFe}_2\text{NiO}_6\text{PS}$ (894.9)	Ber. 38.91 Gef. 39.25	2.23 1.96	Fe 12.48 Fe 12.81	

16: Zu einer aus 115 mg (0.25 mmol) **3** mit KH in THF gewonnenen Lösung von **3a** wurden 247 mg (0.50 mmol) Ph_3PAuCl gegeben. Nach 30 min Rühren wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, mit 50 ml Hexan extrahiert, auf 20 ml eingengt und bei -35°C kristallisiert, wobei 160 mg (47%) **16** anfielen.

17: Zu einer aus 228 mg (0.50 mmol) **2** mit KH in THF gewonnenen Lösung von **2a** wurden 247 mg (0.50 mmol) Ph_3PAuCl gegeben. Dann wurde 45 min gerührt, i. Vak. zur

Tab. 6. Atomparameter von 8

Atom	X	Y	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Co1	0.1101(1)	0.2211(1)	0.4342(1)	4.37(8)	4.72(8)	2.96(7)	1.65(6)	1.27(6)	1.41(3)
Fe1	0.2569(1)	0.2964(1)	0.2959(1)	2.93(7)	3.99(8)	3.25(7)	0.64(6)	0.62(6)	1.47(6)
Fe2	0.1546(1)	0.0779(1)	0.2277(1)	4.88(8)	3.77(8)	3.03(7)	2.12(7)	0.87(6)	1.28(6)
S1	0.0784(2)	0.1937(2)	0.1929(2)	3.4(1)	3.6(1)	2.9(1)	1.2(1)	0.4(1)	1.4(1)
Co2	0.5973(1)	0.2288(1)	-0.1741(1)	4.1(1)	4.5(1)	3.3(1)	1.63(7)	0.66(7)	1.37(7)
Fe3	0.8056(1)	0.3445(1)	-0.0329(1)	3.4(1)	3.6(1)	4.1(1)	0.95(7)	1.08(7)	1.84(7)
Fe4	0.6634(1)	0.2637(1)	0.1090(2)	3.9(1)	4.3(1)	2.9(1)	1.72(7)	1.09(7)	1.47(7)
S2	0.7100(2)	0.1639(2)	-0.0794(2)	4.4(2)	3.1(1)	4.1(2)	1.7(1)	1.3(1)	1.2(1)
C11	0.382(1)	0.326(1)	0.429(1)	4.1(6)	5.5(7)	5.4(7)	1.3(5)	0.6(5)	2.3(5)
O11	0.464(1)	0.347(1)	0.514(1)	5.4(5)	11.5(8)	8.4(7)	2.0(5)	2.4(5)	2.7(5)
C12	0.265(1)	0.441(1)	0.346(1)	3.8(5)	3.9(5)	5.3(6)	0.6(4)	1.0(5)	1.6(5)
O12	0.271(1)	0.532(1)	0.377(1)	7.5(6)	4.8(5)	9.6(7)	2.0(4)	2.4(5)	2.7(5)
C13	0.315(1)	0.290(1)	0.134(1)	4.2(6)	3.9(5)	4.4(6)	0.7(4)	1.1(5)	1.2(5)
O13	0.352(1)	0.285(1)	0.031(1)	10.0(7)	8.4(7)	7.1(6)	3.5(6)	4.9(6)	3.5(5)
C21	0.211(1)	0.230(1)	0.589(1)	4.3(6)	5.6(6)	3.4(5)	1.3(5)	0.4(5)	1.7(5)
O21	0.2715(8)	0.232(1)	0.689(1)	7.8(6)	10.1(7)	4.6(5)	3.7(5)	0.2(4)	2.7(5)
C22	0.0966(9)	0.356(1)	0.518(1)	4.9(6)	4.9(6)	4.1(6)	1.9(5)	2.5(5)	1.7(5)
O22	0.089(1)	0.442(1)	0.573(1)	8.2(6)	5.4(5)	7.6(6)	2.9(5)	3.5(5)	1.3(4)
