

Überdachungsreaktionen von $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ mit Haupt- und Nebengruppenelement-Reagenzien

Eckehart Roland, Wolfgang Bernhardt und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 28. Januar 1986

Der reaktive Cluster $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ wurde mit zahlreichen anorganischen, elementorganischen und organischen Reagenzien umgesetzt, die potentielle Vorläufer von μ_3 -verbrückenden Vierelektronenliganden sind. Überdachung konnte erzielt werden mit $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ zu $\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}$, mit RPH_2 ($\text{R} = \text{Me, Ph, Tol}$) zu $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{PR}$ (**3a–c**), mit MeAsH_2 zu $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{AsMe}$ (**4**), mit H_2S , HSEt und S_8 zu $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{S}$ (**5**), mit Ph_2Se_2 zu $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{Se}$ (**6**), mit $\text{TolC}\equiv\text{WCp}(\text{CO})_2$ zu $\text{RuCo}_2\text{W}(\text{CTol})\text{Cp}(\text{CO})_{10}$ (**8**) und mit $\text{L}_n\text{M}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe, Cp}(\text{CO})_2\text{Ru, Cp}(\text{CO})_3\text{W}$) zu $\text{RuCo}_2\text{M}(\text{C}_2\text{Ph})(\text{CO})_8\text{L}_n$ (**9, 10, 12**). Mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{MoCp}(\text{CO})_2$ wurden Fragmentierungsprodukte erhalten, mit $t\text{BuNC}$ trat CO-Substitution ein. Die neuen Vierkerncluster $\text{RuCo}_2\text{W}(\text{CTol})\text{Cp}(\text{CO})_{10}$ (**8**), $\text{RuCo}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Cp}(\text{CO})_{10}$ (**9**) und $\text{RuCo}_2\text{W}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Cp}(\text{CO})_{11}$ (**12**) wurden durch Kristallstrukturanalyse belegt.

Capping Reactions of $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ with Main Group and Transition Element Reagents

The reactive cluster $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ was treated with numerous inorganic, organo-element, and organic reagents which are potential precursors of μ_3 -bridging four electron ligands. Capping could be achieved with $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ forming $\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}$, with RPH_2 ($\text{R} = \text{Me, Ph, Tol}$) forming $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{PR}$ (**3a–c**), with MeAsH_2 forming $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{AsMe}$ (**4**), with H_2S , HSEt , or S_8 forming $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{S}$ (**5**), with Ph_2Se_2 leading to $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{Se}$ (**6**), with $\text{TolC}\equiv\text{WCp}(\text{CO})_2$ forming $\text{RuCo}_2\text{W}(\text{CTol})\text{Cp}(\text{CO})_{10}$ (**8**), and with $\text{L}_n\text{M}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ ($\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe, Cp}(\text{CO})_2\text{Ru, Cp}(\text{CO})_3\text{W}$) forming $\text{RuCo}_2\text{M}(\text{C}_2\text{Ph})(\text{CO})_8\text{L}_n$ (**9, 10, 12**). With $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ and $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}\equiv\text{MoCp}(\text{CO})_2$ fragmentation products were obtained, $t\text{BuNC}$ led to CO substitution. The new tetranuclear clusters $\text{RuCo}_2\text{W}(\text{CTol})\text{Cp}(\text{CO})_{10}$ (**8**), $\text{RuCo}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Cp}(\text{CO})_{10}$ (**9**), and $\text{RuCo}_2\text{W}(\text{C}_2\text{Ph})\text{Cp}(\text{CO})_{11}$ (**12**) were confirmed by crystal structure analyses.

Unter den Reaktionen der Organometall-Cluster kommt denjenigen eine besondere Bedeutung zu, die Material zur Cluster-Oberflächen-Analogie liefern. Denn während die Identifizierung der agierenden Spezies bei Oberflächenreaktionen beträchtlichen Aufwand erfordert, gelingt sie für Substrate, die mit mehreren Metallatomen eines Clusters verknüpft sind, mit den üblichen Methoden der Strukturanalyse. Da gleichzeitig für eine Reihe von Fällen Analogie zwischen Cluster- und Oberflächen-gebundenen Spezies festgestellt wurde¹⁾, können Bindungsart und Reaktionen von Substraten, die über Mehrzentren-Verknüpfung an Cluster gebunden sind, Indizien zur Chemie auf Oberflächen liefern.

Der erste Schritt einer chemischen Realisierung dieses Konzepts ist die Mehrzentren-Anbindung der Substrate, die als chemische Reaktion eine Überdachungsreaktion (engl.

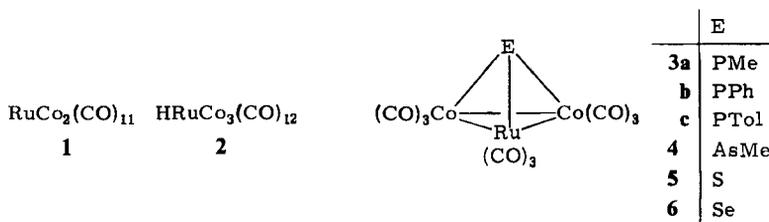
capping reaction) ist. In der Regel muß eine solche Reaktion mechanistisch kompliziert sein, denn es müssen stets mehrere Liganden entfernt und mehrere Metall-Überdachungsligand-Bindungen geknüpft werden. Nichtsdestoweniger sind zahlreiche Cluster-Überdachungen beschrieben^{2,3)}, und die ältesten Beispiele der drei Grundtypen Metall-Überdachung⁴⁾, Hauptgruppenelement-Überdachung⁵⁾ und Organoligand-Überdachung⁶⁾ stammen schon von *Hieber* und seinen Schülern.

Ein mit der mechanistischen Kompliziertheit verknüpft Problem der Überdachungsreaktionen ist ihre eingeschränkte Vorhersagbarkeit, die auch daher rührt, daß oft drastische Reaktionsbedingungen nötig sind. Eine Vermeidung dieser Einschränkungen setzt Ausgangscluster hoher Reaktivität und Produktcluster bevorzugter Stöchiometrie und Geometrie voraus. Beides scheint für den von uns aufgefundenen labilen Cluster $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ (**1**)⁷⁾ und seine Überdachungsprodukte zuzutreffen. Wie sich bei seiner Umsetzung mit Alkinen zeigte⁸⁾, nimmt er diese sehr leicht als Vierelektronen-Liganden auf, wobei er zwei CO-Gruppen abgibt und Produkte der Zusammensetzung $(\mu_3\text{-L})\text{M}_3(\text{CO})_9$ liefert. Diese Zusammensetzung demonstriert ihre geometrische und elektronische Begünstigung durch ihr besonders häufiges Vorkommen in der Clusterchemie.

In der Annahme, daß auch andere Vierelektronen-Liganden sich derart mit der $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ -Einheit verknüpfen lassen sollten, setzten wir **1** mit einer großen Zahl von anorganischen, elementorganischen und organischen Reagenzien um, die Vierelektronenliganden sind oder als Vorläufer für solche in Frage kommen. Die vorliegende Arbeit, von der Teile schon kurz mitgeteilt wurden⁹⁾, soll belegen, daß eine ganze Reihe davon tatsächlich wie beabsichtigt reagierte.

Umsetzungen

Zunächst wurden die rein anorganischen Anwendungen des Überdachungsprinzips in Form von Cluster-Expansionsreaktionen ausprobiert. Hier war der Erfolg am geringsten. Nur mit $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ konnte Aufbau zum Vierkerncluster-Anion $\text{RuCo}_3(\text{CO})_{12}^-$ erzielt werden, aus dem nach Ansäuern das Cluster-Hydrid **2** isoliert wurde. Alle anderen Reagenzien ($\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$, $\text{MoCp}(\text{CO})_3^-$, $\text{FeCp}(\text{CO})_2^-$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{HMoCp}(\text{CO})_3$) induzierten die Fragmentierung von **1**, zumeist unter Bildung einfacher Metallcarbonylverbindungen. Die Darstellung von **2** auf diese Weise funktioniert zwar besser als die erste beschriebene¹⁰⁾, jedoch ist inzwischen eine einfachere aus RuCl_3 -Hydrat und $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ gefunden worden¹¹⁾.



