

Cluster-Expansion mit CpRh- und CpIr-Bausteinen

Dariusch Mani und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 17. Juli 1986

Cluster-Aufbaureaktionen, die für cobalthaltige Reagenzien erfolgreich gewesen waren, ließen sich nicht mit entsprechenden Reagenzien des Rhodiums und Iridiums anwenden. Dagegen erwiesen sich CpRh(CO)₂ und CpIr(CO)₂ als geeignete Vorläufer von CpM-Bausteinen, mit denen Dreikerncluster zu Vier- (A) und Fünfkernclustern (B) erweitert werden konnten. Aus μ₃-RP–M₃-Komplexen entstanden so RP-verbrückte Vierkerncluster mit FeCo₂Rh-, RuCo₂Rh-, Fe₂CoRh-, Ru₂CoRh-, FeRuCoRh-, RuCoWRh-, RuCo₂Ir- und FeRuCoIr-Gerüst und Fünfkerncluster mit FeCo₂Rh₂-, RuCo₂Rh₂-, Fe₂CoRh₂-, Ru₂CoRh₂- und FeRuCoRh₂-Gerüst. Mit CpCo(CO)₂ wurde analog ein RPF₂Co₄- und aus (μ₃-S)-RuCo₂(CO)₉ ein SRuCo₂Rh₂-Cluster erhalten. Die neuen Cluster fielen in der Regel in Form von mehreren Isomeren an. Kristallstrukturanalysen belegten für die Vierkerncluster PhPRuCo₂RhCp(CO)₁₀ (11) und MePF₂FeRuCoIrHCp(CO)₁₀ (17α) ungewöhnliche Bindungssituationen und für die Fünfkerncluster am Beispiel von MePF₂FeRuCoRh₂HCp₂(CO)₈ (27β) ein oktaedrisches PM₅-Schweratomgerüst.

Cluster Expansion with CpRh and CpIr Building Blocks

Cluster expansion reactions which had been applied successfully with cobalt containing reagents could not be used with the corresponding reagents of rhodium and iridium. CpRh(CO)₂ and CpIr(CO)₂, however, were suitable precursors of CpM building blocks by which trinuclear clusters could be expanded to tetra- (A) and pentanuclear clusters (B). Thus, from μ₃-RP–M₃ complexes, RP bridged tetranuclear clusters with FeCo₂Rh, RuCo₂Rh, Fe₂CoRh, Ru₂CoRh, FeRuCoRh, RuCoWRh, RuCo₂Ir, and FeRuCoIr frameworks and pentanuclear clusters with FeCo₂Rh₂, RuCo₂Rh₂, Fe₂CoRh₂, Ru₂CoRh₂, and FeRuCoRh₂ frameworks were formed. Analogously, with CpCo(CO)₂ a RPF₂Co₄ cluster and from (μ₃-S)RuCo₂(CO)₉ a SRuCo₂Rh₂ cluster was obtained. As a rule the new clusters resulted in the form of several isomers. Crystal structure determinations have revealed unusual bonding situations for the tetranuclear clusters RhPRuCo₂RhCp(CO)₁₀ (11) and MePF₂FeRuCoIrHCp(CO)₁₀ (17α). For the pentanuclear clusters they have confirmed the octahedral PM₅ heavy atom framework as exemplified by MePF₂FeRuCoRh₂HCp₂(CO)₈ (27β).

Das Element Rhodium bietet für den Clusterchemiker den doppelten Reiz seiner ungewöhnlichen Reaktivität und seiner Fähigkeit zur Bildung hochaggregierter Systeme. Es werden regelmäßig neue große Rhodiumcluster aufgefunden¹⁾, und zahlreiche Katalysestudien mit Polyrhodium-Spezies wurden durchgeführt²⁾. Hierbei hat sich aber auch oft gezeigt, daß der Vorteil der Reaktivität des Rhodiums eng gekoppelt ist mit dem Nachteil der Labilität seiner Verbindungen, speziell im Bereich der Metall-Metall-Bindungen. Es nimmt deshalb nicht wunder, daß Studien zur Substrataktivierung als mehrkernige Rhodiumkomplexe oft solche verwenden, in denen Brückenliganden zur Stabilisierung beitragen³⁾.