C23	-0.021(1)	0.124(1)	0.443(1)	4.3(6)	5.7(6)	3.1(5)	0.9(5)	1.0(4)	2.0(5)
O23	-0.104(1)	0.062(1)	0.448(1)	6.4(6)	8.5(6)	7.3(6)	0.0(5)	1.7(5)	3.9(5)
C31	0.184(1)	0.032(1)	0.045(1)	4.5(6)	4.0(5)	4.4(6)	1.8(5)	1.1(5)	1.8(5)
O31	0.197(1)	0.003(1)	0.074(1)	6.5(5)	6.8(5)	4.3(5)	2.0(4)	1.4(4)	1.0(4)
C32	0.271(1)	0.075(1)	0.348(1)	5.7(7)	4.8(6)	3.2(5)	2.5(5)	0.2(5)	0.6(5)
O32	0.341(1)	0.066(1)	0.421(1)	8.1(7)	8.7(8)	6.1(6)	5.0(6)	0.0(5)	2.4(6)
N1	0.043(1)	-0.050(1)	0.208(1)	9.3(8)	5.5(6)	3.6(5)	2.2(6)	1.0(5)	1.6(4)
O33	-0.027(1)	-0.132(1)	0.197(1)	10.0(7)	6.0(6)	7.1(6)	-1.2(5)	1.9(5)	3.3(5)
C41	0.651(1)	0.398(1)	0.192(1)	5.2(6)	5.3(7)	3.5(5)	2.0(5)	0.9(5)	1.6(5)
O41	0.641(1)	0.481(1)	0.247(1)	10.3(8)	5.9(6)	6.2(6)	4.1(6)	1.1(6)	0.3(5)
C42	0.763(1)	0.272(1)	0.267(1)	5.1(7)	7.0(8)	4.4(7)	2.1(6)	1.5(6)	3.0(6)
O42	0.825(1)	0.273(1)	0.362(1)	6.8(6)	13.2(10)	7.4(7)	4.0(7)	1.2(6)	6.2(7)
N2	0.539(1)	0.167(1)	0.126(1)	4.0(6)	4.5(6)	3.6(6)	0.3(5)	0.6(5)	1.9(5)
O43	0.462(1)	0.108(1)	0.146(1)	6.2(6)	7.8(7)	9.3(8)	-0.1(5)	2.2(5)	4.5(6)
C51	0.564(1)	0.352(1)	-0.142(1)	5.7(6)	7.4(7)	5.1(6)	1.8(5)	0.4(5)	2.3(5)
O51	0.541(1)	0.431(1)	-0.124(1)	10.2(7)	6.7(6)	8.0(6)	5.7(5)	1.1(5)	2.4(5)
C52	0.461(1)	0.113(1)	-0.215(1)	4.2(6)	5.5(6)	2.8(5)	0.9(5)	1.0(4)	1.1(5)
O52	0.378(1)	0.041(1)	-0.242(1)	5.8(6)	8.7(7)	7.6(6)	-0.5(5)	1.0(5)	2.2(5)
C53	0.613(1)	0.201(1)	-0.367(1)	4.2(6)	5.5(7)	4.5(6)	1.2(5)	1.0(5)	1.7(5)
O53	0.621(1)	0.179(1)	-0.489(1)	8.8(7)	10.8(8)	4.5(5)	2.6(6)	2.6(5)	2.3(5)
C61	0.866(1)	0.329(1)	-0.190(1)	5.3(7)	6.0(7)	5.6(7)	1.0(6)	2.1(6)	2.9(6)
O61	0.905(1)	0.315(1)	-0.292(1)	9.4(7)	10.8(8)	7.7(7)	2.6(6)	5.2(6)	3.7(6)
C62	0.928(1)	0.381(1)	0.108(1)	4.3(6)	4.1(6)	5.9(7)	1.4(5)	1.7(5)	2.7(5)
O62	1.008(1)	0.408(1)	0.199(1)	5.5(5)	7.6(6)	8.3(6)	2.7(5)	0.9(5)	3.3(5)
C63	0.809(1)	0.487(1)	0.010(1)	3.4(5)	6.5(7)	6.0(7)	1.9(5)	2.1(5)	3.9(6)
O63	0.814(1)	0.579(1)	0.041(1)	9.6(7)	6.3(6)	12.9(9)	4.0(6)	3.5(7)	4.8(6)

Trockne eingengt, mit 50 ml Hexan extrahiert, filtriert, auf 20 ml eingengt und bei -35°C kristallisiert, wobei 390 mg (43%) **17** anfielen.

