

## Mehrfacher Metallaustausch bei $\mu_3$ -Methylidin-Tricobalt-Clustern

Roland Blumhofer, Klaus Fischer und Heinrich Vahrenkamp\*

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

Eingegangen am 13. Mai 1985

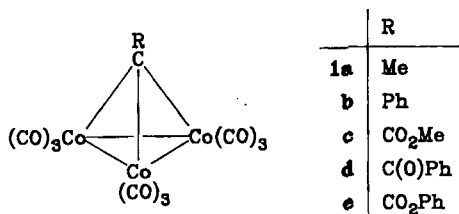
Auf die Komplexe  $\text{RCCo}_3(\text{CO})_9$  (**1**, R = Me, Ph,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ ,  $\text{CO}_2\text{Ph}$ ) wurden die bekannten Metallaustausch-Reagenzien  $[\text{CpNiCO}]_2$ ,  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  (M = Mo, W) und  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsMe}_2$  (M = Mo, W) sowie das neue Metallaustausch-Reagens  $\text{NaMCP}(\text{CO})_3$  (M = Mo, W) angewendet. In schrittweiser Reaktion konnte über die zumeist bekannten  $\text{Co}_2\text{M}$ -Cluster (M = Ni, Mo, W) eine Reihe neuer Cluster der Typen  $\text{RCCoNi}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3$  (**5**) und  $\text{RCCoM}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7$  (**6**, **7**, M = Mo, W) erhalten werden. In einigen Fällen wurde in mäßigen Ausbeuten dreifacher Metallaustausch unter Bildung der Cluster  $\text{RCNi}_3\text{Cp}_3$  (**12**, R =  $\text{CO}_2\text{Me}$ ) und  $\text{RCMo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6$  (**13**, R = Me, Ph,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ) erzielt. Die häufigste Nebenreaktion war eine Cyclopentadienyl-Übertragung, wobei auch der neue Vierkernclustertyp  $\text{RCCo}_3\text{MoCp}_2(\text{CO})_7$  (**11**) entstand, der durch Kristallstrukturanalyse abgesichert wurde. Strukturanalysen je eines Clusters mit  $\text{Co}_2\text{Ni}$ -,  $\text{CoNi}_2$ -,  $\text{Ni}_3$ - und  $\text{CoMo}_2$ -Gerüst vervollständigten die Struktursystematik dieser Verbindungen.

### Multiple Metal Exchange for $\mu_3$ -Methylidyne Tricobalt Clusters

The complexes  $\text{RCCo}_3(\text{CO})_9$  (**1**, R = Me, Ph,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ ,  $\text{CO}_2\text{Ph}$ ) were treated with the known metal exchange reagents  $[\text{CpNiCO}]_2$ ,  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  (M = Mo, W), and  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsMe}_2$  (M = Mo, W) as well as with the new metal exchange reagent  $\text{NaMCP}(\text{CO})_3$  (M = Mo, W). In stepwise reactions, via the mostly known  $\text{Co}_2\text{M}$  clusters (M = Ni, Mo, W), several new clusters of the types  $\text{RCCoNi}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_3$  (**5**) and  $\text{RCCoM}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7$  (**6**, **7**, M = Mo, W) could be obtained. In some cases in moderate yields triple metal exchange with formation of the clusters  $\text{RCNi}_3\text{Cp}_3$  (**12**, R =  $\text{CO}_2\text{Me}$ ) and  $\text{RCMo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6$  (**13**, R = Me, Ph,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ) was achieved. The commonest side reaction was cyclopentadienyl transfer, by which also the new tetranuclear cluster type  $\text{RCCo}_3\text{MoCp}_2(\text{CO})_7$  (**11**) was formed which was confirmed by a crystal structure analysis. Structure determinations of one cluster each with  $\text{Co}_2\text{Ni}$ ,  $\text{CoNi}_2$ ,  $\text{Ni}_3$ , and  $\text{CoMo}_2$  framework completed the structural systematics of these compounds.

Reiz und Bedeutung der Heterometallcluster<sup>1)</sup> haben zu zahlreichen neuen Darstellungswegen für diese Verbindungen geführt. Systematisch lassen sich diese auf Clusterauf- bzw. -abbau (d.h. Veränderung der Zahl der Metallatome) oder auf Metallaustausch (unter Erhalt der Zahl der Metallatome) zurückführen<sup>2)</sup>. Wir haben die Methoden des Austauschs von Tricarbonylcobalt-Einheiten durch andere Organometall-Einheiten an den leicht zugänglichen  $\mu_3$ -Methylidin-Tricobalt-Clustern **1**<sup>3)</sup> erarbeitet und dann auf diverse andere Cluster übertragen<sup>4)</sup>. Es ergab

sich dabei, daß der Austausch einer Tricarbonylcobalt-Einheit in der Regel unproblematisch ist. Um zu erproben, inwieweit mehrere solcher Einheiten austauschbar sind und ob auch alle drei  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppen eines  $\text{ECo}_3$ -Clusters ersetzbar sind, wendeten wir jetzt die besten Metallaustausch-Reagenzien auf die Cluster **1a–e** mit recht verschiedenen apikalen Substituenten R an. Ziel dieser Untersuchungen war es auch, die besten Bedingungen für die Synthese chiraler Cluster mit drei oder vier verschiedenen Metallatomen aufzufinden, die danach auf ihre optischen und chemischen Eigenschaften untersucht werden sollten.



### Reaktionssystematik, Produkte

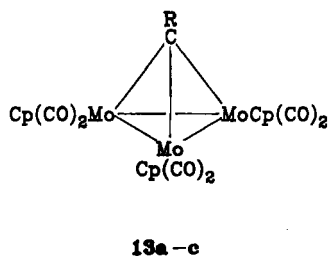
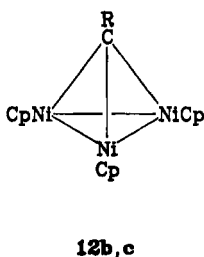
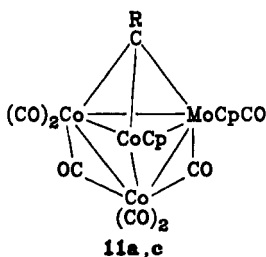
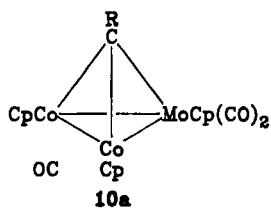
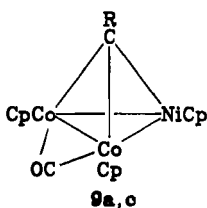
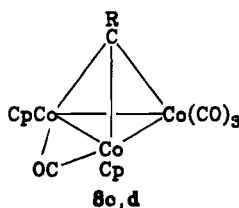
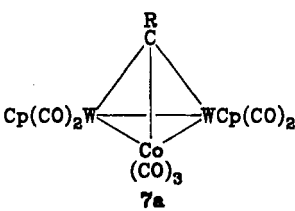
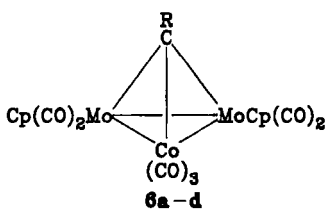
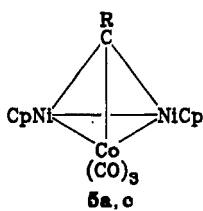
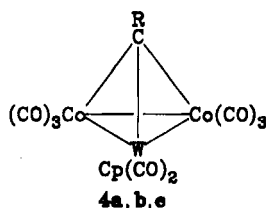
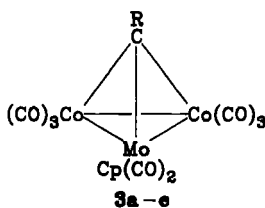
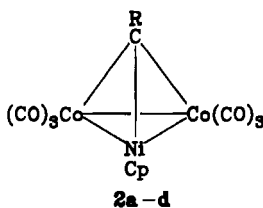
Es ist anzunehmen, daß der mehrfache Metallaustausch stets stufenweise verläuft. Es war aber nicht immer vorteilhaft, die Reaktionen stufenweise, d.h. mit Isolierung der Zwischenstufen, zu führen. Im Folgenden wird die Beschreibung der Ergebnisse nach den Ausgangskomplexen ( $\text{Co}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{M}$ ,  $\text{CoM}_2$ ) gegliedert. Da dabei auf verschiedenen Wegen gleiche Metallaustausch- und Nebenprodukte anfielen, erscheint es sinnvoll, hier vorweg alle erhaltenen und umgesetzten Cluster aufzuführen. Bei deren Benennung klassifiziert die Nummer das Metallatomgerüst, der Buchstabe den apikalen Substituenten, wie bei den Clustern **1** angegeben.

### Reaktionen der $\text{Co}_3$ -Cluster **1**

Die Umsetzungen der MeC- und PhC-verbrückten Cluster **1** mit den Metallaustausch-Reagenzien  $[\text{CpNiCO}]_2$ ,  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) und  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) unter Bildung der  $\text{Co}_2\text{M}$ -Cluster **2a, b, 3a, b** und **4a, b** haben wir schon beschrieben<sup>5,6</sup>. In einem Fall, nämlich der Bildung des  $\text{CoMo}_2$ -Clusters **6a**, war dabei auch schon Zweifachaustausch eingetreten. Diese Ergebnisse ließen sich jetzt erweitern, sowohl über die bereits beschrittenen Wege ausgehend von **1a** und **b**, als auch für die anderen apikalen Substituenten über **1c–e**.

Einfachaustausch mit  $[\text{CpNiCO}]_2$  gelang an **1c** und **d** unter Bildung von **2c** und **d**. Im Falle von **1d** waren die Hauptprodukte aber die Cluster **1b** und **2b**, deren Entstehung auf den Verlust einer CO-Einheit aus den apikalen Substituenten zurückgeht, und das erwartete **2d** konnte mangels Masse nur spektroskopisch identifiziert werden. Die Umsetzungen der Cluster **1** mit  $[\text{CpNiCO}]_2$  ließen sich nicht auf die Bildung der  $\text{Co}_2\text{Ni}$ -Cluster **2** limitieren. Bei **1c** trat in untergeordnetem Maße auch Zweifachaustausch zu **5c** ein. Und in beiden Fällen wirkte das Metallaustausch-Reagenz, wie schon früher beobachtet<sup>6</sup>, auch als Cyclopentadienyl-Übertragungsreagenz. Aus **1c** und **d** entstanden so die  $\text{Co}_3$ -Cluster **8c** und **d** sowie der  $\text{Co}_2\text{Ni}$ -Cluster **9c**.

Die ältesten Metallaustausch-Reagenzien  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsMe}_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) führten hier auch zu neuen Produkten. Einfach und eindeutig war dabei die Reaktion von **1e** mit  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{AsMe}_2$ , die nur zum  $\text{Co}_2\text{W}$ -Cluster **4e** führte. Komplizierter war der Verlauf der Umsetzungen von **1c** und **d** mit  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$ . Zwar fielen auch hierbei die  $\text{Co}_2\text{Mo}$ -Cluster **3c** und **d** als Hauptprodukte an. Daneben lagen aber auch schon die  $\text{CoMo}_2$ -Cluster **6c** und **d** sowie weitere polymetallische Spezies vor.