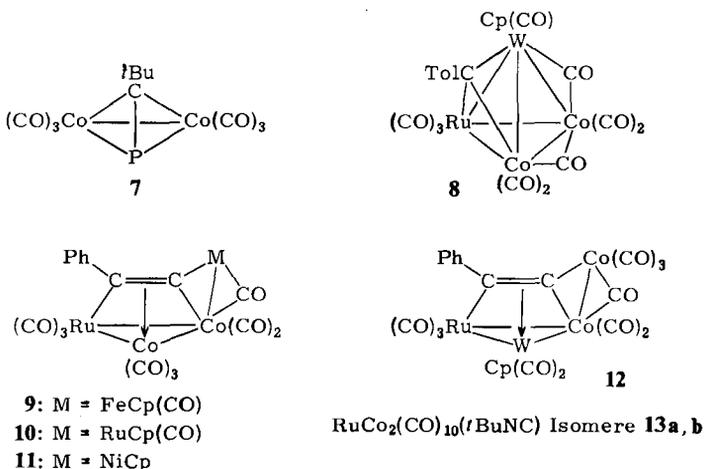
Sehr unproblematisch gestaltete sich die Überdachung von **1** mit Einheiten aus der fünften und sechsten Hauptgruppe. Erwartungsgemäß setzten sich die Rea-

genzien H_2E mit $E = PMe, PPh, PTol, AsMe$ und S rasch mit **1** um, wobei unter H_2 - und CO -Abspaltung in vernünftigen Ausbeuten die Überdachungsprodukte mit μ_3 -E-Liganden **3a–c**, **4** und **5** entstanden. H_2S allerdings war wie gegenüber den meisten Cobaltcarbonylverbindungen auch gegenüber **1** zu reaktiv, um in guten Ausbeuten zu **5** zu führen. Besser war elementarer Schwefel, und die beste Ausbeute an **5** wurde mit Ethylmercaptan erzielt. Entsprechendes hatte sich schon bei der bequemen Synthese von $FeCo_2(CO)_9S$ aus $Fe(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$ und $EtSH$ nach Markó¹²⁾ gezeigt und ließ sich auch zur leichten Synthese von **5** im größeren Maßstab aus $Ru_3(CO)_{12}$, $Co_2(CO)_8$ und $EtSH$ ¹³⁾ nutzen. In analoger Weise gelang Selen-Überdachung zu **6** aus **1** und Diphenyldiselenid, und wieder bestand der bequemere Weg zu **6** in der Umsetzung zwischen $Ru_3(CO)_{12}$, $Co_2(CO)_8$ und Ph_2Se_2 . In **3–6** ist die μ_3 -E-Gruppe jeweils ein Vierelektronen-Ligand. Entsprechende Überdachungen mit H_2E -Reagenzien sind auch in anderen Zusammenhängen schon beschrieben worden, vgl. die Umsetzungen von $Ru_3(CO)_{12}$ mit $PhPH_2$ ¹⁴⁾ oder H_2S ¹⁵⁾. Das Ungewöhnliche bei **1** ist seine hohe Reaktionsbereitschaft, die Reaktionen bei und unterhalb Raumtemperatur zuläßt und die sich am deutlichsten in der spontanen Entschwefelung von Ethylmercaptan zeigt, die sonst in der Regel eine Hochtemperaturreaktion ist.

Neben den Hauptgruppenelement-Vierelektronen-Liganden sind Dreifachbindungssysteme gut zur Überdachung von Metall-Dreiecken geeignet²⁾. Dies hatte sich auch in den Umsetzungen von **1** mit Alkinen bestätigt⁶⁾. Es bestand deshalb Hoffnung, daß **1** auch gegenüber Element-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Dreifachbindungen reaktiv sein würde. Beides bestätigte sich, allerdings unter Abbau des Cluster-Gerüsts. Mit dem Phospha-Alkin $tBuC\equiv P$ entstanden als identifizierte Produkte nur solche, die kein Ruthenium mehr im Cluster besitzen. Von diesen enthält der Zweikernkomplex **7**¹⁶⁾ das Phosphaalkin tatsächlich als Vierelektronen-Liganden, während das nur spektroskopisch identifizierte $Co_3(CO)_9(\mu_3-C-tBu)$ auch den Phosphor verloren hat. Der Zweikernkomplex $[Cp(CO)_2Mo]_2$ mit $Mo-Mo$ -Dreifachbindung war zu reaktiv für **1**. Wie die Carbonylmetall-Anionen und -Hydride induzierte er völlige Fragmentierung unter Bildung einfacher Metallcarbonyl-Produkte. Ein gut geeignetes Reagenz für **1** war der Fischersche Carbinkomplex $Tol-C\equiv WCp(CO)_2$, dessen Reaktivität von Stone am häufigsten genutzt wurde¹⁷⁾. Das entstehende Produkt **8** läßt sich wie ein Alkin-überdachter $RuCo_2(CO)_9$ -Komplex ansehen. Er wird hier im wesentlichen deshalb als Tetraeder-Cluster mit μ_3 -Alkyldin-Ligand gezeichnet, um die Verwirklichung der 18-Elektronen-Bilanz für alle Metallatome verständlich zu machen.

Da es eine große Zahl von Organometall-Acetylenen gibt, lag es nahe, auch deren Umsetzungen mit **1** in Analogie zu denen der Alkine zu untersuchen. Neben der zu erwartenden Überdachung durch den Alkin-Teil boten sie durch ihren Metall-Bestandteil auch Gelegenheit zu einer neuartigen Cluster-Aufbaureaktion. Dies bestätigte sich bei denjenigen Umsetzungen, die erfolgreich verliefen. Als Prototyp kann die Reaktion mit $Cp(CO)_2Fe-C\equiv CPh$ gelten, die den Cluster **9** lieferte. In ihm ist sowohl die normale Alkin-Überdachung als auch (nach Abspaltung eines CO -Liganden) eine neue Metall-Metall-Verknüpfung eingetreten.

Die in hoher Ausbeute verlaufende Bildung von **9** ließ sich mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{-Ru-C}\equiv\text{CPh}$ unter Bildung von **10** reproduzieren. Mit $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ni-C}\equiv\text{CPh}$ entstand weniger gut die nicht analysenreine Verbindung **11**. Überraschend war das Ergebnis der Umsetzung mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W-C}\equiv\text{CPh}$. Im entstehenden Cluster **12** haben Wolfram und Cobalt als Bestandteile des „Überdachungsliganden“ und des „Basisclusters“ die Plätze getauscht, was wiederum auf die Labilität unserer Ausgangsverbindung aufmerksam macht. Die Cluster **9–12** repräsentieren eine neue Art der Bindung eines Acetylid-Liganden an vier Metallatome, die bisher zumeist die C_2 -Einheit zwischen den in einer Bicyclobutan-Anordnung gefalteten Metallatomen enthielten¹⁸⁾. Für weitere Acetylide $\text{X-C}\equiv\text{CR}$ mit $\text{X} = \text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}$, $\text{Cp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}$, Ph_3PAu , $(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Mn}$, $\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}$, Cu und Ph_2P scheiterten die Überdachungsversuche an der Unübersichtlichkeit der Reaktionsabläufe und der geringen Menge oder Zersetzlichkeit der Produkte.



Von den rein organischen Reagenzien scheinen nur die Alkine zur Überdachung von **1** geeignet zu sein. Alle anderen verlangten zu ihrer Aktivierung Bedingungen, die drastischer waren als diejenigen zur Zersetzung von **1**. So konnten mit Nitrilen, Cyclopentadien, Butadien, 1,3-Cyclohexadien, Diazomethan und Trimethylsilylazid keine neuen Verbindungen erhalten werden. Einzig *tert*-Butylisonitril lieferte bei vorsichtiger Reaktionsführung zwei Derivate **13a** und **b**, die zwei isomere Monosubstitutionsprodukte zu sein scheinen. Die Verhältnisse dürften hier wie bei der Phosphansubstitution an $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{S}^{13)}$ sein, insofern als sich zuerst **13a** bildete, das leicht in das einzig rein isolierbare **13b** überging, was wieder darauf hindeutet, daß an Cobalt und Ruthenium vergleichbar große Substitutionslabilität vorliegt.

Insgesamt zeigen die Reaktionen von **1**, daß seine Labilität von Vorteil wie von Nachteil ist. Zwar ist das Capping-Prinzip im bisher größten Umfang verwirklicht worden, doch naheliegende und Nutzen versprechende Reaktionswege wie die Überdachung mit sehr reaktiven Dreifachbindungssystemen oder der Nitren-Bau-

gruppe blieben unzugänglich. Ausbaufähig dürften sein die Einbringung terminaler Alkine und des Acetylens selbst⁸⁾, die sonst bei Clustern kaum möglich sind, und die Reaktivität der Acetylid-Cluster **9**–**12**.

Produktidentifizierung

Die bekannten Komplexe **2**¹¹⁾, **5**¹³⁾ und **7**¹⁶⁾ wurden durch Spektrenvergleich identifiziert. Für die Hauptgruppenelement-überdachten Produkte **3**–**6** existieren die FeCo₂-Analoge, z. B. mit E = PPh¹⁹⁾ und S²⁰⁾, deren Spektren ähnlich sind. Zudem wurde **3b** durch ein EI-Massenspektrum abgesichert. Zu jedem der Produkttypen **8** bzw. **9**–**11** bzw. **12** mußte eine Kristallstrukturanalyse die Konstitution festlegen (s. u.). Die Spektren sind damit in Übereinstimmung; für **8**, **9** und **10** auch die Massenspektren. Die nicht analysenreine Substanz **11** läßt sich wegen der generellen Verwandtschaft der IR-Spektren mit typischen Banden bei ca. 2080, 2050 und 2035 cm⁻¹ in den Strukturtyp von **9** und **10** mit einordnen. Die beiden Isomeren **13a** und **b** wurden im wesentlichen über das EI-Massenspektrum von **13b** als Derivate von **1** erkannt. Ihre Spektren erlauben aber keine genauere Konstitutions- oder Konfigurationszuordnung. Tab. 1 faßt die spektroskopischen Daten zusammen.