Die Labilität des Rhodiums schränkt auch die Systematisierbarkeit seiner Clustersynthesen ein. Hier sind Additionen von Organometall-Fragmenten an ungesättigte Systeme mit Metall-Kohlenstoff⁴⁾ und Metall-Metall-Mehrfachbindungen^{5,6)} bisher nur in wenigen Beispielen beschrieben, und Metallaustauschreaktionen sind noch im Stadium von Zufallsentdeckungen⁶⁻⁸⁾. Es besteht nur wenig Verwandtschaft zwischen Cobalt- und Rhodium-haltigen Clustern, und aus den vielen Untersuchungen von *Chini* et al.⁹⁾ geht hervor, daß im Gegensatz zur $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit die $\text{Rh}(\text{CO})_3$ -Einheit nur ungern Bestandteil polynuclearer Systeme ist. Gleiches gilt für die $\text{Ir}(\text{CO})_3$ -Einheit oder für die Häufigkeit von Heterometall-Clustern mit Rhodium. Uns ist nur ein rhodiumhaltiger Cluster mit Gerüstchiralität bekannt¹⁰⁾, und Iridium-haltige Heterometallcluster gehören noch zu den Raritäten der Übergangsmetallchemie¹¹⁾.

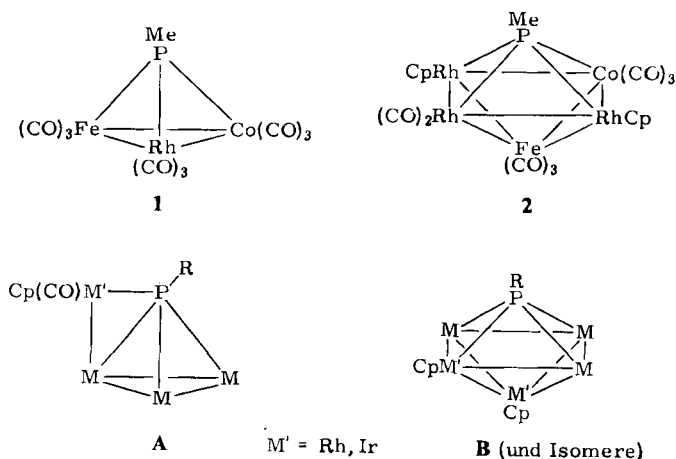
Vor diesem Hintergrund erschien es uns lohnend, stärker als bisher nach systematischen Zugängen zu Rhodiumclustern mittlerer Größe zu suchen und die erzielten Ergebnisse für einige Fälle mit Iridium zu reproduzieren. Durch die Wahl der sich anbietenden Ausgangsmaterialien war damit die Suche nach heteronuclearen Komplexen vorgegeben. Im Gegensatz zu den großen Rhodiumclustern, die meistens anionisch sind⁹⁾, sollten Neutralverbindungen erhalten werden. Die vorliegende Arbeit beschreibt ähnlich wie die vorstehende über rutheniumhaltige Systeme¹²⁾ dazu solche Versuche, die sich an unseren Erfahrungen mit μ_3 -verbückten Dreikernclustern des Eisens und Cobalts orientieren. Einen Teil der Ergebnisse haben wir schon kurz mitgeteilt¹³⁾. Über Ansätze mit anderen Synthesestrategien wird später berichtet.

Synthesekonzepte, Produkttypen

Die von uns versuchten Synthesen lassen sich im wesentlichen auf zwei Analogien zurückführen. Einmal läßt sich die RhL_3 -Einheit als Homologes der $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit ansehen, was zu Versuchen führt, $\text{Co}(\text{CO})_3$ -haltige Cluster mit entsprechenden Rhodium-Fragmenten nachzubauen. Zum anderen besteht die isoelektronische Beziehung zwischen der RhCp -Einheit und der $\text{Fe}(\text{CO})_3$ - bzw. $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Gruppe, was zu Analogsynthesen mit Bezug auf $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -haltige Cluster führt. Zur Einführung von $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten dienen in der Regel funktionelle einkernige Cobaltcarbonylkomplexe, während $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Bausteine leicht von jedem der drei binären Eisencarbonyle zur Verfügung gestellt werden¹⁴⁾.