R-Schlüssel wie bei **1**

Als neues und bisher einfachstes Metallaustausch-Reagenz wurde im Verlauf dieser Untersuchungen der Verbindungstyp  $\text{NaMCP}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) aufgefunden. Zwar wurde schon berichtet, daß  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  oder  $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$  in Gegenwart des Elektronentransfer-Katalysators Benzophenonketyl Metallaustausch-

tausch bewirken<sup>7)</sup>, wir fanden nun aber, daß zumindest bei  $\text{NaMCP}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) der „Katalysator“ ohne Funktion ist. In glatter Reaktion entstanden aus **1b–e** die  $\text{Co}_2\text{Mo}$ -Cluster **3b–e** und aus **1a** der bekannte  $\text{Co}_2\text{W}$ -Cluster **4a**. Wie wir inzwischen von anderen Ausgangsclustern wissen<sup>8)</sup>, ist dies das beste Verfahren, um  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ )-Einheiten in Cobalt-Cluster einzubringen.

Mit den Reagenzien  $\text{NaMCP}(\text{CO})_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) ließ sich unschwer ausgehend von **1** auch zweifacher Metallaustausch vollziehen. Aus **1b** und **c** entstanden so die  $\text{CoMo}_2$ -Cluster **6b** und **c**, und aus **1a** wurde der  $\text{CoW}_2$ -Cluster **7a** erhalten. Versuche, unter drastischeren Reaktionsbedingungen auf diesem Wege zu  $\text{Mo}_3$ - bzw.  $\text{W}_3$ -Clustern zu kommen, blieben erfolglos.

### Reaktionen der $\text{Co}_2\text{Ni}$ - bzw. $\text{Co}_2\text{Mo}$ -Cluster **2** und **3**

Für diese Umsetzungen wurden die Cluster mit apikaler Methyl- bzw. Methoxycarbonyl-Gruppe **2a** und **c** bzw. **3a** und **c** ausgewählt. Bei den Reaktionen von **2** mit  $[\text{CpNiCO}]_2$  erwies sich die Cyclopentadienyl-Übertragung erneut als Problem, so daß in beiden Fällen in großer Menge die  $\text{Co}_2\text{Ni}$ -Komplexe **9a**<sup>6)</sup> bzw. **c** anfielen. Neben **9a** konnte aus **2a** nur in Spuren der gewünschte  $\text{CoNi}_2$ -Cluster **5a** erhalten werden, der deshalb nur spektroskopisch identifiziert werden konnte. Die Ausbeute an **5c** aus **2c** war aber deutlich besser als auf dem direkten Weg aus **1c**.

Zweifacher Molybdän-Einbau ließ sich ausgehend von **3a** und **c** mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  erzielen. Die dabei erreichten Ausbeuten an **6a** und **c** waren auch besser als diejenigen ausgehend von den Tricobalt-Clustern **1** (s. o. bzw. Lit.<sup>6)</sup>). In beiden Fällen trat hierbei eine neuartige Nebenreaktion ein, die erneut darauf aufmerksam macht, daß beim Metallaustausch mit Fragmentierungen gerechnet werden muß. In geringer Menge (die bei **11c** nur zur spektroskopischen Charakterisierung reichte) bildeten sich die  $\text{Co}_2\text{Mo}$ -Cluster **11a** und **c**, die den Methylidin-Liganden über einem  $\text{Co}_2\text{Mo}$ -Dreieck tragen.

Um die Bildung der Cluster **11** besser zu verstehen, wurde sowohl ein Versuch zur Cyclopentadienyl-Übertragung als auch einer zur Fragmentierung unternommen. Im ersteren Fall wurde **3a** mit Dicyclopentadien erhitzt, wobei **11a** in besserer Ausbeute und daneben der vollständig Cp-substituierte  $\text{Co}_2\text{Mo}$ -Cluster **10a** anfielen. In letzterem Fall wurde **3c** thermolysiert, wobei eine geringe Menge des  $\text{CoMo}_2$ -Clusters **6c** auftrat. Dies beweist die intermediäre Fragmentierung und liefert auch die wahrscheinlichste Erklärung für die Bildung von **6c** und **d** bei den Reaktionen, die zu **3c** und **d** führen sollten (s. o.).

### Reaktionen der $\text{CoNi}_2$ - bzw. $\text{CoMo}_2$ -Cluster **5** und **6**

Da ausgehend von den  $\text{Co}_3$ - und  $\text{Co}_2\text{M}$ -Clustern ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Mo}$ ) keine der Austauschreaktionen zum Ersatz aller drei Cobaltcarbonyl-Einheiten geführt hatte, wurden entsprechende Versuche ausgehend von **5c** bzw. **6a–c** durchgeführt. **5c** wurde gewählt, weil bei den vorhergehenden Versuchen aufgefallen war, daß der Methoxycarbonyl-Substituent den Nickel-Einbau erleichtert. Nach Umsetzung von **5c** und  $[\text{CpNiCO}]_2$  fiel schließlich in mäßiger Ausbeute der  $\text{Ni}_3$ -Cluster **12c**

an. **12c** ist nicht der erste Alkyldin-verbrückte  $\text{Ni}_3$ -Cluster; z. B. ist **12b**<sup>9)</sup> bekannt. Seine Bildung belegt aber die prinzipielle Möglichkeit, alle Cobaltcarbonyl-Einheiten eines reinen Cobalt-Clusters durch andere Organometall-Einheiten zu ersetzen.

Die verbesserte Zugänglichkeit der  $\text{CoMo}_2$ -Cluster (s. o.) ermöglichte es, diese für weitere Reaktionen einzusetzen. Dabei gelang auch für sie der Metallaustausch mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  unter drastischen Bedingungen und in geringen Ausbeuten. Aus **6a–c** wurden so die  $\text{Mo}_3$ -Cluster **13a–c** gewonnen, **13b** allerdings in nicht ganz analysenreiner Form. Zwei weitere, zu **13** analoge Cluster sind bekannt, die Verbindungen  $\text{RCM}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6$  mit  $\text{R} = p\text{-Tolyl}$  und  $\text{M} = \text{Mo}$  bzw.  $\text{W}$ <sup>10)</sup>, deren Synthese aber kaum weniger aufwendig ist.

Man muß konstatieren, daß die mühsame Darstellung der Cluster **12** und **13** deren weiterer Verwendung im Wege steht, so daß sie bisher hauptsächlich die extensive Ausnutzung der Metallaustauschreaktion demonstrieren. Die hier beschriebenen  $\text{Co}_2\text{M}$ - und  $\text{CoM}_2$ -Cluster sind jetzt aber so gut zugänglich, daß sie bequem für Reaktionen im Cluster-Gerüst wie in der Ligandensphäre verwendbar sind.

## Spektren und Konstitution

Die meisten der in dieser Arbeit vorgestellten Clustertypen sind durch Strukturanalysen belegt (s. u.). Bei den kritischen Fällen **11–13** wurden dazu Molmassebestimmungen vorgenommen, für **11a** und **12c** massenspektrometrisch, für **13c** kristallographisch über Dichte und Zellvolumen. Die einzelnen Verbindungen ordnen sich dann durch die Verwandtschaft ihrer IR-Spektren (Tab. 1) ein. Für **2–7**, **11** und **12** sind die strukturanalytisch gesicherten Bezugssubstanzen in dieser Arbeit behandelt, zu **8** und **9** sind Analoga beschrieben<sup>6)</sup>, die am nächsten mit **10a** verwandte Substanz ist  $\text{MeCMoNi}_2\text{Cp}_3(\text{CO})_4$ <sup>6)</sup>. Alle Komplexe mit einer organischen Carbonylfunktion im apikalen Liganden (**c**, **d**, **e**) geben dies durch eine niederfrequente schwache Bande im IR-Spektrum zu erkennen. Besonderheiten bezüglich der IR-Spektren gibt es nur bei den  $\text{Mo}_3$ -Clustern **13**, wo dasjenige von **13b** anders aussieht als diejenigen von **13a** und **c**. Das von **13b** ähnelt dem von  $(p\text{-Tol})\text{CW}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6$ <sup>10)</sup>, hingegen sieht das von  $(p\text{-Tol})\text{CMo}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_6$ <sup>10)</sup> wieder anders aus. Unsere Interpretation hierfür ist, daß die sperrigen  $\text{MCp}(\text{CO})_2$ -Einheiten in diesen Verbindungen bezüglich des Cluster-Kerns nicht mehr frei drehbar sind, womit mehrere Konformere möglich werden, die sich auch IR-spektroskopisch unterscheiden sollten.

Die NMR-Spektren aller neuen Cluster (Tab. 1) entsprechen den angegebenen Konstitutionen und sind zudem stets recht einfach.

## Strukturanalysen

Neben der Vorbereitung auf die Synthese chiraler Heterometallcluster war ein wesentlicher Zweck der vorliegenden Arbeit die Durchführung vergleichender Kristallstrukturanalysen. Ausgehend vom  $\text{Co}_3$ -Grundtyp **1** sollten die Sequenzen  $\text{Co}_3 - \text{Co}_2\text{Ni} - \text{CoNi}_2 - \text{Ni}_3$  und  $\text{Co}_3 - \text{Co}_2\text{Mo} - \text{CoMo}_2 - \text{Mo}_3$  erfaßt werden.

Tab. 1. IR-(Cyclohexan,  $\text{cm}^{-1}$ ) und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Benzol, int. TMS, ppm) der neuen Cluster

	$\nu(\text{CO})$						$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{R})$	
2c	2083 st	2052 sst	2030 sst	2020 m, Sch	1691 s		4.80	3.52	
2d	2080 st	2047 sst	2025 sst	2012 m, Sch	1613 ss		4.83	-	
3c	2085 m 1965 ss,b	2075 s 1940 s,b	2048 st 1895 s	2030 sst 1680 s	2010 st	1995 s, Sch	4.63	3.53	
3d	2082 st 1940 s,b	2075 s 1898 s,b	2050 sst 1595 ss	2032 sst	1993 m	1985 s, Sch	5.43 <sup>a)</sup>	7.13 M, 7.83 M <sup>a)</sup>	
3e	2087 m 1943 s,b	2078 s 1900 s,b	2052 st 1699 ss	2035 sst	2010 m	1995 s, Sch	5.55 <sup>b)</sup>	7.37 M <sup>b)</sup>	
4e	2088 m 1965 ss	2076 s 1945 s,b	2050 st 1895 s,b	2043 sst 1690 ss	2010 st	1996 s, Sch	5.63 <sup>b)</sup>	7.33 M <sup>b)</sup>	
5a	2042 sst	1979 sst	1952 ss				5.00	3.63	
5c	2055 sst	2010 st	2000 st	1688 m			5.03	3.62	
6b	2038 m	1996 sst	1975 Sch	1970 st	1952 s	1920 m	1852 ss,b	5.20 <sup>b)</sup>	7.23 M <sup>b)</sup>
6c	2048 m 1920 m	2013 sst 1850 m,b	1991 st 1670 s	1982 st	1961 s	1950 s, Sch	4.80	3.60	
6d	2043 m 1925 m	2010 sst 1855 m,b	1986 st 1600 ss	1980 st	1960 s		4.70	-	
7a	2030 m	1985 sst	1972 m	1956 m	1935 m	1915 m	1843 m,b	4.73	3.83
8c	2050 sst	2010 st	2000 st	1805 st	1685 s		4.62	3.73	
8d	2055 st	2008 st	1987 ss	1805 m	1612 ss		4.77 <sup>a)</sup>	8.27 M, 7.43 M <sup>a)</sup>	
9c	1772 m,b	1685 s					4.73, 5.00	3.83	
10a	1974 st	1917 st	1850 s	1802 ss	1754 m		4.43, 4.75	4.70	
11a	2042 st	2020 sst	1985 sst	1980 s, Sch	1899 ss	1865 ss	1750 s,b	4.22, 4.80	3.50
11c	2065 m 1868 s	2035 sst 1842 s	2012 st 1827 m	1995 s 1720 s,b	1980 ss 1685 s,b	1948 ss		4.33, 4.78	3.58
12c	1685 ss						5.24 <sup>a)</sup>	3.79 <sup>a)</sup>	
13a	1983 m	1936 st	1927 st	1872 st	1818 s		4.77	3.75	
13b	1975 ss	1950 sst	1915 m	1892 s	1865 s	1830 s	4.64	-	
13c	2000 m	1952 st	1935 st	1873 m,b	1817 s,b	1660 s	4.86	3.55	

a) NMR in  $\text{CCl}_4$ . — b) NMR in  $\text{CDCl}_3$ .