Tab. 1. IR (C₆H₁₂, cm⁻¹)- und ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, int. TMS, ppm, Hz) der neuen Verbindungen

Nr.	ν (CO)	δ (J)
3a	2099s 2072ss 2052sst 2046sst 2032st 2020s 1981s	1.90 (14.0) ^{a)}
3b	2092s 2049sst 2045Sch 2032st 2020Sch 1983s	7.4 (M)
3c	2094s 2050sst 2048Sch 2030m 2010s 1982s	1.88 (CH ₃ -Gruppe) ^{a)}
4	2091s 2069ss 2051sst 2042sst 2027st 2012s 1982s	2.03 ^{a)}
6	2100ss 2082ss 2062sst 2031st 1997s	
8	2076st 2032sst 2008m 1992m 1860s, br 1795s, br ^{b)}	7.3 (M) 5.39 2.34
9	2085st 2048sst 2035Sch 2032sst 2020st 2008st 1985s 1981m 1961ss 1912ss 1847m	7.6 (M) 4.82
10	2088m 2049sst 2038sst 2020m 2008m 1855s	7.5 (M) 5.23
11	2084m 2058sst 2040sst 2023m 1995m 1865s	7.5 (M) 5.40
12	2078m 2052sst 2018sst 2009st 1998Sch 1981m 1975m 1832s	7.5 (M) 5.19
13a	2106s 2050sst 2040st 2035sst 2020Sch 1995s 1975m 1964m	1.54
13b	2088m 2045sst 2030sst 2010s 1988s 1980s 1915ss 1898s 1817s 1800m	1.54

^{a)} NMR-Spektrum in Benzol. — ^{b)} IR-Spektrum in CHCl₃.

Strukturanalysen

Die drei kristallographisch untersuchten Komplexe **8**, **9** und **12** lassen sich alle als Abkömmlinge des RuCo₂(CO)₉–(μ₃-η²-RC≡CR)-Typs auffassen. Durch charakteristische Variation dieses Grundtyps besitzen sie eine eigenständige Struktur-

und Bindungssituation, die für **9** und **12** neu ist. Details der Strukturbestimmungen finden sich im experimentellen Teil, Abb. 1–3 geben die Molekülstrukturen wieder, und Tab. 2 nennt die wesentlichen Abstände und Winkel im zentralen Molekülteil. Die M–C-, C–C- und C–O-Abstände bzw. die dazugehörigen Winkel in der Peripherie der Moleküle (einschließlich verbrückender bzw. semi-verbrückender Carbonylgruppen) sind normal.

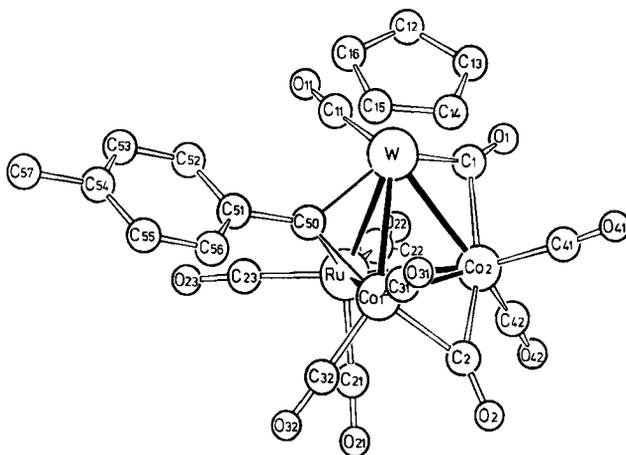
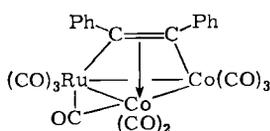
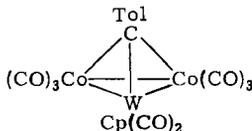


Abb. 1. Molekülstruktur von **8**

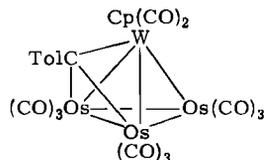
Der $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CTol}$ -Einheit in **8** läßt sich ohne Zwang der $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Bindungsmodus eines Alkins zuordnen. Im Unterschied zu den Komplexen $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9\text{-}(\text{R}_2\text{C}_2)$ ist das „Alkin“ hier aber nicht parallel zu einer Ru–Co-Bindung angeordnet, sondern senkrecht zur Ru–Co1-Bindung. Dies korrespondiert mit der Tatsache, daß im $\text{RuCo}_2(\text{CO})_8$ -Gerüst unter dem „Alkin“ eine CO-Gruppe fehlt, der ganze Komplex nach *Wade* damit wie ein *closo*- M_4C -Gebilde gezählt werden kann, was ihn elektronisch und strukturell zum M_3C_2 -Gerüst in $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{R}_2\text{C}_2)$ einordnet²¹⁾. Bequemer ist es, den Komplex als Vierkerncluster mit μ_3 -Alkyldin-Ligand einzustufen, womit sich leicht die 18-Elektronen-Bilanz für alle vier Metallatome realisieren läßt. Die Metall-Metall-Abstände in **8** lassen sich für den RuCo_2 -Teil gut mit denen in **14**⁹⁾ vergleichen (247/246 bzw. 257/256 bzw. 269/268 pm); die W–Co-Bindungen (Durchschnitt 271 pm) ähneln denen in **15**²²⁾ (267 pm); die Ru–W-Bindung (280 pm) ist deutlich kürzer als die Os–W-Bindungen in **16**²³⁾ (Durchschnitt 289 pm). Der Alkyldin-Ligand in **8** ist unsymmetrisch verbrückend, was sich am deutlichsten daran zeigt, daß Ru–C50 fast 20 pm länger ist als



14



15



16

W–C50 und daß W–C50 (204 pm) kürzer ist als die entsprechenden Abstände in **15** (210 pm) und **16** (214 pm). Dies deutet an, daß der „Alkin“-Ligand $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{CTol}$ in **8** seine Identität noch nicht ganz verloren hat, auch wenn seine W–C-Bindung gegenüber der im freien Liganden (182 pm²⁴) deutlich aufgeweitet ist.

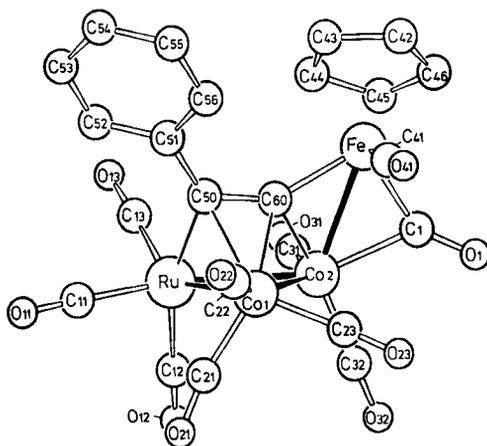


Abb. 2. Molekülstruktur von **9**

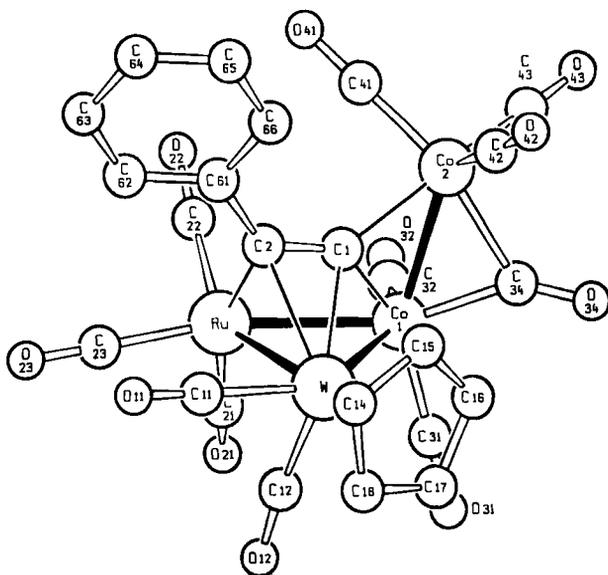


Abb. 3. Molekülstruktur von **12**

Die Strukturen von **9** und **12** lassen sich mit Bezug aufeinander und auf einige Heterometallexuster mit μ_3 -Organo-Überdachung diskutieren. In Tab. 2 sind analoge Abstände und Winkel für **9** und **12** jeweils nebeneinander gestellt. Acetylid-