In dem Bemühen, die $\text{RhL}_3/\text{Co}(\text{CO})_3$ -Analogie zu verwirklichen, setzten wir mehrere funktionelle einkernige Rhodiumcarbonylkomplexe mit Reaktionspartnern um, die uns zuvor $\text{Co}(\text{CO})_3$ -haltige Cluster geliefert hatten, in der Regel ohne Erfolg. So entstanden aus $(\mu\text{-MePH})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ mit $(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ oder $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, aus $\text{MePHCl} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ oder $(\mu\text{-MePCL})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ mit $\text{KRh}(\text{CO})_4$ oder $\text{NaRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ und aus $\text{LiPHPh} \cdot \text{Fe}(\text{CO})_4$ oder $(\mu\text{-LiPMe})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, $\text{ClRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ oder $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_3]\text{BPh}_4$ nur Zersetzungprodukte. Auch Metallaustauschversuche, wobei ausgehend von $\text{MeCCO}_3(\text{CO})_9$, $\text{MeCCO}_2\text{MoCp}(\text{CO})_8$ und $\text{MePFeRuCoH}(\text{CO})_9$, vermittelt $\text{KRh}(\text{CO})_4$ ein $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Baustein durch eine $\text{Rh}(\text{CO})_3$ -Gruppe ersetzt werden sollte, blieben ohne Erfolg. Einzige die mit zunächst anderer Zielsetzung durchgeführte Reaktion von $(\mu\text{-MePH})\text{FeCo}(\text{CO})_7$ ¹⁵⁾ mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ nahm einen Verlauf, aus dem man auf die intermediäre Bildung des gewünschten Produkts **1** einer P-H-induzierten C_5H_6 -Abspaltung schließen konnte: es bildete sich der Fünfkerncluster

2, den man sich im Sinne der unten geschilderten Sequenzen als das Produkt einer zweifachen RhCp-Addition an **1** denken kann. **2** gehört zum EM_3 -Clustertyp, für den es einige homonucleare Beispiele gibt und für den PRu_3Rh_2 -Vertreter von Mays¹⁶⁾ beschrieben wurden.



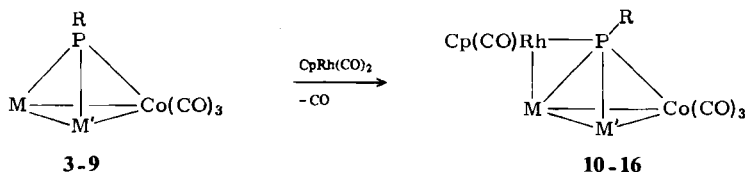
Wesentlich fruchtbarer waren Versuche, die auf der RhCp-Fe(CO)₃-Analogie aufbauten. Zwar erwiesen sich CpRh(C₂H₄)₂, CpRh(c-C₈H₁₄)₂ und CpIr(c-C₈H₁₄)₂ wider Erwarten nicht als geeignete Quellen für CpRh- und CpIr-Bausteine, doch wurde diese Funktion gegenüber PM_3 -Clustern ausgezeichnet von CpRh(CO)₂ und CpIr(CO)₂ erfüllt. Wie unten im Detail geschildert, verlangte einfache Cluster-Expansion einen CpM(CO)-Baustein, wodurch elf Vertreter des neuen Gerüsttyps **A** zugänglich wurden. Zweifache Cluster-Expansion geschah mit zwei CpM-Bausteinen und führte zu sieben Vertretern des Gerüsttyps **B**. In je einem Fall und mit schlechteren Ausbeuten wurde auch ein SM_3 -Cluster bzw. das CpCo(CO)₂-Reagenz umgesetzt.

Das für **B** angegebene Gerüst stellt nur eines, und zwar das durch Strukturanalyse belegte, der möglichen Isomeren dieses Typs dar. Es sei deshalb vorausgeschickt, daß bis auf diese konkrete Ausnahme alle im folgenden für den Typ **B** angegebenen Konstitutionen nicht eindeutig gesichert sind. Aus dem gleichen Grund wird auch darauf verzichtet, die laut IR-Spektren in den Komplexen vorhandenen CO-Brücken in den Formelzeichnungen zu lokalisieren. Stattdessen werden, auch zur besseren Übersichtlichkeit, die CO-Liganden so verteilt, daß möglichst alle Metallatome auf eine 18-Elektronen-Konfiguration kommen. Und die Hydridliganden in den Formeln des Typs **A** und **B**, die wahrscheinlich kanten- oder flächenverbrückend sind, werden mangels genauerer Kenntnis ihrer Lage und zur bequemeren Elektronenzählung mit den Fe bzw. Ru-Atomen assoziiert.