Hiervon ist die Struktur des Grundkörpers **1a** lange bekannt<sup>11)</sup>, diejenige von **3b** haben wir beschrieben<sup>5)</sup>. Hier wird jetzt die erste Sequenz mit den Strukturen von **2c**, **5c** und **12c** vervollständigt, aus der zweiten Sequenz wird die Struktur von **6a** beschrieben. Die Vervollständigung dieser Serie scheiterte an der unzureichenden Kristallqualität aller Verbindungen **13**. Die Strukturanalyse von **11a** diente im wesentlichen als Konstitutionsbeweis, läßt sich aber im Rahmen der Struktur-

systematik bei den Methylidin-verbrückten  $\text{Co}_2\text{Mo}$ -Clustern einordnen. Details der Strukturbestimmungen finden sich im experimentellen Teil.

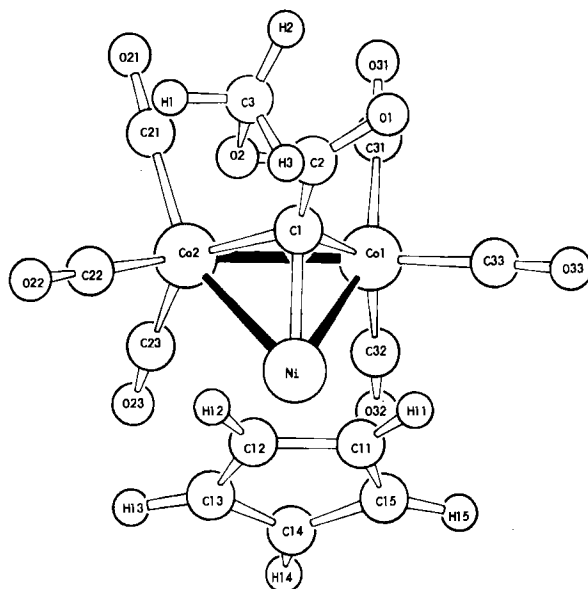


Abb. 1. Molekülform des Clusters **2c**

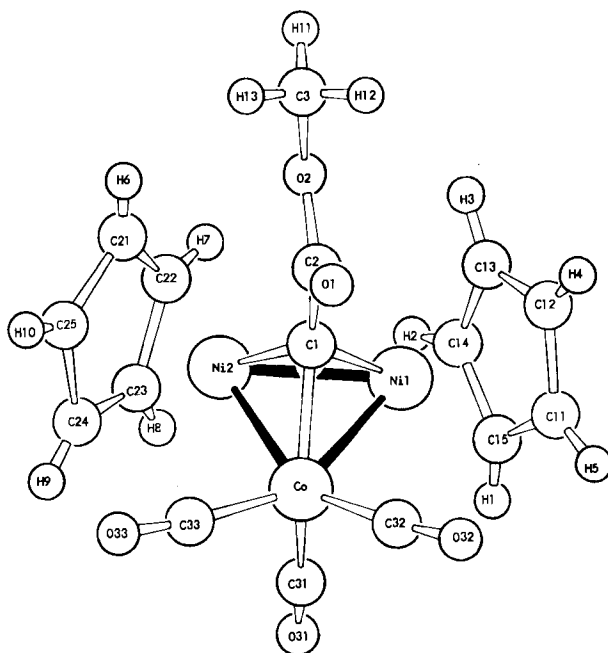
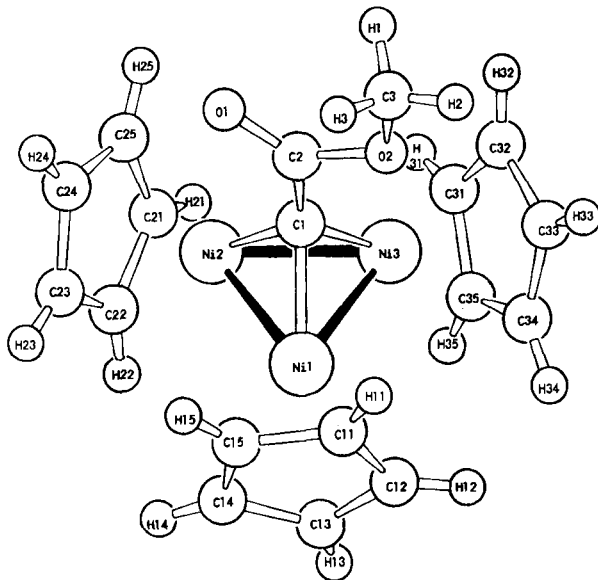


Abb. 2. Molekülform des Clusters **5c**

Abb. 3. Molekülform des Clusters **12c**Tab. 2. Ausgewählte Abstände und Winkel für die Cluster-Serie  $RC(ML_n)_3$  mit  $ML_n = Co(CO)_3$  und/oder  $NiCp$ , ggf. Durchschnittswerte

	<b>1a</b> <sup>11)</sup>	<b>2c</b>	<b>5c</b>	<b>12c</b>
Co-Co	246.7(7)	247.1(2)	-	-
Co-Ni	-	238.0(4)	237.8(6)	-
Ni-Ni	-	-	236.7(2)	234.0(3)
Co-C <sub>ap</sub>	190(2)	188(1)	188(1)	-
Ni-C <sub>ap</sub>	-	183(1)	185(2)	184(2)
Co-C(CO)	180(3)	181(1)	181(2)	-
Ni-C(Cp)	-	210(1)	211(1)	211(2)
C <sub>ap</sub> -C <sub>R</sub>	153(3)	146(2)	146(2)	145(1)
C=O (in R)	-	118(2)	118(2)	119(1)
Co-C <sub>ap</sub> -C <sub>R</sub>	131(1)	133.6(9)	135.7(7)	-
Ni-C <sub>ap</sub> -C <sub>R</sub>	-	126.5(6)	131.0(7)	135.6(8) (2x) / 126.5(6)

Die vollständige Serie **1a**, **2c**, **5c** und **12c** erlaubt eine sehr einfache Diskussion, vgl. Abb. 1–3 und Tab. 2. In allen vier Clustern dieser Serie liegen gleich konfigurierte  $Co(CO)_3$ -Einheiten (ein CO axial, zwei äquatorial) bzw.  $NiCp$ -Bausteine (Cp radial zum Cluster angeordnet) vor. Entlang der Serie tritt eine generelle



Schrumpfung der Cluster ein, die man sowohl an den Metall-Metall- als auch an den  $M-C_{ap}$ -Bindungslängen ablesen kann. Die Erklärung dafür ist, wie schon häufig von uns diskutiert<sup>6)</sup>, in der von **1** nach **12** abnehmenden sterischen Hinderung in der Ligandensphäre zu suchen, weil der Cp-Ligand weniger Raum einnimmt als drei CO-Gruppen. Die Metall-Ligand-Situationen (Co-CO-Abstände, Ni-Cp-Abstände, Linearität der CO-Gruppen) sind dagegen normal und gleichbleibend. Somit liegt bezüglich der Cluster-Kerne ein vollkommen stetiger Übergang von **1** nach **12** vor.

Die apikalen Methoxycarbonylsubstituenten in **2c**, **5c** und **12c** haben praktisch gleiche Bindungslängen. Ihr C-C-Abstand zum apikalen C-Atom ist erwartungsgemäß etwas kürzer als in **1a**, und ihre C-O-Abstände entsprechen denen organischer Carbonylverbindungen. Die aus den beiden in Tab. 2 angegebenen Winkeln abzulesenden Orientierungen des Substituenten bezüglich der  $CM_3$ -Einheit variieren unsystematisch. Während die C1-C2-O1-O2-Ebene sich regelmäßig senkrecht zu einer Metall-Metall-Bindung ausrichtet, ist die Neigung der C1-C2-Bindung zum Metallatom-Dreieck nicht mit der dort vorhandenen  $M_3$ -Anordnung zu korrelieren und scheint daher von der Packung der Moleküle abzuhängen.

Die wichtigsten Daten zur zweiten Sequenz von Clustern ( $Co_3$ ,  $Co_2Mo$ ,  $CoMo_2$ ) sind in Tab. 3 zusammengestellt. Der Cluster **11a** ist in seinem  $CCo_2Mo$ -Molekülteil ein Analogon von **3b**, in seinem  $Co_3Mo$ -Molekülteil ein Analogon von  $Co_3MoCp(CO)_{11}$ <sup>12)</sup>. Dem kristallographisch nicht zugänglichen Endglied der Reihe **13a** am nächsten verwandt ist das Kation  $O[MoCp(CO)_2]_3^+$  (**14**)<sup>13)</sup>. Die Abb. 4 und 5 zeigen die Strukturen von **6a** und **11a**.

Der Übergang von **1a** über **3b** und **6a** zu **13a** (dessen Struktur als analog zu der von **14** angenommen wird) ist nicht so regelmäßig wie der von **1a** zu **12c**. Der Grund dafür ist die Sperrigkeit der  $MoCp(CO)_2$ -Einheiten, die sowohl die Orientierung der  $Co(CO)_3$ -Einheiten verändern als auch selbst jeweils verschiedene Orientierungen einnehmen. Wenn man vereinfachend die  $MoCp(CO)_2$ -Einheiten als  $MoL_3$ -Bausteine mit einem L in axialer und zwei L in äquatorialer Lage bezeichnet, kann man sagen, daß der Cp-Ligand als eine dieser L-Gruppen im  $Co_2Mo$ -Cluster **3b** axial steht, daß im  $CoMo_2$ -Cluster **6a** ein Cp-Ligand axial und einer äquatorial angeordnet ist und daß im  $Mo_3$ -Cluster **14** alle drei Cp-Liganden in äquatorialer Position sind. In keinem der Cluster **3b**, **6a** und **14** sind aber die verbleibenden CO-Liganden nur annähernd so gleichmäßig ausgerichtet wie im Grundkörper **1a**. Der Schluß daraus ist, daß die  $MoCp(CO)_2$ -Einheiten in keinem Fall so günstig einrasten können wie die  $Co(CO)_3$ -Einheiten in **1a** und daß sie auf die gesamte Cluster-Stereochemie Einfluß nehmen. Der einfachste Ausdruck davon ist die Zunahme der M-M- und  $M-C_{ap}$ -Abstände von **1a** über **3a** nach **6a**. Gleichermäßen spricht der apikale Substituent auf die Größe der  $MoCp(CO)_2$ -Einheiten an: ist er in **3b** von dem einzigen Molybdänatom weggeneigt, so drückt ihn in **6a** diejenige Molybdäneinheit zur Seite ( $Mo1$ ), die wie diejenige in **3b** konfiguriert ist. Die übrigen Abstände und Winkel in **6a** sind normal.