Tab. 2. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **8**, **9** und **12**

8		9		12	
W-Ru	280.4(1)	Ru-Co1	257.0(2)	Ru-W	277.5(1)
W-Co1	273.9(2)	Ru-Co2	272.6(2)	Ru-Co1	268.5(2)
W-Co2	267.5(2)	Co1-Co2	252.2(3)	W-Co1	277.5(1)
Ru-Co1	256.2(2)	Co2-Fe	255.2(3)	Co1-Co2	250.9(2)
Ru-Co2	267.7(2)	Co1...Fe	362.5(3)	Co2...W	397.2(2)
Co1-Co2	246.0(2)	Ru-C50	210(1)	Ru-C2	213(1)
W-C50	204(1)	Ru...C60	260(1)	Ru...C1	239(1)
Ru-C50	223(1)	Co1-C50	212(1)	W-C2	229(1)
Co1-C50	196(2)	Co1-C60	207(1)	W-C1	226(1)
C50-C51	149 (2)	Co2-C60	190(1)	Co1-C1	191(1)
W-C50-C51	135(1)	Fe-C60	193(1)	Co2-C1	202(1)
Ru-C50-C51	129(1)	C50-C60	137(2)	C1-C2	130(1)
Co1-C50-C51	129(1)	C50-C51	150(1)	C2-C61	148(1)
		Ru-Co2-Fe	111.3(1)	Ru-Co1-Co2	105.0(1)
		Co1-Co2-Fe	91.2(1)	W-Co1-Co2	97.4(1)
		Co2-C60-C50	126.1(9)	Co1-C1-C2	137.2(7)
		Fe-C60-C50	148.3(9)	Co2-C1-C2	140.7(7)
		C60-C50-C51	129(1)	C1-C2-C61	135(1)

verbrückte Vierkerncluster dieses Typs gab es bisher nicht, und auch Vierkerncluster, die aus einem Metalldreieck mit externer Monometall-Einheit bestehen, sind erst in sehr kleiner Zahl bekannt^{18,25}. Trotz der externen Metall-Metall-Bindung lassen sich auch **9** und **12** am besten dem Alkin-verbrückten M_3 -Typ wie **14** zuordnen. Denn wie dort ist die acetylenische C-C-Einheit ungefähr parallel zu einer Metall-Metall-Bindung ausgerichtet (Ru-Co2 in **9**, Ru-Co1 in **12**), während in den normalen M_3 -Acetylid-Clustern¹⁸ diese Einheit senkrecht zu und über einer Metall-Metall-Bindung liegt. Als charakteristisches Phänomen der alkinverbrückten Cluster kommt in **9** wie in **14**⁸ zum Ausdruck, daß die zur C-C-Einheit parallele Ru-Co-Bindung deutlich länger ist als die andere (273/257 pm in **9**, 269/257 pm im **14**), während die Co-Co-Bindung (252 pm in **9**, 247 pm in **14**) normale Länge hat. Ähnlich, aber weniger deutlich, ist das Bild, wenn man **12** mit dem Vinyliden-verbrückten Cluster $\text{RuCoWCp}(\text{CO})_6(\mu_3\text{-CCHfBu})$ ²⁶ vergleicht: im Vergleich zu diesem ist die Ru-Co1-Bindung in **12** (269 pm) um 7 pm gedehnt, aber auch die W-Co1-Bindung (278 pm) um 5 pm. Die Anbindung des Acetylid- C_α -Atoms an Fe in **9** bzw. Co2 in **12** bewirkt jedoch auch deutliche Verzerrungen im Vergleich zur einfachsten M_3 -Alkin-Anordnung. So wird in **9** wie in **12** die C_2 -Einheit in Richtung auf das Rutheniumatom herausgedrängt. Dies zeigt sich z. B. darin, daß die Abstände Ru...C60 in **9** (260 pm) und Ru...C1 in **12** (239 pm) eine Wechselwirkung des Rutheniums auch mit dem α -C-Atom andeuten. Der acetylenische C-C-Abstand in **9** (137 pm) und **12** (130 pm) ist sehr verschieden. Genauere Aussagen als die, daß er im Doppelbindungsbereich liegt und sich bei den Werten für Alkin- und Vinyliden-verbrückte Dreikerncluster^{8,18} einordnet, lassen sich deshalb nicht machen. Bei den einfachen Acetylid-verbrückten Dreikernclustern¹⁸ sind diese C-C-Bindungen aber meistens kürzer.

Beim Versuch, den unterschiedlichen Reaktionsverlauf bei der Bildung von **9** und **12** aus ihren Strukturen zu verstehen, wird ein wichtiges Phänomen bezüglich

der Mobilität von Cluster-Gerüsten bzw. von organischen Fragmenten auf Metall-Aggregaten deutlich. Ausgangspunkt der Interpretation ist die Tatsache, daß das externe Metallatom im Einflußbereich der beiden nicht direkt damit verknüpften Metallatome ist, vgl. die Bindungswinkel und $\text{Co}1 \cdots \text{Fe}$ - bzw. $\text{Co}2 \cdots \text{W}$ -Abstände in Tab. 2. Hierauf aufbauend läßt sich sagen, daß bei **12** eine geringfügige Annäherung von $\text{Co}2$ an Ru bei gleichzeitiger Auseinanderbewegung von W und Ru sowie geringer Verschiebung der C_2 -Einheit einen Zustand herbeiführen würde, der der Struktur von **9** entspricht (RuCo_2 -Dreieck mit W -Acetylid-Brücke). Eine solche Bewegung ist als Synchronprozeß vorstellbar. Sie kann die Bildung von **12** aus einem zu **9** analogen Vorläufer erklären. Einen Schritt weiter gedacht, mit $(\text{CO})_4\text{Co}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ als hypothetischer Abgangsgruppe, wird diese Reaktion zu einem Ersatz einer $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe im Ausgangscluster durch eine $\text{WCp}(\text{CO})_2$ -Einheit mit Hilfe des Reagenz $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}\equiv\text{CPh}$. Ohne auf den ersten Blick hiermit in Beziehung zu stehen, liefert der Strukturvergleich von **9** und **12** damit Indizien zum Mechanismus des Metallaustauschs an Organometall-Clustern²⁷.

Diese Arbeiten wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie*, der Firma *Heraeus* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die Massenspektren und Herrn Prof. Dr. G. Becker, Stuttgart, für die Überlassung von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben²⁸. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 12 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet. Die neuen Komplexe sind in Tab. 3 charakterisiert, ihre Namen gibt Tab. 4.

2: 200 mg (0.38 mmol) **1** in 20 ml Hexan wurden bei Raumtemp. innerhalb von 5 min zu einer Lösung von 90 mg (0.43 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ in 30 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Spuren nicht-ionischer Produkte wurden durch dreimaliges Auswaschen des Rückstands mit je 5 ml Hexan entfernt. Dann wurden 40 ml H_3PO_4 (40proz.) zugegeben und der Cluster **2** durch fünfmaliges Ausschütteln mit je 40 ml Hexan/Benzol (1:1) extrahiert. Die gesammelten Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Hexan/Benzol (4:1) kristallisiert, wobei 150 mg (56%) **2** in Form schwarzer Kristalle anfielen.

3a: Eine Lösung von 150 mg (1.21 mmol) $\text{MeP}(\text{O})(\text{OMe})_2$ in 10 ml Diethylether wurde innerhalb von 10 min bei Raumtemp. zu einer Suspension von 300 mg (7.9 mmol) LiAlH_4 in 20 ml Diethylether getropft. Das entweichende PH_3Me wurde direkt in eine auf -50°C temperierte Lösung von 300 mg (0.57 mmol) **1** in 50 ml Hexan geleitet. Dann wurde durch Entfernen des Kältebads langsam auf Raumtemp. erwärmt und 1 h gerührt. Nach Abfiltrieren von Ungelöstem wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (40×2 cm) mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Aus der ersten gelben Fraktion wurde in geringer Menge ein Gemisch nicht identifizierter Verbindungen erhalten, die Elution der zweiten roten Fraktion erbrachte **3a**. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus Hexan resultierten 110 mg (37%) **3a** in Form orangefarbener Blättchen.