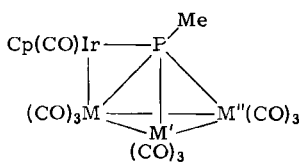
Reaktionen

Gute Ausbeuten an Vierkernclustern des Typs **A** wurden erzielt, wenn im Ausgangscluster des RPM_3 -Typs eine Ru(CO)₃-Einheit vorhanden war. Gleichzeitig

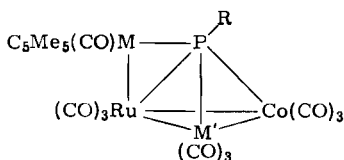
mußte durch Vermeidung zu scharfer Reaktionsbedingungen die Weiterreaktion zum Typ **B** in Grenzen gehalten werden. So konnten aus den Clustern **3–7** mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ die Vierkerncluster **10–14** erhalten werden. Der FeCo_2 -Cluster **8** reagierte bevorzugt zum Fünfkerncluster **23** (s. u.) weiter, und die Zwischenstufe **15** konnte nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Ausgehend vom Fe_2Co -Cluster **9** schließlich wurde zwar u. a. das gewünschte **16** erhalten, doch zersetzte es sich ebenso wie **9** unter den Reaktionsbedingungen und fiel nicht analysenrein an. Die Spektren von mehreren der Cluster **10–16** (s. u.) deuten zwar auf das Vorliegen von zwei Isomeren in Lösung hin, durch Chromatographie wurde aber stets nur eine Substanz erhalten. Alle Vierkerncluster des Typs **A** zeigten beim Erhitzen in Lösung die Tendenz, sich unter Abspaltung der RhCpCO -Einheit wieder in den Ausgangscluster zurückzuverwandeln. Dies mußte einerseits bei der Optimierung ihrer Synthesen berücksichtigt werden und lieferte andererseits die Bausteine für die teilweise Bildung der fünfkernigen Typ-**B**-Cluster.



	M	M'	R
3, 10	$(\text{CO})_3\text{Ru}$	$\text{Co}(\text{CO})_3$	Me
4, 11	$(\text{CO})_3\text{Ru}$	$\text{Co}(\text{CO})_3$	Ph
5, 12	$(\text{CO})_3\text{Ru}$	$\text{WCp}(\text{CO})_2$	Ph
6, 13	$(\text{CO})_3\text{Ru}$	$\text{Ru}(\text{CO})_3\text{H}$	Me
7, 14	$(\text{CO})_3\text{Ru}$	$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{H}$	Me
8, 15	$(\text{CO})_3\text{Fe}$	$\text{Co}(\text{CO})_3$	Me
9, 16	$(\text{CO})_3\text{Fe}$	$\text{Fe}(\text{CO})_3\text{H}$	Me



M, M', M'' = Ru, FeH, Co
verschiedene Isomere



Die Umwandlung von **7** in **14** hatte einen Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen geliefert, der durch seine Hydridfunktion auch noch zum Weiterbau geeignet schien. Um dies evtl. später auch für die entsprechende RuFeCoIr -Verbindung auszunutzen, wurde **7** auch mit $\text{CpIr}(\text{CO})_2$ umgesetzt. Die Reaktion lieferte vier Vierkernkomplexe **17 α – δ** , die anscheinend die gleiche Zusammenset-

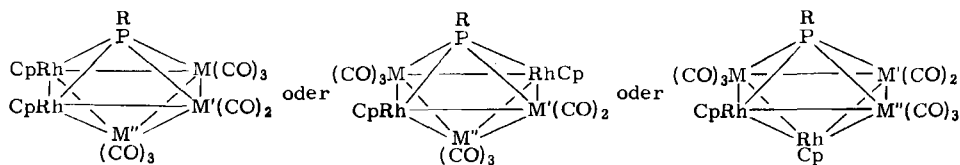
zung haben und die mangels kompletter Kenntnis (s. u.) zunächst nur durch das allgemeine Formelbild **17** dargestellt werden können. Eine Umwandlung der verschiedenen Komplexe **17** ineinander wurde nicht beobachtet, die Tendenz zur Rückumwandlung in **7** in Lösung war aber wieder vorhanden.

Der Zweikernkomplex $\text{RhIr}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{CO})_2$ mit Rh – Ir-Doppelbindung¹⁷⁾ als Reagenz bot die Möglichkeit, sowohl die unterschiedliche Reaktivität seiner Rh- bzw. Ir-Komponente zu erproben als auch einen Fünfkerncluster mit Rh und Ir des Typs **B** direkt zu erhalten. Letzteres gelang nicht, ersteres zeigte sich aber bei seiner Umsetzung mit **4**, aus der nur **18** isoliert werden konnte. Mit **7** entstanden dagegen nebeneinander die Cluster **19** und **20** mit Rh- bzw. Ir-Einheit. Alle drei C_5Me_5 -haltigen Cluster **18**–**20** sind im Vergleich zu ihren C_5H_5 -Analoga **11**, **14** und **17** viel leichter zersetzlich, was mit der Sperrigkeit des C_5Me_5 -Liganden zusammenhängen dürfte und was die Reingewinnung von **19** verhinderte. Die Annahme, daß der Zersetzlichkeit aller Cluster des Typs **A** auch eine erleichterte CO-Abspaltung entsprechen würde, die Aggregation zu geschlossenen Clustern ermöglichen sollte, bestätigte sich nicht. Weder aus **18** noch aus **13** oder **14** ließ sich thermisch, photochemisch oder oxidativ gezielt CO abspalten. Außer Zersetzung trat nur Rückumwandlung in die dreikernigen Ausgangscluster ein.