Die Abstände und Winkel im  $CCo_2Mo$ -Teil von **11a** lassen sich auf die in **3b** beziehen, von denen sie wenig abweichen. Von den zwei Co-Mo-Bindungen ist diejenige zu  $Co_2$  die kürzere. Wie für die Strukturen der nickelhaltigen Cluster

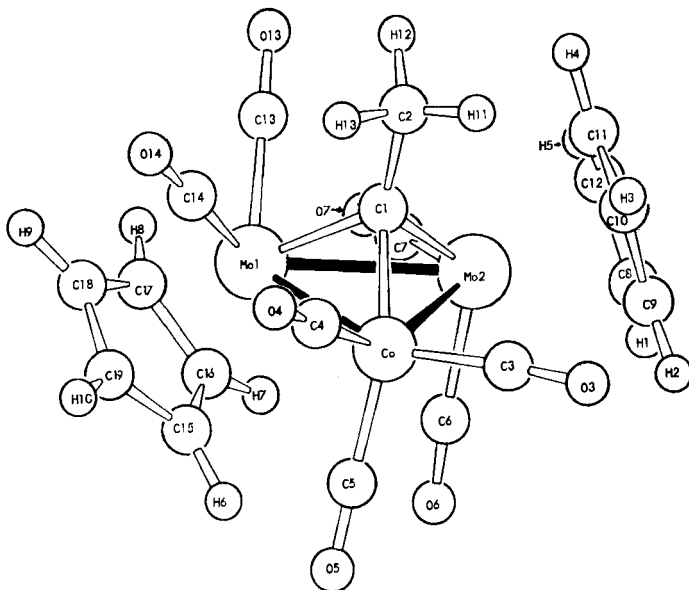


Abb. 4. Molekülform des Clusters 6a

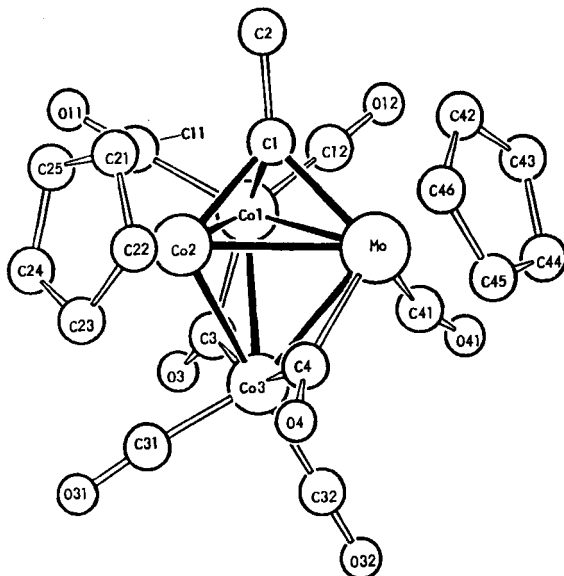


Abb. 5. Molekülform des Clusters 11a (eines der beiden unabhängigen Moleküle)

dargelegt, liegt das daran, daß Co2 nur einen Cp-Liganden trägt und findet seine Entsprechung in der Struktur von  $\text{MeCCoMoNiCp}_2(\text{CO})_5$ <sup>6)</sup>; ebenso wie die Tatsache, daß der apikale Ligand wieder vom Molybdänatom weggeneigt ist. Die drei Metall-Metall-Abstände zu Co 3 lassen sich mit denen in  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ <sup>14)</sup> (249 pm)

und in  $\text{Co}_3\text{MoCp}(\text{CO})_{11}$ <sup>12)</sup> (274 bzw. 248 pm) vergleichen, wobei Mo–Co3 als recht kurz auffällt. Eine ähnliche Situation findet man auch in dem Cluster  $\text{ToI}(\text{CCo}_2\text{RuWCp}(\text{CO})_{10})$ <sup>15)</sup>, dessen Geometrie in jeder Hinsicht der von **11a** am nächsten kommt. Dies schließt auch die beiden semiverbrückenden Carbonylliganden ein, die ausgehend von Co1 bzw. Mo sich dem Co3-Atom zuneigen. Die einzige Besonderheit von **11a** liegt somit darin, daß es zu der recht kleinen Gruppe alkylidinverbrückter Vierkerncluster gehört.

Tab. 3. Ausgewählte Abstände und Winkel für die Cluster-Serie  $\text{RC}(\text{ML}_n)_3$  mit  $\text{ML}_n = \text{Co}(\text{CO})_3$  und/oder  $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ , einschließlich des Clusters **11a**, ggf. Durchschnittswerte

	<b>1a</b> <sup>11)</sup>	<b>3b</b> <sup>5)</sup>	<b>6a</b>	<b>11a</b> <sup>a)</sup>
Co–Co	246.7(7)	248.3(1)	-	245.8(4)
Co–Mo	-	267.7(1)	271.2(2)	271.9(2)/263.5(2)
Mo–Mo	-	-	293.7(2)	-
Co–C <sub>ap</sub>	190(2)	193(1)	194(1)	193(1)
Mo–C <sub>ap</sub>	-	210(1)	211(1)	204(1)
Co–C(CO)	180(3)	179(1)	178(2)	180(2)/194(2) <sup>b)</sup>
Mo–C(CO)	-	199(1)	196(2)	203(2)
Mo–C(Cp)	-	232(3)	235(3)	235(2)
C <sub>ap</sub> –C <sub>R</sub>	153(3)	149(1)	153(2)	150(2)
Co–C <sub>ap</sub> –C <sub>R</sub>	131(1)	127.9(4)	125(1)	126(1)/129(1)
Mo–C <sub>ap</sub> –C <sub>R</sub>	-	135.9(4)	127(1)/133(1)	135(1)

<sup>a)</sup> Abstände außerhalb der  $\text{CCo}_2\text{Mo}$ -Einheit: Co1–Co3 249.2(4), Co2–Co3 251.6(4), Mo–Co3 266.4(4), Co3–C<sub>term</sub> 177(2), Co3–C<sub>Br</sub> 208(4) pm. – <sup>b)</sup> Semiverbrückend.

Der in dieser Arbeit erstmals beschriebene Austausch von drei Carbonylcobalt-Einheiten durch andere Organometall-Einheiten belegt die Vielfalt und den potentiellen Nutzen der Metallaustauschreaktion. Worin dieser Nutzen bestehen kann, soll in den weiteren Publikationen dieser Serie gezeigt werden.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben<sup>16)</sup>. Das verwendete Kieselgel war 12 h bei 180 °C i. Hochvak. getrocknet. Ausgangskomplexe und Reagenzien waren nach den geläufigen Literaturvorschriften dargestellt. Bei der für schwierige Trennungen verwendeten Mitteldruck-Chromatographie wurden Kieselgel-Fertigsäulen (Merck-Lobar-Fertigsäulen LiChroprep Si 60, 40–63 µm, Größe B) verwendet. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 4 und 5 charakterisiert. Im Folgenden werden zunächst allgemeine Arbeitsvorschriften angegeben, und danach werden Ansatzgrößen und Aufarbeitungswege beschrieben. Wurden Ausgangscluster zurückgewonnen, so sind die angegebenen Produktausbeuten umsatzbezogen.

Tab. 4. Benennung der neuen Komplexe

2c	<i>triangulo</i> -[(Cyclopentadienyl)nickel]- $\mu_3$ -[(methoxycarbonyl)methylidin]-bis(tricarbonylcobalt)(Co-Co, 2 Co-Ni)
3c	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -[(methoxycarbonyl)methylidin]- <i>triangulo</i> -bis(tricarbonylcobalt)molybdän(Co-Co, 2 Co-Mo)
3d	$\mu_3$ -(Benzoylmethylidin)-dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -bis(tricarbonylcobalt)molybdän(Co-Co, 2 Co-Mo)
3e	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -[(phenoxycarbonyl)methylidin]- <i>triangulo</i> -bis(tricarbonylcobalt)molybdän(Co-Co, 2 Co-Mo)
4e	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -[(phenoxycarbonyl)methylidin]- <i>triangulo</i> -bis(tricarbonylcobalt)wolfram(Co-Co, 2 Co-W)
5c	Tricarbonyl- $\mu_3$ -[(methoxycarbonyl)methylidin]- <i>triangulo</i> -bis[(cyclopentadienyl)nickel]cobalt(2 Co-Ni, Ni-Ni)
6b	$\mu_3$ -(Phenylmethylidin)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän](2 Co-Mo, Mo-Mo)
6c	$\mu_3$ -[(Methoxycarbonyl)methylidin]- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän](2 Co-Mo, Mo-Mo)
6d	$\mu_3$ -(Benzoylmethylidin)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän](2 Co-Mo, Mo-Mo)
7a	$\mu_3$ -Ethylidin- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)wolfram](2 Co-W, W-W)
8c	$\mu$ -Carbonyl- $\mu_3$ -[(methoxycarbonyl)methylidin]- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)bis[(cyclopentadienyl)cobalt](3 Co-Co)
8d	$\mu_3$ -(Benzoylmethylidin)- $\mu$ -carbonyl- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)bis[(cyclopentadienyl)cobalt](3 Co-Co)
9c	$\mu$ -Carbonyl- <i>triangulo</i> -[(cyclopentadienyl)nickel]- $\mu_3$ -[(methoxycarbonyl)methylidin]-bis[(cyclopentadienyl)cobalt](Co-Co, 2 Co-Ni)
10a	Dicarbonyl- <i>triangulo</i> -[ $\mu$ -carbonyl-bis(cyclopentadienyl)dicobalt]-[(cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -ethylidinmolybdän(Co-Co, 2 Co-Mo)]
11a	$\mu_{Co^3, Mo}$ -Carbonyl-carbonyl- <i>tetrahedro</i> -( $\mu$ -carbonyl-tetracarbonyldicobalt-1,3)(cyclopentadienyl)[(cyclopentadienyl)cobalt-2]- $\mu_{Co^1, Co^2, Mo}$ -ethylidinmolybdän(3 Co-Co, 3 Co-Mo)
12c	$\mu_3$ -[(Methoxycarbonyl)methylidin]- <i>triangulo</i> -tris[(cyclopentadienyl)nickel](3 Ni-Ni)
13a	$\mu_3$ -Ethylidin- <i>triangulo</i> -tris[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän](3 Mo-Mo)
13b	$\mu_3$ -(Phenylmethylidin)- <i>triangulo</i> -tris[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän](3 Mo-Mo)
13c	$\mu_3$ -[(Methoxycarbonyl)methylidin]- <i>triangulo</i> -tris[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän](3 Mo-Mo)

*Allgemeine Arbeitsvorschriften*

A. *Umsetzungen mit [CpNiCO]<sub>2</sub>*: Die jeweilige Ausgangsverbindung wurde mit [Cp-NiCO]<sub>2</sub> in Benzol (bzw. THF) gerührt. Der Umsatz wurde dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wurden das Lösungsmittel und das entstandene CpCo(CO)<sub>2</sub> i. Vak. entfernt.