Tab. 7. Atomparameter von **16**

ATOM	X	Y	Z	UEQ	ATOM	X	Y	Z	UEQ	
AU1	0.4073(1)	0.7766(1)	0.0423(1)	0.0377(7)	H56	0.449(1)	0.8729(9)	-0.330(1)	0.09(2)	0.09(2)
AU2	0.6261(1)	0.7661(1)	0.2288(1)	0.0359(6)	C62	0.577(1)	0.6512(8)	-0.251(1)	0.07(2)	0.05(2)
FE1	0.4402(2)	0.8603(2)	0.2755(3)	0.031(2)	C63	0.679(1)	0.6261(8)	-0.268(1)	0.05(2)	0.08(2)
FE2	0.2958(2)	0.7854(2)	0.2063(3)	0.036(2)	C64	0.736(1)	0.6803(8)	-0.227(1)	0.04(2)	0.07(2)
FE3	0.5084(2)	0.6776(2)	0.2630(3)	0.033(2)	C65	0.695(1)	0.7594(8)	-0.171(1)	0.05(2)	0.07(2)
S	0.4268(4)	0.7694(3)	0.3919(5)	0.036(4)	C66	0.593(1)	0.7845(8)	-0.155(1)	0.05(2)	0.06(2)
C11	0.463(2)	0.914(2)	0.166(2)	0.04(2)	C61	0.534(1)	0.7303(8)	-0.195(1)	0.06(1)	0.04(1)
C12	0.530(2)	0.888(1)	0.419(3)	0.05(2)	H62	0.531(1)	0.6092(8)	-0.283(1)	0.09(2)	0.09(2)
C13	0.319(2)	0.949(2)	0.275(2)	0.05(2)	H63	0.712(1)	0.5649(8)	-0.311(1)	0.09(2)	0.09(2)
C21	0.206(2)	0.841(2)	0.058(3)	0.06(2)	H64	0.816(1)	0.6609(8)	-0.240(1)	0.09(2)	0.09(2)
C22	0.194(2)	0.832(2)	0.289(2)	0.05(2)	H65	0.740(1)	0.8014(8)	-0.140(1)	0.09(2)	0.09(2)
C23	0.261(2)	0.691(2)	0.152(3)	0.08(2)	H66	0.560(1)	0.8457(8)	-0.112(1)	0.09(2)	0.09(2)
C31	0.481(2)	0.592(2)	0.309(2)	0.05(2)	P2	0.8056(4)	0.7345(3)	0.2530(5)	0.029(3)	0.027(4)
C32	0.540(2)	0.619(2)	0.118(2)	0.05(2)	C72	0.830(1)	0.5860(9)	0.105(1)	0.06(2)	0.06(2)
C33	0.640(2)	0.644(1)	0.375(2)	0.04(1)	C73	0.874(1)	0.4987(9)	0.081(1)	0.10(2)	0.08(2)
O11	0.473(2)	0.957(1)	0.097(2)	0.09(2)	C74	0.960(1)	0.4455(9)	0.178(1)	0.08(2)	0.08(2)
O12	0.582(1)	0.907(1)	0.517(2)	0.07(1)	C75	1.001(1)	0.4796(9)	0.299(1)	0.07(2)	0.08(2)
O13	0.244(1)	1.008(1)	0.271(2)	0.06(1)	C76	0.956(1)	0.5668(9)	0.324(1)	0.07(2)	0.06(2)
O21	0.138(2)	0.884(1)	-0.026(2)	0.09(2)	C71	0.871(1)	0.6200(9)	0.227(1)	0.03(1)	0.04(2)
O22	0.129(2)	0.657(1)	0.337(2)	0.09(2)	H72	0.764(1)	0.6271(9)	0.030(1)	0.09(2)	0.09(2)
O23	0.227(2)	0.635(1)	0.116(3)	0.14(2)	H73	0.843(1)	0.4724(9)	-0.013(1)	0.09(2)	0.09(2)
O31	0.467(2)	0.539(1)	0.345(2)	0.09(2)	H74	0.995(1)	0.3780(9)	0.159(1)	0.09(2)	0.09(2)
O32	0.567(2)	0.573(1)	0.041(2)	0.07(1)	H75	1.067(1)	0.4384(9)	0.374(1)	0.09(2)	0.09(2)
O33	0.726(2)	0.617(1)	0.449(2)	0.07(1)	H76	0.988(1)	0.5931(9)	0.418(1)	0.09(2)	0.09(2)
P1	0.4013(4)	0.7663(3)	-0.1737(5)	0.024(4)	C82	0.932(1)	0.7440(7)	0.105(1)	0.04(1)	0.04(2)
C42	0.308(1)	0.6415(9)	-0.211(1)	0.05(2)	C83	0.961(1)	0.7878(7)	0.032(1)	0.05(2)	0.06(2)
C43	0.257(1)	0.5872(9)	-0.287(1)	0.06(2)	C84	0.900(1)	0.8737(7)	0.002(1)	0.06(2)	0.06(2)
C44	0.237(1)	0.5835(9)	-0.422(1)	0.07(2)	C85	0.810(1)	0.9158(7)	0.044(1)	0.08(2)	0.06(2)
C45	0.268(1)	0.6340(9)	-0.481(1)	0.05(2)	C86	0.781(1)	0.8720(7)	0.117(1)	0.07(2)	0.05(2)
C46	0.319(1)	0.6883(9)	-0.405(1)	0.05(2)	C81	0.842(1)	0.7861(7)	0.147(1)	0.03(1)	0.04(2)
C41	0.339(1)	0.6921(9)	-0.270(1)	0.03(1)	H82	0.979(1)	0.6775(7)	0.128(1)	0.09(2)	0.09(2)
H42	0.323(1)	0.6444(9)	-0.107(1)	0.09(2)	H83	1.031(1)	0.7552(7)	-0.001(1)	0.09(2)	0.09(2)
H43	0.233(1)	0.5481(9)	-0.242(1)	0.09(2)	H84	0.923(1)	0.9077(7)	-0.055(1)	0.09(2)	0.09(2)
H44	0.197(1)	0.5414(9)	-0.481(1)	0.09(2)	H85	0.763(1)	0.9823(7)	0.020(1)	0.09(2)	0.09(2)
H45	0.252(1)	0.6311(9)	-0.586(1)	0.09(2)	H86	0.711(1)	0.9046(7)	0.150(1)	0.09(2)	0.09(2)
H46	0.343(1)	0.7274(9)	-0.451(1)	0.09(2)	C92	0.981(1)	0.7651(9)	0.445(1)	0.03(1)	0.05(2)
C52	0.214(1)	0.9010(9)	-0.275(1)	0.05(2)	C93	1.034(1)	0.7854(9)	0.571(1)	0.03(1)	0.06(2)
C53	0.146(1)	0.9730(9)	-0.352(1)	0.07(2)	C94	0.987(1)	0.7981(9)	0.671(1)	0.06(2)	0.05(2)
C54	0.187(1)	1.0090(9)	-0.421(1)	0.07(2)	C95	0.887(1)	0.7904(9)	0.643(1)	0.06(2)	0.06(2)
C55	0.296(1)	0.9729(9)	-0.414(1)	0.06(2)	C96	0.833(1)	0.7701(9)	0.517(1)	0.04(1)	0.04(2)
C56	0.364(1)	0.9008(9)	-0.337(1)	0.06(2)	C91	0.880(1)	0.7574(9)	0.418(1)	0.03(1)	0.04(1)
C51	0.323(1)	0.8649(9)	-0.267(1)	0.04(1)	H92	1.014(1)	0.7851(9)	0.376(1)	0.09(2)	0.09(2)
H52	0.182(1)	0.8732(9)	-0.222(1)	0.09(2)	H93	1.105(1)	0.7908(9)	0.590(1)	0.09(2)	0.09(2)
H53	0.062(1)	1.0009(9)	-0.358(1)	0.09(2)	H94	1.025(1)	0.8124(9)	0.759(1)	0.09(2)	0.09(2)
H54	0.134(1)	1.0647(9)	-0.481(1)	0.09(2)	H95	0.854(1)	0.7994(9)	0.713(1)	0.09(2)	0.09(2)
H55	0.328(1)	1.0007(9)	-0.467(1)	0.09(2)	H96	0.763(1)	0.7647(9)	0.498(1)	0.09(2)	0.09(2)