3b: 250 mg (0.47 mmol) **1** in 20 ml Hexan wurden bei Raumtemp. innerhalb von 15 min unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 55 mg (0.50 mmol) PH_2Ph in 20 ml Hexan

Tab. 3. Charakterisierung der neuen Komplexe

Nr.	Schmp.	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	X
3a	81 (Zers.)	C ₁₀ H ₃ Co ₂ O ₉ PRu (517.0)	Ber. 23.23	0.58	Co 22.80
			Gef. 23.55	0.46	Co 22.38
3b	115	C ₁₅ H ₅ Co ₂ O ₉ PRu (579.1)	Ber. 31.11	0.87	Co 20.35
			Gef. 31.19	0.71	Co 19.85
			Molmasse 580 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)		
3c	116	C ₁₆ H ₇ Co ₂ O ₉ PRu (593.1)	Ber. 32.40	1.19	Co 19.87
			Gef. 32.55	0.97	Co 19.60
4	250 (Zers.)	C ₁₀ H ₃ AsCo ₂ O ₉ Ru (561.0)	Ber. 21.41	0.54	Co 21.01
			Gef. 21.77	0.44	Co 20.59
6	91	C ₉ Co ₂ O ₉ RuSe (550.0)	Ber. 19.66	0 26.18	Co 21.43
			Gef. 19.83	0 26.27	Co 21.11
8	196	C ₂₃ H ₁₂ Co ₂ O ₁₀ RuW (851.1)	Ber. C 32.46	1.42	W 21.60
			Gef. C 32.57	1.30	W 21.83
			Molmasse 852 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru und ¹⁸⁴ W)		
9	169	C ₂₃ H ₁₀ Co ₂ FeO ₁₀ Ru (721.1)	Ber. C 38.31	1.40	Co 16.34
			Gef. C 38.31	1.13	Co 16.77
			Molmasse 722 (FD-MS, bez. ¹⁰² Ru)		
10	195	C ₂₃ H ₁₀ Co ₂ O ₁₀ Ru ₂ (766.3)	Ber. 36.05	1.32	Co 15.38
			Gef. 35.82	1.31	Co 14.96
			Molmasse 766 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)		
12	173	C ₂₄ H ₁₀ Co ₂ O ₁₁ RuW (877.1)	Ber. 32.86	1.15	Co 13.44
			Gef. 33.04	1.10	Co 13.02
13b	275 (Zers.)	C ₁₅ H ₉ Co ₂ NO ₁₀ Ru (582.2)	Ber. 30.94	1.56	N 2.41
			Gef. 30.45	0.96	N 2.53
			Molmasse 583 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)		

Tab. 4. Benennung der neuen Komplexe

3a	Tricarbonyl-μ ₃ -(methylphosphiniden)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)-ruthenium(Co-Co, 2Co-Ru)
3b	Tricarbonyl-μ ₃ -(phenylphosphiniden)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)-ruthenium(Co-Co, 2Co-Ru)
3c	Tricarbonyl-μ ₃ -(p-tolylphosphiniden)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)-ruthenium(Co-Co, 2Co-Ru)
4	Tricarbonyl-μ ₃ -(methylarsiniden)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)-ruthenium(Co-Co, 2Co-Ru)
6	Tricarbonyl-μ ₃ -seleno-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)ruthenium(Co-Co, 2Co-Ru)
8	tetrahedro-μ _{Co1,W} -Carbonyl-carbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)(μ _{Co,Co} -carbonyl-dicarbonylcobalt-1)(dicarbonylcobalt-2)-μ _{Co₂,Ru,W} -(p-tolylmethylidene)-(tricarbonylruthenium)wolfram(Co-Co, 2Co-Ru, 2Co-W, Ru-W)
9	Tricarbonyl-μ ₃ -[μ _{Fe,Co} -carbonyl-carbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)(η ⁴ -phenylethynyl)eisen]-cyclo-(dicarbonylcobalt-1)(tricarbonylcobalt-2)ruthenium(Co-Co, Co-Fe, 2Co-Ru)
10	Tricarbonyl-μ ₃ -[μ _{Ru,Co1} -carbonyl-carbonyl(η ⁵ -cyclopentadienyl)(η ⁴ -phenylethynyl)ruthenium]-cyclo-(dicarbonylcobalt-1)(tricarbonylcobalt-2)-ruthenium(Co-Co, 3Co-Ru)
12	Dicarbonyl-(η ⁵ -cyclopentadienyl)-μ ₃ -[μ _{Co1,Co₂} -carbonyl-tricarbonyl(η ⁴ -phenylethynyl)cobalt-1]-cyclo-(dicarbonylcobalt-2)-(tricarbonylruthenium)wolfram(Co-Co, Co-Ru, Co-W, Ru-W)
13a, b	Tricarbonyl-cyclo-(μ-carbonyl-hexacarbonyldicobalt)(2-isocyano-2-methylpropan)ruthenium(Co-Co, 2Ru-Co)

versetzt. Nach Filtrieren wurde die Lösung i. Vak. auf 20 ml eingengt und an einer Kieselgelsäule (40×2 cm) chromatographiert. In einer gelben Vorfraktion wurde mit Hexan wenig $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, in der zweiten roten Fraktion dann **3b** eluiert. Einengen i. Vak. zur Trockne und Kristallisation aus Hexan erbrachten 200 mg (73%) **3b** in Form dunkelroter Nadeln.

3c: Zu 200 mg (0.38 mmol) **1** in 20 ml Hexan wurde innerhalb von 15 min bei Raumtemp. eine Lösung von 50 mg (0.40 mmol) PH_2Tol in 10 ml Hexan getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde in 20 ml Hexan aufgenommen, filtriert und **3c** durch Abkühlen des Filtrats auf 4°C kristallisiert. Ausb. 170 mg (76%), schwarze Kristalle.

4: Eine auf 0°C gekühlte Lösung von 200 mg (0.38 mmol) **1** in 40 ml Hexan wurde innerhalb von 30 min unter Rühren tropfenweise mit 35 mg (0.38 mmol) AsH_2Me in 10 ml Benzol versetzt. Nach Abfiltrieren eines schwarzen Niederschlags wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (40×2 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert. In einer gelben Vorfraktion wurde wenig $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ entfernt, **4** wurde aus der zweiten, roten Fraktion erhalten. Nach Kristallisation aus Hexan/Benzol (6:1) wurden 80 mg (38%) **4** in Form dunkelbrauner Kristalle isoliert.

5: a) *Aus 1 und H_2S :* Durch eine Lösung von 200 mg (0.38 mmol) **1** in 30 ml Hexan wurde bei Raumtemp. während 1 min ein H_2S -Strom geleitet und die Reaktionsmischung anschließend 15 min gerührt. Dann wurde ein schwarzer Niederschlag abfiltriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (40×2 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert. In einer gelben Vorfraktion wurde wenig $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ eluiert, **5** wurde aus der zweiten, rotbraunen Fraktion erhalten. Nach Kristallisation aus Hexan resultierten 30 mg (16%) **5** in Form schwarzer Kristalle.

b) *Aus 1 und Schwefel:* 200 mg (0.38 mmol) **1** und 15 mg (0.47 mmol) Schwefel wurden in 20 ml Benzol 20 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde ein schwarzer Niederschlag abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Hexan umkristallisiert, wobei 50 mg (26%) **5** anfielen.

c) *Aus 1 und EtSH:* 100 mg (0.19 mmol) **1** und 15 mg (0.24 mmol) EtSH wurden in 30 ml Hexan 16 h bei Raumtemp. belassen. Nach Abfiltrieren eines schwarzen Niederschlags wurde die Lösung i. Vak. auf 10 ml eingengt und an einer Kieselgelsäule (40×2 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert. 1. Fraktion (rotbraun): Nach Kristallisation aus Hexan resultierten 30 mg (31%) **5**. 2. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ zusammen mit anderen, nicht identifizierten Substanzen in geringer Menge.

d) *Aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und EtSH:* 2.0 g (3.1 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 3.2 g (9.4 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden mit 0.75 ml (0.63 g, 10.1 mmol) EtSH in 45 ml Hexan in einem Rotationsautoklaven (Volumen 0.5 l) nach Aufpressen von 60 bar H_2 - und 140 bar CO-Druck 6 h auf 150°C erhitzt. Nach Abkühlen des Autoklaven über Nacht und Rückführung auf Normaldruck lag **5** in Form schwarzer Kristalle vor. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und verworfen. Nach Waschen der Kristalle mit 5 ml *n*-Pentan und Trocknen i. Vak. resultierten 3.5 g (75%) **5**.

6: a) *Aus 1 und Ph_2Se_2 :* 200 mg (0.38 mmol) **1** und 60 mg (0.19 mmol) Ph_2Se_2 wurden in 40 ml Hexan 24 h bei Raumtemp. belassen. Danach wurde ein dunkelbrauner Niederschlag durch Filtrieren entfernt und die i. Vak. auf 10 ml eingengte Lösung an einer Kieselgelsäule (30×2 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert. In der ersten dunkelbraunen Fraktion war **6** enthalten, von dem nach Kristallisation aus Hexan 45 mg (22%) als schwarze Kristalle isoliert wurden.

b) Aus $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und Ph_2Se_2 : 300 mg (0.47 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 480 mg (1.40 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und 220 mg (0.70 mmol) Ph_2Se_2 wurden in 20 ml Hexan gelöst, wobei eine starke CO-Entwicklung zu beobachten war. Die Reaktionsmischung wurde in einen Rotationsautoklaven (Volumen 0.5 l) übergeführt und nach Aufpressen von 60 bar H_2 - und 120 bar CO-Druck 3 h auf 160°C erhitzt. Nach Abkühlen über Nacht und Ablassen des Drucks wurden 390 mg **6** als schwarze Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wurde an einer Kieselgelsäule (40×2 cm) mit Hexan als Laufmittel chromatographiert. Nach einer gelben Fraktion, die restliches $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ enthielt, wurde **6** in der zweiten dunkelbraunen Fraktion gewonnen. Nach Kristallisation aus Hexan resultierten weitere 120 mg **6**, womit die Gesamtausb. 510 mg (72%) betrug.