B. *Umsetzungen mit Cp(CO)<sub>3</sub>M-AsMe<sub>2</sub> (M = Mo, W)*: Die jeweiligen Ausgangsverbindungen wurden in Cyclohexan umgesetzt. Die Bildung der Monosubstitutionsprodukte wurde IR-spektroskopisch verfolgt. War diese vollständig, so wurde zum Metallaustausch

Tab. 5. Charakterisierung der neuen Komplexe

Nr.	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	M	
2c	schwarz	110	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> NiO <sub>8</sub> (480.8)	Ber.	34.97	1.68	Co 24.52
				Gef.	34.92	1.45	Co 24.67
3c	schwarz	192	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> Co <sub>2</sub> MoO <sub>10</sub> (574.0)	Ber.	33.48	1.40	Co 20.53
				Gef.	33.55	1.18	Co 20.77
3d	schwarz	110 (Zers.)	C <sub>21</sub> H <sub>10</sub> Co <sub>2</sub> MoO <sub>9</sub> (620.1)	Ber.	40.68	1.63	Co 19.01
				Gef.	40.73	1.35	Co 18.75
3e	schwarz	138	C <sub>21</sub> H <sub>10</sub> Co <sub>2</sub> MoO <sub>10</sub> (636.1)	Ber.	39.65	1.58	Co 18.53
				Gef.	39.82	1.47	Co 18.26
4e	schwarz	141	C <sub>21</sub> H <sub>10</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>10</sub> W (724.1)	Ber.	34.84	1.39	Co 16.28
				Gef.	35.37	1.09	Co 16.03
5c	schwarz	90	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> CoNi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (461.6)	Ber.	41.63	2.84	Co 12.77
				Gef.	41.76	2.71	Co 12.51
6b	schwarz	190	C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> CoMo <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (666.1)	Ber.	43.27	2.27	Co 8.85
				Gef.	43.70	1.90	Co 8.52
6c	schwarz	160 (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> CoMo <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (648.1)	Ber.	37.06	2.02	Co 9.09
				Gef.	36.95	1.91	Co 8.93
6d	schwarz	123 (Zers.)	C <sub>25</sub> H <sub>15</sub> CoMo <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (694.2)	Ber.	43.25	2.18	Co 8.49
				Gef.	43.39	1.94	Co 8.62
7a	schwarz	300 (Zers.)	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> CoO <sub>7</sub> W <sub>2</sub> (779.9)	Ber.	29.26	1.68	Co 7.56
				Gef.	29.22	1.39	Co 7.83
8c	schwarz	148 (Zers.)	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (490.1)	Ber.	41.66	2.67	Co 36.08
				Gef.	41.70	2.54	Co 36.28
8d	schwarz	150 (Zers.)	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>5</sub> (536.2)	Ber.	49.28	2.82	Co 32.98
				Gef.	49.40	2.38	Co 33.23
9c	schwarz	206	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> Co <sub>2</sub> NiO <sub>3</sub> (470.9)	Ber.	48.46	3.85	Co 25.03
				Gef.	48.40	3.70	Co 25.36
10a	schwarz	195 (Zers.)	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> Co <sub>2</sub> MoO <sub>3</sub> (520.2)	Ber.	46.18	3.49	Co 22.66
				Gef.	46.58	3.34	Co 22.22
11a	schwarz	245 (Zers.)	C <sub>19</sub> H <sub>13</sub> Co <sub>3</sub> MoO <sub>7</sub> (626.1)	Ber.	36.45	2.09	Co 28.24
				Gef.	36.33	1.80	Co 28.03
				Molmasse 628 (EI-MS, bez. <sup>98</sup> Mo)			
12c	schwarz	219 (Zers.)	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> Ni <sub>3</sub> O <sub>2</sub> (442.5)	Ber.	48.86	4.10	Ni 39.81
				Gef.	48.52	3.76	Ni 40.22
				Molmasse 440 (EI-MS, bez. <sup>58</sup> Ni)			
13a	schwarz	225 (Zers.)	C <sub>23</sub> H <sub>18</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (678.3)	Ber.	40.73	2.68	Mo 42.44
				Gef.	40.50	2.43	Mo 43.30
				Molmasse 680 (FD-MS, bez. <sup>98</sup> Mo)			
13b	schwarz	125 (Zers.)	C <sub>28</sub> H <sub>20</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (740.3)	Ber.	45.43	2.72	Mo 38.88
				Gef.	45.35	1.93	Mo 35.70
13c	schwarz	170 (Zers.)	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (722.2)	Ber.	39.91	2.51	Mo 39.85
				Gef.	39.78	2.44	Mo 40.80
				Molmasse 727 (Kristallogr.)			

weiter erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionslösung filtriert, der verbleibende Rückstand zweimal mit einem Viertel des Reaktionsvolumens Cyclohexan nachgewaschen, die filtrierten Cyclohexanphasen vereinigt und i. Vak. zur Trockene eingengt.

C. Umsetzungen mit NaMCp(CO)<sub>3</sub> (M = Mo, W): Die jeweiligen Ausgangsverbindungen wurden unter Argon eingewogen, mit frisch destilliertem Lösungsmittel versetzt und unter

Rühren zur Reaktion gebracht. Umsatzkontrollen erfolgten dünn-schichtchromatographisch. Nach Verbrauch der Ausgangsmaterialien wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Benzol extrahiert und der Extrakt filtriert.

D. *Umsetzungen mit  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$* : Die jeweiligen Ausgangsverbindungen wurden in Benzol bzw. Toluol zur Reaktion gebracht. Alle Umsetzungen wurden dünn-schichtchromatographisch verfolgt. Da insbesondere bei der Darstellung der Trimolybdän-Cluster Zersetzungsreaktionen eintraten, wurden die Reaktionen vorzeitig abgebrochen. Nach beendeter Reaktion wurden die Reaktionsgemische eingengt, mit Hexan gemischt oder direkt auf eine entsprechend dimensionierte Kieselgelsäule aufgetragen.

#### *Umsetzungen der $\text{Co}_3$ -Cluster*

Gemäß A: 1.00 g (2.00 mmol) **1c** und 1.82 g (6.00 mmol)  $[\text{CpNiCO}]_2$  in 50 ml Benzol wurden 4 d bei 60°C gehalten. Der Rückstand wurde in 120 ml Hexan/Benzol (5:1) aufgenommen und über eine 60 × 3.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, rot): 300 mg  $[\text{CpNiCO}]_2$ , geringfügig mit  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  verunreinigt. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, gelbbraun): 50 mg  $\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_2$ . 3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, braun): 150 mg (16%) **2c**. 4. Fraktion (Benzol/braungrün): 50 mg (5%) **8c**. 5. Fraktion (Benzol, braun): 50 mg (5%) **5c**. 6. Fraktion (Benzol/THF 30:1, rotbraun): 300 mg (32%) **9c**.

Gemäß A: 1.90 g (3.80 mmol) **1c** und 4.00 g (13.20 mmol)  $[\text{CpNiCO}]_2$  in 50 ml Benzol wurden 14 d bei 30°C gehalten. Der Reaktionsrückstand wurde in 160 ml Hexan/Benzol (3:1) aufgenommen und über eine 40 × 4.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, rot): 1.00 g  $[\text{CpNiCO}]_2$ , geringfügig mit  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$  und  $\text{NiCp}_2$  verunreinigt. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:3, violettrot): 0.20 g (11%) **1c**. 3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:6, gelbbraun): 50 mg  $\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_3$ . 4. Fraktion (Benzol, braun): Nach Kristallisation aus Hexan wurden 1.40 g (85%) **2c** erhalten.

Gemäß A: 2.50 g (4.58 mmol) **1d** und 4.20 g (13.83 mmol)  $[\text{CpNiCO}]_2$  in 60 ml Benzol wurden 6 d bei 40°C gehalten. Der Rückstand wurde in insgesamt 200 ml Hexan/Benzol (6:1) aufgenommen und über eine 65 × 3.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 6:1, orange-gelb): Spur  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ . 2. Fraktion (Hexan/Benzol 6:1, violettrot): 140 mg (6%) **1b**. 3. Fraktion (Hexan/Benzol 4:1, braun): 250 mg (11%) **2b**. 4. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, rot): 0.5 g  $[\text{CpNiCO}]_2$ . 5. Fraktion (Hexan/Benzol 1:2, gelbbraun): 50 mg  $\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_2$ . 6. Fraktion (Benzol, braun): 20 mg (0.8%) **2d** in Form eines dunkelbraunen Rückstands; wegen der geringen Menge wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet. **2d** wurde durch Spektrenvergleich identifiziert. 7. Fraktion (Benzol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5:1, braun): nach Kristallisation aus Hexan/Benzol (5:1) resultierten 150 mg (6%) **8d**.

Gemäß B: 1.12 g (2.00 mmol) **1e** und 1.00 g (2.28 mmol)  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{AsMe}_2$  in 40 ml Cyclohexan wurden zunächst in 3 h von 40 auf 70°C aufgeheizt, dann 2 d bei 70°C gehalten. Der Cyclohexanextrakt wurde in 150 ml Hexan/Benzol (4:1) aufgenommen und über eine 50 × 3.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, bräunlich): wenig unbekannte Substanz. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, violettrot): wenig **1e**. 3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, graubraun): Spur einer nicht identifizierten Substanz. 4. Fraktion (Benzol, braungrün): Kristallisation aus Hexan/Benzol (6:1) ergab 350 mg (24%) **4e**.

Gemäß B: 2.30 g (4.60 mmol) **1c** und 2.50 g (7.14 mmol)  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$  in 100 ml Cyclohexan wurden zunächst in 3 h von 40 auf 70°C aufgeheizt, dann 3 d bei 70°C gehalten. Der Cyclohexanextrakt wurde in insgesamt 180 ml Hexan/Benzol (5:1) aufgenommen und über eine 45 × 4.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Benzol, bräunlich): wenig unbekannte Substanz. 2. Fraktion (Benzol, grün): 0.90 g rohes **3c**, ging direkt über

in die 3. Fraktion (Benzol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1, grün): 0.40 g grüner Rückstand, laut DC ein Gemisch aus zwei Produkten. Die Auftrennung erfolgte mittels zweier hintereinandergeschalteter Lobar-Fertigsäulen und mit Benzol als Laufmittel. Zuerst wurden 150 mg **3c**, dann 250 mg grünes **6c** eluiert. Nach Vereinigung der **3c**-Anteile wurde jeweils aus Hexan umkristallisiert. Dabei fielen 0.95 g (36%) **3c** und 0.22 g (7%) **6c** an.

Gemäß B: 2.00 g (3.66 mmol) **1d** und 1.80 g (5.14 mmol) Cp(CO)<sub>3</sub>Mo–AsMe<sub>2</sub> in 80 ml Cyclohexan wurden zunächst in 3 h von 40 auf 70°C aufgeheizt, dann 2 d bei 70°C gehalten. Der Cyclohexanextrakt wurde in insgesamt 200 ml Hexan/Benzol (2:1) aufgenommen und über eine 50 × 4.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, bräunlich): wenig unbekannte Substanz. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, rotbraun): 0.30 g (15%) **1d**. 3. Fraktion (Benzol, graugrün): 0.60 g (31%) rohes **3d** in Form eines dunkelgrünen Rückstands. 4. Fraktion (Benzol/THF 30:1, braun): Kristallisation aus Hexan/Toluol (5:1) bei –30°C ergab 150 mg (7%) **6d**.

Gemäß C: 0.20 g (0.44 mmol) **1a** und 0.20 g (0.56 mmol) NaWCp(CO)<sub>3</sub> in 10 ml THF wurden 4 h bei 20°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. eingengt und getrocknet. Der Rückstand wurde zweimal mit 5 ml Diethylether versetzt und erneut zur Entfernung von restlichem THF i. Vak. getrocknet. Anschließend wurde der getrocknete Rückstand in 50 ml Hexan aufgenommen. Nach Filtration von Ungelöstem wurde auf 20 ml eingengt und bei –30°C kristallisiert, wobei 0.12 g (44%) **4a** anfielen.