18: 218 mg (0.50 mmol) **6** und 20 mg (0.50 mmol) KH in 20 ml THF wurden 1 h gerührt. Zu der Lösung wurden 247 mg (0.50 mmol) Ph_3PAuCl gegeben, und es wurde weitere 30 min gerührt. Nach Filtrieren und Einengen i. Vak. verblieb ein braunschwarzes Öl, das aus Hexan nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Aufnahmen in 10 ml Ethanol und langsames Versetzen mit 5 ml Wasser führten nach einem Tag zur Abscheidung von 60 mg (7%) festem **18**.

Kristallstrukturanalysen^{*)}

8: Ein Kristall der Größe $0.1 \times 0.2 \times 0.4$ mm wurde aus *n*-Pentan erhalten. Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 4$, $a = 1302.5(3)$, $b = 1324.5(2)$, $c = 948.6(1)$ pm, $\alpha = 108.01(2)$, $\beta = 97.33(2)$, $\gamma = 109.75(2)$ Grad, $V = 1.415 \text{ nm}^3$, $d_{\text{ber.}} = 2.14$, $d_{\text{gef.}} = 2.17 \text{ g cm}^{-3}$). 4279 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. $R = 0.048$ (ohne Absorptionskorrektur, mit Einheitswichtung). Restelektronendichten zwischen $+1.0$ und $-0.9 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$. Atomparameter siehe Tab. 6.