Umsetzung von **1** mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$: 640 mg (1.20 mmol) **1** und 150 mg (15.0 mmol) $t\text{BuCP}$ in 100 ml THF wurden bei -60°C zusammengegeben, gerührt und während 18 h auf Raumtemp. erwärmt. Nach Einengen i. Vak. zur Trockne wurde mit Hexan über eine 2×30 cm-Säule chromatographiert:

1. Fraktion (orange): ca. 20 mg **7**¹⁶⁾.

2. Fraktion (orangerot): ca. 200 mg eines Produktgemisches, das durch erneute Chromatographie (Mitteldruck, Lobar-Fertigsäulen, Hexan) aufgetrennt wurde. Hierbei fielen nach einem geringfügigen Vorlauf (orange) aus einer violetten Fraktion ca. 15 mg einer Substanz an, der auf Grund ihrer Spektren (wie Tab. 1, IR: 2100 s, 2050 sst, 2036 m, 2018 cm^{-1} s; $^1\text{H-NMR}$ 1.52 ppm) die Konstitution $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}-t\text{Bu})$ zugeschrieben wird.

Umsetzung von **1** mit $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$: Eine Lösung von 100 mg (0.19 mmol) **1** in 20 ml Benzol wurde innerhalb von 30 min bei Raumtemp. tropfenweise mit 90 mg (0.21 mmol) $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2$ in 20 ml Benzol versetzt. Dann wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (40×2 cm) mit Hexan/Benzol (3:1) als Laufmittel chromatographiert.

1. Fraktion (gelb): $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$,

2. Fraktion (braun): $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$,

3. Fraktion (rot): $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{Co}(\text{CO})_4$,

4. Fraktion (rot): $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$.

8: 200 mg (0.49 mmol) $\text{ToI}-\text{C}\equiv\text{WCp}(\text{CO})_2$ in 20 ml Hexan wurden auf einmal zu einer auf -15°C gekühlten Lösung von 200 mg (0.38 mmol) **1** in 30 ml Hexan gegeben. Durch Entfernen des Kältebads wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Dann wurde noch 30 min gerührt, anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (40×2 cm) chromatographiert. Die ersten drei Fraktionen wurden mit Hexan/Benzol (3:1) als Laufmittel erhalten, die vierte wurde mit Benzol eluiert.

1. Fraktion (dunkelgelb): Gemisch nicht identifizierter Verbindungen (gering).

2. Fraktion (weinrot): Spuren von **1**.

3. Fraktion (grün): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. resultierten 120 mg (46%) leicht verunreinigtes $\text{Co}_2\text{WCp}(\text{CO})_8\text{CTol}$ ²²⁾.

4. Fraktion (olivgrün): Durch Einengen i. Vak. zur Trockne und Kristallisation aus Toluol wurden 40 mg (12%) **8** in Form schwarzer Kristalle isoliert.

9: Zu 200 mg (0.38 mmol) **1** in 30 ml Hexan wurde innerhalb von 1 h bei Raumtemp. eine Lösung von 110 mg (0.40 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ in 20 ml Benzol getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand an einer Kieselgelsäule (40×2 cm) mit Hexan/Benzol (2:1) als Elutionsmittel chromatographiert.

1. Fraktion (gelb): geringe Menge eines Gemischs unbekannter Verbindungen.
2. Fraktion (weinrot): Reste von 1.
3. Fraktion (olivgrün): Durch Einengen i. Vak. zur Trockne und Kristallisation aus Hexan wurden 190 mg (69%) 9 als schwarze, stäbchenförmige Kristalle erhalten.

Tab. 5. Kristallographische Details

	8	9	12
Krist. aus	Toluol	n-Hexan	n-Hexan/CH ₂ Cl ₂
Kristall-Länge (mm)	0.33	0.58	0.45
-Breite (mm)	0.15	0.23	0.25
-Dicke (mm)	0.10	0.21	0.15
Raumgruppe	P2 ₁ /C	P2 ₁ /C	P2 ₁ /C
Z	4	4	4
a (pm)	1534.5(2)	1244.4(4)	947.3(6)
b (pm)	932.5(3)	1117.2(1)	1556.1(3)
c (pm)	1917.5(2)	1748.9(5)	1771.2(6)
β (Grad)	115.09(1)	97.92(3)	98.72(5)
V (nm ³)	2.485	2.408	2.581
d _{ber.} (g cm ⁻³)	2.27	1.99	2.26
d _{gef.} (g cm ⁻³)	2.27	1.99	2.21
Abs.-Korr.	nein	ja	nein
μ (cm ⁻¹)	68.7	26.7	47.3
Reflexe	3159	3424	2960
Reflex/Parameter-Verhältnis	9.9	10.9	8.7
R (Einheitswichtung)	0.043	0.075	0.034
Restelektroendichten (x 10 ⁻⁶ e pm ⁻³)	+1.1	+1.7	+1.5
	-2.4	-2.3	-0.5

Tab. 6. Atomparameter von 8

Atom	X	Y	Z	U _{Eq}	Atom	X	Y	Z	U _{Eq}
W	0.7989(1)	0.3457(1)	0.0059(1)	0.031(1)	C51	0.7106(5)	0.033(1)	-0.0651(5)	0.031(7)
Ru	0.8457(1)	0.1311(1)	0.1186(1)	0.037(1)	C52	0.7737(5)	-0.018(1)	-0.0945(5)	0.044(8)
Co1	0.6731(1)	0.2196(2)	0.0545(1)	0.027(1)	C53	0.7417(5)	-0.117(1)	-0.1546(5)	0.049(8)
Co2	0.7908(1)	0.3921(2)	0.1407(1)	0.031(1)	C54	0.6467(5)	-0.165(1)	-0.1853(5)	0.039(8)
C1	0.899(1)	0.445(2)	0.1039(9)	0.042(8)	C55	0.5836(5)	-0.114(1)	-0.1559(5)	0.053(9)
O1	0.9694(7)	0.508(1)	0.1387(6)	0.048(7)	C56	0.6156(5)	-0.015(1)	-0.0957(5)	0.047(9)
C2	0.678(1)	0.311(2)	0.1489(9)	0.045(9)	H52	0.8391(5)	0.015(1)	-0.0734(5)	0.15(3)
O2	0.6400(9)	0.312(2)	0.1899(8)	0.087(9)	H53	0.7851(5)	-0.152(1)	-0.1749(5)	0.15(3)
C11	0.920(1)	0.249(2)	0.010(1)	0.050(9)	H55	0.5182(5)	-0.147(1)	-0.1770(5)	0.15(3)
O11	0.9879(9)	0.202(2)	0.0119(8)	0.086(9)	H56	0.5722(5)	0.020(1)	-0.0755(5)	0.15(3)
C21	0.823(1)	0.050(2)	0.2009(8)	0.038(8)	C57	0.611(1)	-0.275(2)	-0.2504(9)	0.061(9)
O21	0.8057(9)	0.000(1)	0.2472(7)	0.070(9)	H571	0.660(1)	-0.333(2)	-0.2542(9)	0.10(4)
C22	0.981(1)	0.176(2)	0.1832(9)	0.044(9)	H572	0.569(1)	-0.240(2)	-0.3005(9)	0.10(4)
O22	1.0583(8)	0.208(1)	0.2189(8)	0.066(8)	H573	0.574(1)	-0.332(2)	-0.2303(9)	0.10(4)
C23	0.875(1)	-0.057(2)	0.0907(8)	0.038(8)	C12	0.8264(9)	0.485(2)	-0.0849(8)	0.09(1)
O23	0.8884(9)	-0.168(1)	0.0760(7)	0.060(8)	C13	0.7811(9)	0.576(2)	-0.0506(8)	0.08(1)
C31	0.564(1)	0.306(2)	-0.0082(9)	0.045(9)	C14	0.6877(9)	0.520(2)	-0.0690(8)	0.08(1)
O31	0.4970(8)	0.364(2)	-0.0494(8)	0.069(9)	C15	0.6754(9)	0.395(2)	-0.1147(8)	0.06(1)
C32	0.6223(9)	0.056(2)	0.0707(8)	0.035(8)	C16	0.660(1)	0.374(2)	-0.1246(8)	0.07(1)
O32	0.5922(8)	-0.045(1)	0.0810(7)	0.062(8)	H12	0.7911(9)	0.497(2)	-0.0819(8)	0.15(3)
C41	0.752(1)	0.577(2)	0.135(1)	0.047(8)	H13	0.8087(9)	0.660(2)	-0.0202(8)	0.15(3)
O41	0.729(1)	0.691(1)	0.1288(9)	0.079(9)	H14	0.6412(9)	0.560(2)	-0.0533(8)	0.15(3)
C42	0.864(1)	0.383(2)	0.2415(9)	0.047(9)	H15	0.6190(9)	0.336(2)	-0.1354(8)	0.15(3)
O42	0.9082(8)	0.372(2)	0.3067(6)	0.059(9)	H16	0.7728(9)	0.297(2)	-0.1530(8)	0.15(3)
C50	0.7417(9)	0.146(2)	-0.0041(8)	0.037(9)					