Gemäß C: 0.23 g (0.44 mmol) **1b** und 0.15 g (0.56 mmol) NaMoCp(CO)<sub>3</sub> in 10 ml THF wurden 1 h bei 20°C gehalten. Aufarbeitung wie bei **4a** ergab 0.16 g (61%) **3b**.

Gemäß C: 2.00 g (4.00 mmol) **1c** und 1.60 g (5.97 mmol) NaMoCp(CO)<sub>3</sub> in 50 ml THF wurden 4 h bei 20°C gehalten. Der filtrierte Benzolextrakt (150 ml) wurde auf 50 ml eingengt, mit 100 ml Hexan vermischt und über eine 35 × 4.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, bräunlichrot): wenig unbekannte Substanz. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, rotbraun): 120 mg (6%) **1c**. 3. Fraktion (Benzol, grün): 1.20 g (56%) rohes **3c**. 4. Fraktion (Benzol, braun): Spur einer unbekannt Substanz. 5. Fraktion (Benzol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 6:1, grün): etwa 20 mg **6c**.

Gemäß C: 0.20 g (0.37 mmol) **1d** und 0.15 g (0.56 mmol) NaMoCp(CO)<sub>3</sub> in 10 ml THF wurden 4 h bei 20°C gehalten. Nach Einengen des Benzolextrakts auf die Hälfte (10 ml) wurde mit 40 ml Hexan vermischt und über eine 50 × 2.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, bräunlichrot): wenig unbekannte Substanz. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, rotbraun): wenig **1d**. 3. Fraktion (Benzol, graugrün): 1.20 mg (52%) rohes **3d**.

Gemäß C: 2.00 g (3.56 mmol) **1e** und 1.40 g (5.22 mmol) NaMoCp(CO)<sub>3</sub> in 50 ml THF wurden 2 h bei 20°C gehalten. Der filtrierte Benzolextrakt wurde auf ein Drittel seines Volumens eingengt (50 ml), mit 100 ml Hexan vermischt und über eine 30 × 6.5 cm-Kieselgelsäule (aufgeschlämmt mit Hexan/Benzol 1:1) chromatographiert. 1. Fraktion (Benzol, bräunlichrot): wenig unbekannte Substanz. 2. Fraktion (Benzol, grün): nach Kristallisation aus 120 ml Hexan/Benzol (6:1) bei –30°C wurden 1.42 g (61%) **3e** erhalten.

Gemäß C: 2.30 g (5.04 mmol) **1a** und 5.00 g (14.04 mmol) NaWCp(CO)<sub>3</sub> in 50 ml THF wurden 6 d bei 80°C gehalten. Der filtrierte Benzolextrakt (120 ml) wurde i. Vak. auf ein Drittel des Volumens eingengt, mit 80 ml Hexan versetzt und über eine 30 × 4.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 1:3, bräunlichrot): wenig unbekannte Substanz. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:3, grün): nach Kristallisation aus Hexan resultierten 1.60 g (41%) **7a**.

Gemäß C: 0.20 g (0.38 mmol) **1b** und 0.27 g (1.01 mmol) NaMoCp(CO)<sub>3</sub> in 10 ml THF wurden 2 d bei 60°C gehalten. Der filtrierte Benzolextrakt wurde auf 10 ml eingengt, mit 50 ml Hexan vermischt und über eine 45 × 2.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert.

1. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, bräunlichrot): wenig unbekannte Substanz. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, grün): 160 mg **6b**, welches noch mit **3b** verunreinigt war. Die Auftrennung erfolgte auf einer Lobar-Fertigsäule mit Hexan/Benzol (4:1) und lieferte nach dem Eluieren des grünen **3b** (20 mg) und Umkristallisation der ebenfalls grünen Hauptfraktion aus Hexan 120 mg (47%) **6b**.

Gemäß C: 1.00 g (2.00 mmol) **1c** und 2.00 g (7.46 mmol)  $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$  in 30 ml THF wurden 3 d bei 60°C gehalten. Der filtrierte Benzolextrakt (100 ml) wurde auf ein Drittel des Volumens eingeeengt und über eine 20 × 6.5 cm-Kieselgelsäule (aufgeschlämmt mit Hexan/Benzol 1:1) chromatographiert. 1. Fraktion (Benzol, bräunlichrot): wenig unbekannte Substanz. 2. Fraktion (Benzol, grün): 0.75 g (58%) rohes **6c**.

#### Umsetzungen der $\text{Co}_2\text{M}$ -Cluster

Gemäß A: 0.50 g (1.14 mmol) **2a** und 1.10 g (3.62 mmol)  $[\text{CpNiCO}]_2$  in 30 ml THF wurden 2 d bei 50°C und 8 d bei 60°C gehalten. Der Reaktionsrückstand wurde in 60 ml Hexan/Benzol (5:1) aufgenommen und über eine 40 × 3.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, braun): Rückgewinnung von 0.25 g (50%) **2a**. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, braungrün): 20 mg (7%) öliges, braunes **5a**. Kristallisationsversuche aus *n*-Pentan scheiterten. **5a** konnte nur spektroskopisch charakterisiert werden. 3. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, rot): 0.30 g  $[\text{CpNiCO}]_2$ . 4. Fraktion (Benzol, gelbbraun): 200 mg  $\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_2$ . 5. Fraktion (Benzol, braun): 100 mg (35%) **9a**.

Gemäß A: 1.80 g (3.74 mmol) **2c** und 4.00 g (13.18 mmol)  $[\text{CpNiCO}]_2$  in 50 ml Benzol wurden 20 d bei 35°C gehalten. Es hatte sich ein Nickelspiegel gebildet. Der getrocknete Reaktionsrückstand wurde 3mal mit 50 ml Hexan/Benzol (2:1) extrahiert und die vereinigten Extrakte über eine 50 × 4.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1): 1.20 g  $[\text{CpNiCO}]_2$ . 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:5): 100 mg  $\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_2$ . 3. Fraktion (Benzol, braun): 0.65 g (36%) **2c**. 4. Fraktion (Benzol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  6:1, grau): Spur einer unbekanntenen Verbindung. 5. Fraktion (Benzol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1, braun): nach Kristallisation aus Hexan fielen 350 mg (32%) **5c** in Form schwarzer Kristalle an. 6. Fraktion (Benzol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1, rotbraun): 0.20 g (18%) **9c**.

Gemäß D: 1.00 g (1.89 mmol) **3a** und 0.75 g (1.53 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in 30 ml Benzol wurden 6 d unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt, mit 50 ml Hexan/Benzol (4:1) aufgenommen und über eine 45 × 3.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, grün): 0.15 g (15%) **3a**. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, hellrot): Spur  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ . 3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, grün): nach Kristallisation aus Hexan resultieren 0.25 g (26%) **6a**. 4. Fraktion (Benzol, rotbraun): nach Kristallisation aus Hexan fielen 50 mg (5%) **11a** an.

Gemäß D: 1.20 g (2.09 mmol) **3c** und 1.00 g (2.04 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in 30 ml Benzol wurden 2 d unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 15 ml eingeeengt, mit 30 ml Hexan vermischt und über eine 45 × 3.5 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, rotbraun): Vorlauf, bestehend aus vier verschiedenen, nicht-identifizierten Verbindungen, insgesamt 50 mg. 2. Fraktion (Benzol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  6:1, grün): 0.50 g (37%) rohes **6c** in Form eines dunkelgrünen Rückstands. 3. Fraktion ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , rotbraun): 20 mg **11c** in Form eines rotbraunen Rückstands. Auf Grund der geringen Menge wurde auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet.

*Unabhängige Synthese von 11a, Darstellung von 10a:* 0.21 g (0.40 mmol) **3a** wurden mit 0.53 g (4.0 mmol) Dicyclopentadien in 15 ml Toluol unter Rückfluß erhitzt (Ölbadtemp. 120°C). Nach insgesamt 20 h wurde die dünnschichtchromatographisch verfolgte Reaktion wegen eintretender Zersetzung abgebrochen. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde der getrocknete, ölige Rückstand in 20 ml Hexan/Benzol (4:1) aufgenommen und



über eine  $40 \times 2.5$  cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, grün): wenig **3a**. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, grün): Spur einer unbekanntenen Substanz. 3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:3, rotbraun): nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus Hexan resultierten 30 mg (12%) **11a**. 4. Fraktion (Benzol, braun): Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. ergab 50 mg braunen Rückstand. Nach Umkristallisation aus wenig Hexan/Benzol (3:1) bei  $0^\circ\text{C}$  und nach Waschen mit  $2 \times 5$  ml Pentan verblieben 40 mg (19%) **10a**.

*Thermolyse von 3c*: 130 mg (0.23 mmol) **3c** wurden in 20 ml THF unter Rückfluß erhitzt (Ölbadtemp.  $80^\circ\text{C}$ ). Die dünn-schichtchromatographisch verfolgte Reaktion wurde nach 24 h wegen zunehmender Zersetzung abgebrochen. Danach wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 5 ml Benzol aufgenommen und über eine Lobar-Fertigsäule mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. 1. Fraktion (grün): nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 40 mg (31%) **3c**. 2. Fraktion (grün): nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurden 20 mg (10%, bezogen auf umgesetztes **3c**) rohes **6c** erhalten.

#### Umsetzungen der $\text{CoM}_2$ -Cluster

Gemäß A: 0.40 g (0.86 mmol) **5c** und 1.50 g (4.94 mmol)  $[\text{CpNiCO}]_2$  in 30 ml Benzol wurden 12 d bei  $60^\circ\text{C}$  gehalten. Der Reaktionsrückstand wurde in 3mal 30 ml Hexan/Benzol (2:1) aufgenommen und über eine  $60 \times 2.5$  cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, rot): 0.60 g  $[\text{CpNiCO}]_2$ , mit  $\text{NiCp}_2$  verunreinigt. 2. Fraktion (Benzol, gelbbraun): 60 mg  $\text{Ni}_3\text{Cp}_3(\text{CO})_2$ . 3. Fraktion (Benzol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1, braun): 140 mg (35%) **5c**. 4. Fraktion (Benzol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1, braun): 0.15 g brauner Rückstand, laut DC ein

Tab. 6. Kristallographische Details

	<b>2c</b>	<b>5c</b>	<b>12c</b>	<b>6a</b>	<b>11a</b>
Krist. aus	n-Hexan	n-Hexan	n-Hexan/Benzol	n-Hexan	n-Hexan/Benzol
Kristall-Länge (mm)	0.4	0.4	0.2	0.3	0.3
-Breite (mm)	0.3	0.3	0.15	0.2	0.2
-Dicke (mm)	0.2	0.02	0.1	0.05	0.2
Raumgruppe	$P2_1/c$	Pbca	Pbca	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Z	4	8	8	4	8
a (pm)	784.4(4)	1468.5(5)	1487.3(1)	1465.8(6)	942.2(4)
b (pm)	1479.1(5)	2559.1(5)	2533.6(3)	876.3(2)	3010.5(3)
c (pm)	1717.7(5)	927.1(2)	907.5(2)	1519.9(6)	1417.3(2)
$\alpha$ (Grad)	90	90	90	90	90
$\beta$ (Grad)	119.79(4)	90	90	95.51(4)	91.97(2)
$\gamma$ (Grad)	90	90	90	90	90
$d_{\text{ber.}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.80	1.76	1.72	2.06	2.07
$d_{\text{gef.}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	1.82	1.72	1.68	2.07	2.02
Abs.-Korr.	nein	ja	nein	ja	nein
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	29.9	31.3	32.7	21.6	31.7
Reflexe	2891	2263	1737	2343	3947
Reflex/Parameter-					
Verhältnis	13.0	11.0	9.3	9.4	7.7
R (Einheitswichtung)	0.062	0.050	0.049	0.057	0.047
Restelektronen-					
dichten( $\times 10^6 \text{ e pm}^{-3}$ )	+0.7/-1.5	+0.6/-0.8	+0.6/-0.5	+1.2/-2.1	+0.5/-1.1

Gemisch aus 2 Substanzen. Die Auftrennung dieses Gemisches erfolgte durch Chromatographie auf einer Lobar-Fertigsäule mit Benzol/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1:1) als Laufmittel, wobei zuerst das rotbraune **9c**, anschließend braunes **12c** eluiert wurde. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. resultierten 60 mg (23%) **9c** und 70 mg rohes **12c**, aus dem nach Kristallisation aus 25 ml Hexan/Benzol (4:1) bei 0°C 60 mg (24%) **12c** erhalten wurden.