16: Ein Kristall der Größe $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ mm wurde aus *n*-Hexan erhalten. Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$, $a = 1406.5(2)$, $b = 1691.7(3)$, $c = 1086.4(2)$ pm, $\alpha = 97.57(1)$, $\beta = 109.53(1)$, $\gamma = 67.64(1)$ Grad, $V = 2.253 \text{ nm}^3$, $d_{\text{ber.}} = 2.02$, $d_{\text{gef.}} = 2.00 \text{ g cm}^{-3}$). 3588 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$. Absorptionskorrektur ($\mu = 73.0 \text{ cm}^{-1}$). $R = 0.050$ (Einheitswichtung). Restelektronendichten zwischen $+2.3$ und $-3.5 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$ in der Nähe der Goldatome. Atomparameter siehe Tab. 7.

Die Datensätze wurden auf einem Nonius-CAD 4-Diffraktometer erhalten. Beide Strukturen wurden mit Direktmethoden gelöst.

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50299 (**16**)⁶⁾ und CSD 51292 (**8**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

¹⁾ S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor und B. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1**, 373 (1964).

²⁾ H. Vahrenkamp, *Inorg. Synth.*, im Druck.

³⁾ H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 169 (1983).

⁴⁾ H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.*, im Druck.

⁵⁾ L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **213**, 271 (1981).

⁶⁾ E. Roland, K. Fischer und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **95**, 324 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 326 (1983); *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 419.

⁷⁾ A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **234**, 337 (1982); K. Knoll, G. Huttner, M. Wasiucionek und L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **96**, 708 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 739 (1984).

⁸⁾ G. Huttner, Privatmitteilung; A. Winter, Dissertation, Univ. Konstanz 1982.

⁹⁾ L. Markó, J. Takacz, S. Papp und B. Markó, *Inorg. Chim. Acta* **45**, L 189 (1980).

¹⁰⁾ J. C. Bricker, C. C. Nagel und S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1444 (1982).

¹¹⁾ R. A. Epstein, H. W. Withers und G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **18**, 942 (1979).

¹²⁾ K. Fischer, M. Müller und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **96**, 138 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 140 (1984).

¹³⁾ P. Braunstein, E. Sappa, A. Tiripicchio und M. Tiripicchio-Camellini, *Inorg. Chim. Acta* **45**, L 191 (1980).

¹⁴⁾ B. F. G. Johnson, J. Lewis und C. Zuccaro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 99.

¹⁵⁾ P. M. Treichel, E. Pitcher, R. B. King und F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2593 (1961).

¹⁶⁾ K. Fischer und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

¹⁷⁾ C. H. Wei und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **6**, 1229 (1967).

¹⁸⁾ ^{18a)} D. L. Stevenson, C. H. Wei und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6027 (1971). — ^{18b)} F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 474 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 444 (1978).

¹⁹⁾ G. Longoni, Privatmitteilung.

²⁰⁾ S. Seyferth und H. P. Withers, *Organometallics* **1**, 1294 (1982).

- ²¹⁾ L. Markó, B. Markó-Monostory, T. Madach und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **92**, 225 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 226 (1980).
- ²²⁾ W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 91 (1958).
- ²³⁾ P. Braunstein und J. Rosé, *Gold Bull.*, im Druck, vgl. J. Rosé, Dissertation, Université Louis Pasteur, Straßburg 1985.
- ²⁴⁾ I. D. Salter und F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **260**, C 71 (1984).
- ²⁵⁾ M. Schwarz und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- ²⁶⁾ M. J. Freeman, M. Green, A. G. Orpen und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1332.
- ²⁷⁾ L. J. Farrugia, M. J. Freeman, M. Green, A. G. Orpen, F. G. A. Stone und I. D. Salter, *J. Organomet. Chem.* **249**, 273 (1983).
- ²⁸⁾ B. F. G. Johnson, D. A. Kaner, J. Lewis und M. J. Rosales, *J. Organomet. Chem.* **238**, C 73 (1982).
- ²⁹⁾ M. I. Bruce und B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **250**, 627 (1983).
- ³⁰⁾ R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).

[79/85]