Tab. 7. Atomparameter von 9

Atom	X	Y	Z	U _{Eq}	Atom	X	Y	Z	U _{Eq}
Ru	0.7134(1)	0.0532(1)	0.3121(1)	0.035(1)	C50	0.6478(9)	0.193(1)	0.3714(8)	0.033(7)
Co1	0.7657(1)	0.1123(2)	0.4543(1)	0.032(1)	C60	0.7417(9)	0.258(1)	0.3815(6)	0.025(6)
Co2	0.8802(1)	0.2049(2)	0.3616(1)	0.033(1)	C42	0.759(2)	0.594(1)	0.3840(7)	0.08(1)
Fe	0.8107(1)	0.4135(2)	0.3884(1)	0.033(1)	C43	0.680(2)	0.521(1)	0.3409(7)	0.10(1)
C1	0.954(1)	0.359(1)	0.402(1)	0.058(9)	C44	0.728(2)	0.464(1)	0.2814(7)	0.09(2)
O1	1.0452(8)	0.383(1)	0.4256(9)	0.075(9)	C45	0.838(2)	0.503(1)	0.2877(7)	0.09(2)
O11	0.601(1)	-0.063(1)	0.314(1)	0.050(8)	C46	0.857(2)	0.583(1)	0.3511(7)	0.08(2)
O12	0.538(1)	-0.134(1)	0.3145(9)	0.084(8)	H42	0.749(2)	0.642(1)	0.4278(7)	0.18(3)
O12	0.818(1)	-0.055(2)	0.2757(9)	0.051(9)	H43	0.606(2)	0.511(1)	0.3504(7)	0.18(3)
O13	0.879(1)	-0.117(1)	0.2546(8)	0.083(9)	H44	0.693(2)	0.410(1)	0.2435(7)	0.18(3)
O13	0.653(1)	0.110(2)	0.215(1)	0.049(9)	H45	0.890(2)	0.479(1)	0.2548(7)	0.18(3)
O13	0.611(1)	0.142(1)	0.1545(8)	0.076(8)	H46	0.924(2)	0.622(1)	0.3687(7)	0.18(3)
C21	0.779(1)	-0.044(1)	0.4400(9)	0.047(9)	C51	0.5363(6)	0.2310(8)	0.3838(5)	0.032(7)
O21	0.796(1)	-0.143(1)	0.4495(8)	0.071(9)	C52	0.4461(6)	0.1832(8)	0.3377(5)	0.042(8)
C22	0.685(1)	0.101(2)	0.530(1)	0.060(9)	C53	0.3420(6)	0.2205(8)	0.3477(5)	0.058(9)
O22	0.635(2)	0.094(2)	0.579(1)	0.13(1)	C54	0.3280(6)	0.3056(8)	0.4039(5)	0.060(9)
C23	0.890(1)	0.150(2)	0.5115(9)	0.048(9)	C55	0.4182(6)	0.3534(8)	0.4500(5)	0.070(9)
O23	0.964(1)	0.169(1)	0.5564(7)	0.075(9)	C56	0.5223(6)	0.3161(8)	0.4400(5)	0.057(9)
C31	0.877(1)	0.217(1)	0.263(1)	0.046(9)	H52	0.4558(6)	0.1247(8)	0.2990(5)	0.18(3)
O31	0.884(1)	0.230(2)	0.1979(8)	0.091(9)	H53	0.2800(6)	0.1876(8)	0.3159(5)	0.18(3)
C32	1.006(1)	0.125(2)	0.378(1)	0.051(9)	H54	0.2563(6)	0.3312(8)	0.4107(5)	0.18(3)
O32	1.0875(9)	0.078(1)	0.3815(9)	0.085(9)	H55	0.4085(6)	0.4119(8)	0.4887(5)	0.18(3)
C41	0.805(1)	0.414(1)	0.486(1)	0.039(8)	H56	0.5843(6)	0.3490(8)	0.4718(5)	0.18(3)
O41	0.7964(9)	0.417(1)	0.5530(7)	0.057(8)					

Tab. 8. Atomparameter von 12

ATOM	X	Y	Z	U _{Eq}	ATOM	X	Y	Z	U _{Eq}
H	0.2195(0)	0.8933(0)	0.3590(0)	0.0401(2)	H65	-0.2702(8)	0.6864(5)	0.1929(4)	0.08(3)
RU	0.3756(1)	0.8493(1)	0.2443(1)	0.0381(5)	H66	-0.0537(8)	0.7080(5)	0.2755(4)	0.07(3)
CO1	0.4222(1)	0.7632(1)	0.3771(1)	0.0435(6)	C11	0.132(1)	0.9674(7)	0.2744(6)	0.061(6)
CO2	0.2519(1)	0.6388(1)	0.3594(1)	0.0475(7)	O11	0.073(1)	1.0095(6)	0.2273(5)	0.091(6)
C1	0.2392(9)	0.7583(6)	0.3144(5)	0.036(4)	C12	0.383(1)	0.9709(7)	0.3587(7)	0.062(7)
C2	0.1702(9)	0.8015(6)	0.2576(5)	0.037(4)	O12	0.470(1)	1.0239(5)	0.3660(6)	0.089(6)
C14	0.0109(8)	0.9348(6)	0.4025(4)	0.069(7)	C21	0.571(1)	0.8846(7)	0.2683(6)	0.059(6)
C15	0.0378(8)	0.8492(6)	0.4284(4)	0.073(8)	O21	0.6874(8)	0.9049(6)	0.2815(6)	0.095(6)
C16	0.1686(8)	0.8486(6)	0.4796(4)	0.066(7)	C22	0.412(1)	0.7604(7)	0.1784(6)	0.047(6)
C17	0.2225(8)	0.9339(6)	0.4853(4)	0.080(9)	O22	0.4280(9)	0.7048(5)	0.1381(5)	0.068(5)
C18	0.1251(8)	0.9871(6)	0.4376(4)	0.079(9)	C23	0.330(1)	0.9305(7)	0.1651(6)	0.053(6)
H14	-0.0702(6)	0.9539(6)	0.3673(4)	0.13(5)	O23	0.303(1)	0.9789(6)	0.1164(5)	0.082(6)
H15	-0.0219(8)	0.8002(6)	0.4139(4)	0.3(1)	C31	0.525(1)	0.8328(8)	0.4410(7)	0.076(8)
H16	0.2128(8)	0.7992(6)	0.5058(4)	0.15(7)	O31	0.595(1)	0.8771(6)	0.4814(6)	0.114(7)
H17	0.3096(8)	0.9523(6)	0.5160(4)	0.13(6)	C32	0.560(1)	0.7059(7)	0.3438(7)	0.065(7)
H18	0.1346(8)	1.0479(6)	0.4304(4)	0.12(5)	O32	0.652(1)	0.6673(7)	0.3255(7)	0.124(8)
C62	0.0127(8)	0.8283(5)	0.1327(4)	0.084(8)	C34	0.382(1)	0.6875(7)	0.4526(6)	0.057(6)
C63	-0.1155(8)	0.8155(5)	0.0938(4)	0.11(1)	O34	0.404(1)	0.6672(6)	0.5156(5)	0.088(6)
C64	-0.2208(8)	0.7627(5)	0.1062(4)	0.088(9)	C41	0.217(1)	0.6064(7)	0.2607(7)	0.056(6)
C65	-0.1978(8)	0.7227(5)	0.1775(4)	0.074(8)	O41	0.1911(9)	0.5875(5)	0.1982(5)	0.074(5)
C66	-0.0696(8)	0.7355(5)	0.2264(4)	0.058(6)	C42	0.090(1)	0.6347(7)	0.3999(7)	0.066(7)
C61	0.0357(8)	0.7883(5)	0.2040(4)	0.050(6)	O42	-0.011(1)	0.6225(8)	0.4246(6)	0.107(7)
H62	0.0851(8)	0.8647(5)	0.1173(4)	0.15(7)	C43	0.332(1)	0.5373(8)	0.3909(7)	0.067(7)
H63	-0.1314(8)	0.8430(5)	0.0348(4)	0.12(5)	O43	0.376(1)	0.4730(6)	0.4111(7)	0.109(7)
H64	-0.3090(8)	0.7539(5)	0.0726(4)	0.13(5)					

10: 167 mg (0.32 mmol) **1** und 102 mg (0.32 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ in 10 ml CH_2Cl_2 wurden 1 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Hexan über eine 2×30 cm-Säule chromatographiert. Wie bei **9** (s. o.) lag **10** in der dritten grünen Fraktion vor. Ausb. nach Kristallisation bei -30°C 146 mg (59%) schwarzgrüne Kristalle.