Tab. 7. Atomparameter von **2c**

ATOM	X	Y	Z	UEQ
NI	0.7833(2)	0.2002(1)	0.2746(1)	0.0320(5)
C01	0.4871(2)	0.1802(1)	0.1354(1)	0.0297(5)
C02	0.7479(2)	0.0640(1)	0.1945(1)	0.0302(5)
C1	0.593(1)	0.1131(5)	0.2401(5)	0.029(3)
C2	0.516(1)	0.0747(7)	0.2949(6)	0.044(4)
O1	0.360(1)	0.090(1)	0.2865(9)	0.17(1)
O2	0.639(1)	0.0238(6)	0.3607(5)	0.074(5)
C21	0.616(1)	-0.0339(7)	0.1320(6)	0.043(4)
O21	0.531(1)	-0.0961(5)	0.0948(6)	0.073(5)
C22	0.935(1)	0.0108(7)	0.2928(7)	0.049(4)
O22	1.051(1)	-0.0227(6)	0.3565(6)	0.079(5)
C23	0.874(1)	0.1031(7)	0.1355(7)	0.048(5)
O23	0.950(1)	0.1315(6)	0.0999(6)	0.076(5)
C31	0.294(1)	0.1102(6)	0.0535(6)	0.038(4)
O31	0.179(1)	0.0626(6)	0.0047(5)	0.064(4)
C32	0.563(1)	0.2464(6)	0.0691(6)	0.045(4)
O32	0.614(1)	0.2874(6)	0.0291(6)	0.081(5)
C33	0.345(1)	0.2572(7)	0.1610(7)	0.047(5)
O33	0.264(1)	0.3064(6)	0.1809(7)	0.091(6)
C3	0.582(2)	-0.0098(9)	0.4232(8)	0.076(7)
H1	0.691(2)	-0.0629(9)	0.4518(8)	0.34(6)
H2	0.448(2)	-0.0314(9)	0.4210(8)	0.34(6)
H3	0.637(2)	0.0503(9)	0.4641(8)	0.34(6)
C11	0.839(1)	0.2827(7)	0.3840(6)	0.076(7)
C12	0.987(1)	0.2153(7)	0.4116(6)	0.080(7)
C13	1.082(1)	0.2262(7)	0.3605(6)	0.092(8)
C14	0.994(1)	0.3003(7)	0.3013(6)	0.093(9)
C15	0.843(1)	0.3352(7)	0.3158(6)	0.080(7)
H11	0.740(1)	0.2923(7)	0.4102(6)	0.34(6)
H12	1.020(1)	0.1648(7)	0.4626(6)	0.34(6)
H13	1.202(1)	0.1853(7)	0.3658(6)	0.34(6)
H14	1.034(1)	0.3256(7)	0.2536(6)	0.34(6)
H15	0.748(1)	0.3917(7)	0.2810(6)	0.34(6)

Tab. 8. Atomparameter von **5c**

ATOM	X	Y	Z	UEQ
NI1	0.1201(1)	0.3567(1)	0.4297(1)	0.0340(6)
NI2	0.1644(1)	0.3791(1)	0.1921(1)	0.0360(6)
CO	0.2341(1)	0.4216(1)	0.3907(1)	0.0423(7)
C1	0.2323(6)	0.3504(3)	0.3392(8)	0.036(5)
C2	0.2977(6)	0.3076(4)	0.3407(9)	0.039(5)
C31	0.1469(9)	0.4726(4)	0.393(1)	0.066(8)
C32	0.288(1)	0.4195(5)	0.566(1)	0.076(8)
C33	0.3248(8)	0.4497(4)	0.287(1)	0.057(7)
O1	0.3688(5)	0.3092(4)	0.399(1)	0.090(7)
O2	0.2691(5)	0.2650(2)	0.2707(9)	0.062(5)
O31	0.0897(7)	0.5020(4)	0.389(1)	0.103(8)
O32	0.3218(9)	0.4157(5)	0.6724(9)	0.126(9)
O33	0.3809(6)	0.4657(4)	0.219(1)	0.096(7)
C3	0.3321(9)	0.2220(4)	0.260(1)	0.072(8)
C11	-0.0024(5)	0.3746(2)	0.5393(9)	0.063(7)
C12	-0.0202(5)	0.3377(2)	0.4286(9)	0.058(7)
C13	0.0316(5)	0.2921(2)	0.4581(9)	0.054(6)
C14	0.0816(5)	0.3009(2)	0.5870(9)	0.055(6)
C15	0.0606(5)	0.3519(2)	0.6372(9)	0.077(8)
C21	0.1627(6)	0.3361(3)	-0.0031(8)	0.066(7)
C22	0.0723(6)	0.3517(3)	0.0363(8)	0.077(9)
C23	0.0669(6)	0.4071(3)	0.0428(8)	0.08(1)
C24	0.1539(6)	0.4276(3)	0.0074(8)	0.09(1)
C25	0.2131(6)	0.3850(3)	-0.0210(8)	0.072(8)
H1	-0.0283(5)	0.4090(2)	0.5467(9)	0.13(2)
H2	-0.0603(5)	0.3427(2)	0.3480(9)	0.13(2)
H3	0.0328(5)	0.2608(2)	0.4009(9)	0.13(2)
H4	0.1224(5)	0.2766(2)	0.6322(9)	0.13(2)
H5	0.0847(5)	0.3681(2)	0.7223(9)	0.13(2)
H6	0.1856(6)	0.3033(3)	-0.0155(8)	0.13(2)
H7	0.0235(6)	0.3278(3)	0.0552(8)	0.13(2)
H8	0.0137(6)	0.4271(3)	0.0668(8)	0.13(2)
H9	0.1698(6)	0.4640(3)	0.0033(8)	0.13(2)
H10	0.2761(6)	0.3874(3)	-0.0476(8)	0.13(2)
H11	0.3009(9)	0.1934(4)	0.215(2)	0.13(2)
H12	0.3502(9)	0.2121(4)	0.356(2)	0.13(2)
H13	0.3851(9)	0.2308(4)	0.204(2)	0.13(2)

Tab. 9. Atomparameter von 12c

ATOM	X	Y	Z	UEQ
NI1	-0.1317(1)	0.4111(0)	0.4838(1)	0.0368(6)
NI2	-0.0147(1)	0.3496(0)	0.4772(1)	0.0333(6)
NI3	-0.0683(1)	0.3862(1)	0.2575(1)	0.0375(6)
C1	-0.1278(6)	0.3459(3)	0.3941(9)	0.033(5)
C2	-0.1936(6)	0.3055(4)	0.3640(9)	0.035(5)
O1	-0.2733(5)	0.3100(3)	0.381(1)	0.069(5)
O2	-0.1561(4)	0.2614(3)	0.3118(9)	0.058(4)
C3	-0.2178(7)	0.2202(4)	0.262(1)	0.127(8)
H1	-0.1830(7)	0.1917(4)	0.222(1)	0.31(2)
H2	-0.2631(7)	0.2306(4)	0.192(1)	0.31(2)
H3	-0.2460(7)	0.2089(4)	0.352(1)	0.31(2)
C11	-0.2553(5)	0.4418(4)	0.552(2)	0.082(9)
C12	-0.2049(5)	0.4810(4)	0.476(2)	0.11(1)
C13	-0.1251(5)	0.4906(4)	0.558(2)	0.076(9)
C14	-0.1262(5)	0.4575(4)	0.684(2)	0.09(1)
C15	-0.2067(5)	0.4273(4)	0.680(2)	0.09(1)
H11	-0.3123(5)	0.4277(4)	0.521(2)	0.31(2)
H12	-0.2218(5)	0.4979(4)	0.386(2)	0.31(2)
H13	-0.0786(5)	0.5153(4)	0.532(2)	0.31(2)
H14	-0.0806(5)	0.4558(4)	0.759(2)	0.31(2)
H15	-0.2250(5)	0.4017(4)	0.752(2)	0.31(2)
C21	0.1217(5)	0.3324(6)	0.4532(9)	0.09(1)
C22	0.1109(5)	0.3678(6)	0.5732(9)	0.082(9)
C23	0.0557(5)	0.3428(6)	0.6802(9)	0.09(1)
C24	0.0324(5)	0.2920(6)	0.6264(9)	0.08(1)
C25	0.0732(5)	0.2856(6)	0.4861(9)	0.082(9)
H21	0.1558(5)	0.3389(6)	0.3653(9)	0.31(2)
H22	0.1364(5)	0.4025(6)	0.5807(9)	0.31(2)
H23	0.0373(5)	0.3577(6)	0.7728(9)	0.31(2)
H24	-0.0045(5)	0.2665(6)	0.6761(9)	0.31(2)
H25	0.0688(5)	0.2549(6)	0.4243(9)	0.31(2)
C31	0.0197(6)	0.3739(4)	0.0779(9)	0.061(7)
C32	-0.0685(6)	0.3570(4)	0.0411(9)	0.078(9)
C33	-0.1268(6)	0.4012(4)	0.0529(9)	0.12(1)
C34	-0.0747(6)	0.4454(4)	0.0969(9)	0.11(1)
C35	0.0159(6)	0.4286(4)	0.1124(9)	0.071(8)
H31	0.0727(6)	0.3523(4)	0.0792(9)	0.31(2)
H32	-0.0857(6)	0.3219(4)	0.0132(9)	0.31(2)
H33	-0.1904(6)	0.4012(4)	0.0343(9)	0.31(2)
H34	-0.0968(6)	0.4805(4)	0.1134(9)	0.31(2)
H35	0.0658(6)	0.4503(4)	0.1412(9)	0.31(2)

Tab. 10. Atomparameter von 6a

ATOM	X	Y	Z	UEQ
MO1	0.1705(1)	0.5225(1)	0.3935(1)	0.0229(6)
MO2	0.3506(1)	0.4006(1)	0.3598(1)	0.0204(5)
CO	0.2367(1)	0.5457(2)	0.2335(1)	0.026(1)
C1	0.2152(9)	0.364(1)	0.3021(8)	0.025(7)
C3	0.308(1)	0.488(2)	0.1528(9)	0.048(9)
C4	0.130(1)	0.546(2)	0.1646(9)	0.043(9)
C5	0.263(1)	0.745(2)	0.2377(9)	0.037(9)
C6	0.392(1)	0.617(2)	0.3749(8)	0.032(8)
C7	0.337(1)	0.409(2)	0.4847(9)	0.037(8)
C13	0.155(1)	0.326(2)	0.454(1)	0.043(9)
C14	0.057(1)	0.463(2)	0.3274(9)	0.040(9)
O3	0.355(1)	0.459(2)	0.0976(8)	0.08(1)
O4	0.064(1)	0.545(2)	0.1193(8)	0.08(1)
O5	0.278(1)	0.872(1)	0.2343(7)	0.063(8)
O6	0.4209(8)	0.736(1)	0.3864(7)	0.045(7)
O7	0.3399(8)	0.407(1)	0.5634(6)	0.047(6)
O13	0.145(1)	0.211(2)	0.4882(9)	0.071(9)
O14	-0.0153(8)	0.428(2)	0.2919(8)	0.062(8)
C2	0.174(1)	0.215(2)	0.2634(9)	0.038(8)
H11	0.215(1)	0.141(2)	0.2261(9)	0.11(2)
H12	0.124(1)	0.274(2)	0.2186(9)	0.11(2)
H13	0.139(1)	0.148(2)	0.3094(9)	0.11(2)
C8	0.5031(7)	0.322(1)	0.3770(9)	0.07(1)
C9	0.4748(7)	0.330(1)	0.2852(9)	0.07(1)
C10	0.4059(7)	0.218(1)	0.2657(9)	0.06(1)
C11	0.3917(7)	0.141(1)	0.3455(9)	0.06(1)
C12	0.4518(7)	0.206(1)	0.4144(9)	0.06(1)
H1	0.5547(7)	0.393(1)	0.4124(9)	0.11(2)
H2	0.5009(7)	0.407(1)	0.2383(9)	0.11(2)
H3	0.3705(7)	0.195(1)	0.2014(9)	0.11(2)
H4	0.3437(7)	0.049(1)	0.3527(9)	0.11(2)
H5	0.4575(7)	0.172(1)	0.4830(9)	0.11(2)
C15	0.1954(9)	0.788(1)	0.4230(6)	0.05(1)
C16	0.2313(9)	0.708(1)	0.4999(6)	0.047(9)
C17	0.1578(9)	0.630(1)	0.5346(6)	0.05(1)
C18	0.0765(9)	0.661(1)	0.4790(6)	0.06(1)
C19	0.0997(9)	0.759(1)	0.4100(6)	0.06(1)
H6	0.2340(9)	0.858(1)	0.3815(6)	0.11(2)
H7	0.3021(9)	0.707(1)	0.5273(6)	0.11(2)
H8	0.1629(9)	0.559(1)	0.5929(6)	0.11(2)
H9	0.0089(9)	0.618(1)	0.4877(6)	0.11(2)
H10	0.0528(9)	0.803(1)	0.3570(6)	0.11(2)

Tab. 11. Atomparameter von 11a

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z	$U_{eq}$
Co1	0.3186(2)	0.6650(1)	0.2986(1)	Co1'	0.1436(2)	0.3736(1)	0.0222(1)	0.0279(9)
Co2	0.5121(2)	0.6144(1)	0.3485(1)	Co2'	0.1006(2)	0.3291(1)	0.1634(1)	0.0304(9)
Co3	0.3979(2)	0.6629(1)	0.4684(1)	Co3'	0.2663(2)	0.3948(1)	0.1738(1)	0.0293(9)
Mo	0.2569(1)	0.5922(0)	0.4027(1)	Mo'	-0.0132(1)	0.4091(0)	0.1612(1)	0.0261(5)
Cl	0.341(1)	0.6024(4)	0.2735(8)	Cl'	-0.033(1)	0.3555(4)	0.0753(8)	0.030(7)
C2	0.328(1)	0.5811(4)	0.1787(8)	C2'	-0.156(1)	0.3342(5)	0.0208(9)	0.046(8)
C3	0.360(1)	0.7154(4)	0.381(1)	C3'	0.340(2)	0.3925(5)	0.0393(9)	0.055(9)
O3	0.375(1)	0.751(3)	0.3862(8)	O3'	0.444(1)	0.3991(5)	0.0072(7)	0.102(9)
C4	0.422(1)	0.5945(5)	0.502(1)	C4'	0.111(1)	0.3918(4)	0.2767(9)	0.038(8)
O4	0.490(1)	0.5782(4)	0.5629(7)	O4'	0.1276(9)	0.3885(3)	0.3581(6)	0.050(7)
Cl1	0.420(2)	0.6872(6)	0.203(1)	Cl1'	0.188(1)	0.3226(5)	-0.0357(8)	0.042(8)
O11	0.479(2)	0.6997(5)	0.144(1)	O11'	0.212(1)	0.2918(4)	-0.0740(8)	0.075(9)
Cl2	0.146(1)	0.6758(4)	0.2469(8)	Cl2'	0.086(1)	0.4061(5)	-0.0787(9)	0.037(8)
O12	0.036(1)	0.6790(4)	0.2134(7)	O12'	0.045(1)	0.4253(4)	-0.1414(7)	0.059(7)
C21	0.633(1)	0.5685(3)	0.2747(9)	C21'	-0.0325(9)	0.2778(3)	0.1992(8)	0.059(9)
C22	0.663(1)	0.5636(3)	0.3730(9)	C22'	0.0476(9)	0.2903(3)	0.2816(8)	0.054(9)
C23	0.718(1)	0.6046(3)	0.4079(9)	C23'	0.1935(9)	0.2834(3)	0.2643(8)	0.057(9)
C24	0.721(1)	0.6349(3)	0.3311(9)	C24'	0.2036(9)	0.2667(3)	0.1711(8)	0.064(9)
C25	0.669(1)	0.6126(3)	0.2488(9)	C25'	0.0639(9)	0.2631(3)	0.1309(8)	0.072(9)
C31	0.572(2)	0.6810(5)	0.4965(9)	C31'	0.390(2)	0.3558(5)	0.218(1)	0.044(9)
O31	0.680(1)	0.6958(4)	0.5198(8)	O31'	0.480(1)	0.3324(4)	0.244(1)	0.086(9)
C32	0.325(2)	0.6865(5)	0.571(1)	C32'	0.371(1)	0.4411(4)	0.2128(9)	0.032(7)
O32	0.276(1)	0.7033(5)	0.6329(8)	O32'	0.444(1)	0.4690(3)	0.2371(8)	0.060(7)
C41	0.142(1)	0.6455(4)	0.4380(8)	C41'	0.113(1)	0.4543(5)	0.1016(8)	0.038(8)
O41	0.0532(9)	0.6693(3)	0.4583(7)	O41'	0.162(1)	0.4856(3)	0.0685(6)	0.050(7)
C42	0.1571(9)	0.5284(3)	0.3305(4)	C42'	-0.245(1)	0.4307(5)	0.1160(6)	0.077(9)
C43	0.0459(9)	0.5540(3)	0.3679(4)	C43'	-0.174(1)	0.4684(5)	0.1550(6)	0.075(9)
C44	0.0663(9)	0.5553(3)	0.4676(4)	C44'	-0.141(1)	0.4595(5)	0.2516(6)	0.055(8)
C45	0.1902(9)	0.5303(3)	0.4918(4)	C45'	-0.191(1)	0.4163(5)	0.2724(6)	0.051(8)
C46	0.2463(9)	0.5137(3)	0.4071(4)	C46'	-0.256(1)	0.3985(5)	0.1886(6)	0.073(9)

Gemäß D: 0.27 g (0.45 mmol) **6a** und 0.25 g (0.51 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in 20 ml Toluol wurden 2 d unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 10 ml eingengt, mit 20 ml Hexan vermischt und über eine  $45 \times 2.5$  cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, braungrün): Spur einer unbekannteten Substanz. 2. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, hellrot): 40 mg  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ . 3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, grün): 70 mg (26%) **6a**. 4. Fraktion (Hexan/Benzol 1:3, gelborange): 20 mg einer nichtidentifizierten Verbindung. 5. Fraktion (Benzol, grünbraun): nach Kristallisation aus 20 ml Hexan/Benzol (4:1) bei 0°C fielen 40 mg (18%) **13a** an.

Gemäß D: 0.40 g (0.60 mmol) **6b** und 0.30 g (0.61 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in 20 ml Toluol wurden 10 h unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. auf 10 ml eingengt, mit 20 ml Hexan vermischt und über eine  $35 \times 3.5$  cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, rot): wenig  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ . 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, grün): 60 mg (15%) **6b**. 3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:3, rotbraun): nach Kristallisation aus Hexan/Benzol (5:1) bei -30°C fielen 30 mg (8%) **13b** in Form eines schwarzen Pulvers an, das nicht ganz analysenrein war und das sich bei 123°C zersetzt, ohne zu schmelzen.

Gemäß D: 0.75 g (1.16 mmol) **6c** und 0.57 g (1.16 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in 50 ml Toluol wurden 20 h bei 105°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wurde mit 50 ml Hexan vermischt und über eine  $15 \times 6.5$  cm-Kieselgelsäule (aufgeschlammmt mit Hexan/Benzol 2:1) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, rot): 0.20 g  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ . 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:2, hellgrün): Spur einer nichtidentifizierten Substanz. 3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:3, grün): 0.50 g (67%) **6c**. 4. Fraktion (Benzol, braun): nach Kristallisation aus 20 ml Hexan/Benzol (3:1) bei 0°C und Waschen mit *n*-Pentan resultierten 50 mg (18%) **13c**.

**Strukturanalysen**\*): Alle kristallographischen Details sind in Tab. 6 zusammengefaßt, Tab. 7–11 geben die Atomparameter der fünf Komplexe. Die Datensätze wurden auf einem Nonius-CAD 4-Diffraktometer erhalten. Alle Strukturen wurden mit Direktmethoden (SHELX) gelöst. Bei den Verfeinerungen wurden die  $\text{C}_5\text{H}_5$ - und  $\text{CH}_3$ -Einheiten als starre Körper behandelt. Bei **11a** wurden die Wasserstoffatome nicht mit verfeinert. Mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Zu den Berechnungen dienten die Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$ .

\*): Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51373, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- <sup>1)</sup> W. L. Gladfelter und G. L. Geoffroy, Adv. Organomet. Chem. **18**, 207 (1980).
- <sup>2)</sup> H. Vahrenkamp, Adv. Organomet. Chem. **22**, 169 (1983).
- <sup>3)</sup> D. Seyferth, Adv. Organomet. Chem. **14**, 97 (1976).
- <sup>4)</sup> H. Vahrenkamp, Comments Inorg. Chem., im Druck.
- <sup>5)</sup> H. Beurich und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2385 (1982).
- <sup>6)</sup> H. Beurich, R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2409 (1982).
- <sup>7)</sup> S. Jensen, B. H. Robinson und J. Simpson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1983**, 1081.
- <sup>8)</sup> C. v. Schnering, T. Albiez, D. Mani und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- <sup>9)</sup> T. I. Voyevodskaya, I. M. Pribytkova und Y. A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem. **37**, 187 (1972).
- <sup>10)</sup> M. Green, S. J. Porter und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1983**, 513.
- <sup>11)</sup> P. W. Sutton und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **89**, 261 (1967).
- <sup>12)</sup> G. Schmid, K. Bartl und R. Boese, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1277 (1977).
- <sup>13)</sup> K. Schlöter, U. Nagel und W. Beck, Chem. Ber. **113**, 3775 (1980).
- <sup>14)</sup> C. H. Wei, Inorg. Chem. **8**, 2384 (1969).
- <sup>15)</sup> E. Roland und H. Vahrenkamp, Organometallics **2**, 1048 (1983).
- <sup>16)</sup> R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).

[102/85]