11: 746 mg (1.42 mmol) **1** und 690 mg (1.42 mmol) $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ in 50 ml Hexan wurden unter Rühren in 3 h von -10°C auf Raumtemp. gebracht. Nach weiteren 4 h wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und über eine 2×45 cm-Säule mit Hexan chromatographiert: Verlauf wie bei **9** und **10**. Aus der dritten grünbraunen Fraktion kristallisierten nach Einengen bei -30°C 142 mg (14%) **11** als nicht analysenreines schwarzes Pulver.

12: 437 mg (0.83 mmol) **1** und 362 mg (0.83 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ in 50 ml Hexan wurden unter Lichtausschluß 4 h gerührt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, mit wenig $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ aufgenommen und mit Hexan über eine 2×30 cm-Säule chromatographiert (Verlauf wie zuvor). Aus der dritten grünen Fraktion fielen nach Kristallisation bei -30°C 34 mg (5%) schwarzes, kristallisiertes **12** an.

13a und **b:** Zu 339 mg (0.64 mmol) **1** in 40 ml Hexan wurden bei Eiskühlung während 90 min 58 mg (0.079 ml, 0.70 mmol) $t\text{BuNC}$ in 10 ml Hexan getropft. Die Hälfte der Reaktionsmischung wurde i. Vak. auf 5 ml eingengt und auf -25°C gekühlt, wobei 32 mg (18%) **13a** in Form schwarzer Kristalle ausfielen.

Die andere Hälfte der Reaktionsmischung wurde (ebenfalls nach Einengen auf 5 ml) mit Hexan über eine 2.5×60 cm-Säule chromatographiert. Es bildete sich als erste Fraktion eine braune Bande von **13a**, die auf der Säule unter teilweiser Zersetzung in eine violette Bande von **13b** überging. Elution der violetten Bande mit Benzol und Kristallisation aus Hexan bei -25°C lieferten 39 mg (21%) **13b** als schwarze, pulvrige Substanz.

Wurden 10 mg **13a** in 10 ml CH_2Cl_2 bei Raumtemp. aufbewahrt, so ergab sich durch IR- und DC-Verfolgung, daß nach 3.5 h alles **13a** verschwunden war und sich ca. 80% davon in **13b** umgewandelt hatten.

*Strukturanalysen*²⁹⁾: Alle kristallographischen Details sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Tab. 6–8 geben die Atomparameter der drei Komplexe. Die Datensätze wurden auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer erhalten. Die Strukturen wurden mit Direktmethoden (SHELX) gelöst und anisotrop verfeinert. Die Kohlenwasserstoff-Molekülteile wurden jeweils als starre Körper (CH_3 , C_5H_5 , C_6H_5 , C_6H_4) behandelt, wobei für jeden dieser Bausteine die C–H-Abstände auf 96 pm fixiert und die H-Atome mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor behandelt wurden. Zu den Berechnungen dienten die Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$.

Numerische Absorptionskorrekturen wurden für alle drei Strukturuntersuchungen versucht, verbesserten jedoch für **8** und **12** nicht die Qualität des Ergebnisses (vermutlich wegen der unregelmäßigen Gestalt der Kristalle), so daß nur für **9** die Absorptionskorrektur berücksichtigt wurde.

CAS-Registry-Nummern

1: 78456-89-0 / **2:** 24013-40-9 / **3a:** 86272-85-7 / **3b:** 91357-68-5 / **3c:** 102505-94-2 / **4:** 86272-86-8 / **5:** 86272-87-9 / **6:** 86272-88-0 / **7:** 81523-74-2 / **8:** 86272-90-4 / **9:** 86272-89-1 / **10:** 102505-89-5 / **11:** 102505-90-8 / **12:** 102505-91-9 / **13a:** 102505-92-0 / **13b:** 102505-93-1 / $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C-tBu})$: 102505-95-3 / $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$: 15243-33-1 / $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$: 17786-31-1 / $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$: 60974-85-8 / $\text{Tol-C}\equiv\text{WCp}(\text{CO})_2$: 60260-15-3 / $\text{Co}_7\text{WCp}(\text{CO})_8\text{CTol}$: 68185-48-8 / $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{CPh}$: 12308-30-4 / $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Ru}-\text{C}\equiv\text{CPh}$: 102505-96-4 / $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Ni}-\text{C}\equiv\text{CPh}$: 1299-04-3 / $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{C}\equiv\text{CPh}$: 69140-93-8 / $\text{KCo}(\text{CO})_4$: 14878-

26-3 / MeP(O)(OMe)₂: 756-79-6 / PH₂Ph: 638-21-1 / PH₂Tol: 53772-54-6 / AsH₂Me: 593-52-2 / H₂S: 7783-06-4 / S₈: 10544-50-0 / EtSH: 75-08-1 / Co₂(CO)₈: 10210-68-1 / Ph₂Se₂: 1666-13-3 / *t*BuC≡P: 78129-68-7 / [Cp(CO)₂Mo]₂: 56200-27-2 / *t*BuNC: 7188-38-7 / Ru: 7440-18-8 / Co: 7440-48-4 / Fe: 7439-89-6 / W: 7440-33-7 / Ni: 7440-02-0

- ¹⁾ E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker und W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **79**, 91 (1979).
- ²⁾ H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 169 (1983).
- ³⁾ R. D. Adams und I. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.* **33**, 127 (1985).
- ⁴⁾ W. Hieber und E. H. Schubert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **338**, 32 (1965).
- ⁵⁾ W. Hieber und J. Gruber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296**, 91 (1958).
- ⁶⁾ W. Hübel, E. H. Braye, A. Clauss, E. Weiss, U. Krüerke, D. A. Brown, G. S. D. King und C. Hoogzand, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **9**, 204 (1959); J. F. Blount, L. F. Dahl, C. Hoogzand und W. Hübel, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 292 (1966).
- ⁷⁾ E. Roland und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118**, 1133 (1985).
- ⁸⁾ E. Roland, W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118**, 2858 (1985).
- ⁹⁾ E. Roland und H. Vahrenkamp, *Organometallics* **2**, 1048 (1983).
- ¹⁰⁾ M. J. Mays und R. N. F. Simpson, *J. Chem. Soc. [London] A* **1968**, 1444.
- ¹¹⁾ P. Braunstein, J. Rosé, Y. Dusausoy und J. P. Mangeot, *C. R. Acad. Sci. Paris Série II* **294**, 967 (1982).
- ¹²⁾ L. Markó, Privatmitteilung.
- ¹³⁾ E. Roland und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **117**, 1039 (1984).
- ¹⁴⁾ F. Iwasaki, M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor und P. J. Weatley, *J. Organomet. Chem.* **213**, 185 (1981).
- ¹⁵⁾ T. A. Creswell, J. A. K. Howard, F. G. Kennedy, S. A. R. Knox und H. Wadepohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2220.
- ¹⁶⁾ D. Seyferth, J. S. Merola und R. S. Henderson, *Organometallics* **1**, 859 (1982).
- ¹⁷⁾ F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96**, 85 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 89 (1984).
- ¹⁸⁾ E. Sappa, A. Tiripicchio und P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **65**, 219 (1985).
- ¹⁹⁾ J. C. Burt und G. Schmidt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1385.
- ²⁰⁾ S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor und B. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1**, 373 (1964).
- ²¹⁾ K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1 (1976).
- ²²⁾ M. J. Chetcuti, P. A. M. Chetcuti, J. C. Jeffery, R. M. Mills, P. Mitrprachachon, S. J. Pickering, F. G. A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 699.
- ²³⁾ L. Busetto, M. Green, B. Hessner, J. A. K. Howard, J. C. Jeffery und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 519.
- ²⁴⁾ E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Hütner, P. Friedrich, F. R. Kreißl und J. O. Besenhard, *Chem. Ber.* **110**, 3397 (1977).
- ²⁵⁾ P. R. Raithby in B. F. G. Johnson (Hrsg.), *Transition Metal Clusters*, S. 5, Wiley, New York 1980.
- ²⁶⁾ C. v. Schnering, T. Albiez, W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **98**, 474 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 479 (1986).
- ²⁷⁾ H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* **4**, 253 (1985).
- ²⁸⁾ R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).
- ²⁹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51735, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[15/86]