Bei höheren Temperaturen und entsprechender Stöchiometrie entstanden mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ über die Vierkerncluster die Fünfkerncluster des Typs **B**. Diese waren direkt aus den Dreikernclustern genau so gut zugänglich wie nach Isolierung der intermediären Vierkerncluster, was z. B. in der Umsetzung von **4** bzw. **11** verifiziert wurde. Im einzelnen wurde aus **11** der Cluster **21** und aus **13** der Cluster **22** erhalten. Die Reaktion von **8**, die sich nur schwierig auf der Stufe von **15** anhalten ließ, führte bevorzugt zu **23**. Das labile **9** lieferte neben **16** (s. o.) auch **24**, das ebenfalls nicht analysenrein anfiel. Und $(\mu_3\text{-}t\text{-BuP})\text{FeRuCo}(\text{CO})_9\text{H}$, ein Analogon von **7** mit *tert*-Butylgruppe, ergab in sehr langsamer Reaktion keinen Vierkerncluster, sondern nur den Fünfkernkomplex **25**.

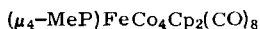
In der Absicht, den schrittweisen und eindeutigen Verlauf der Aufbaureaktion abzusichern, wurden ausgehend von den Clustern des Typs **A** Fünfkerncluster mit zwei verschiedenen MCp-Einheiten angestrebt. So lieferte **11** mit Indenyl-Rh(CO)₂ tatsächlich den Komplex **26** mit einer RhCp- und einer Rh-Indenyl-Einheit, was NMR-spektroskopisch leicht nachweisbar war. Versuche, Rhodium und Iridium in den Clustern des Typs **B** zu vereinen, verliefen jedoch uneindeutig. Sie führten zu Vielkomponenten-Gemischen, aus denen bisher nur die Produkte mit je zwei gleichen MCp-Einheiten identifiziert wurden. So lieferte die Umsetzung von **14** mit $\text{CpIr}(\text{c-C}_8\text{H}_{14})_2$ ebenso wie die Umsetzung von **17**γ mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ nur den Dirhodiumkomplex **27** des Typs **B**. Während dies im ersteren Fall wegen der mangelnden Reaktivität von $\text{CpIr}(\text{c-C}_8\text{H}_{14})_2$ wohl einer Dismutierung von **14** in **7** und **27** entspricht, ist die Verdrängung des Iridium aus **17**γ angesichts der höheren Stabilität von Iridium-Metall-Bindungen zunächst unverständlich.

Für zwei exemplarische Fälle wurde bei den Synthesen der Fünfkerncluster das Reaktionssystem PM_3 -Cluster/ $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ verlassen und damit der Anwendungsbereich des Verfahrens abgesteckt. So ergab der PFeCo_2 -Cluster **8** mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in mäßigen Ausbeuten das PFeCo_4 -Produkt **28**, was darauf schließen läßt, daß

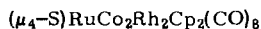


	R	M	M'	M''
21	Ph	Co	Co	Ru
22 (3 Isomere)	Me	Co	RuH	Ru
23	Me	Co	Co	Fe
24	Me	Co	FeH	Fe
25	t-Bu	Co	RuH	Fe
26 ^{a)}	Ph	Co	Co	Ru
27 (2 Isomere)	Me	Co	RuH	Fe

a) Eine Indenyl-Rh-Einheit anstelle einer CpRh-Einheit



28 (2 Isomere)



29 (2 Isomere)

sich die stabileren rutheniumhaltigen Cluster auf diese Weise auch expandieren lassen sollten. Und der zu **8** isoelektronische Ausgangscluster $(\mu_3\text{-S})\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ lieferte mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ nur in sehr geringer Menge den instabilen Fünfkernkomplex **29**, der nur spektroskopisch identifiziert werden konnte.

Wie schon erwähnt, erlaubt die Anordnung der Organometall-Bausteine in den Clustern des Typs **B** stets mehrere Gerüstisomere, deren Zuordnung unten diskutiert wird und von denen drei wahrscheinliche in den Formelbildern für **21**–**27** angegeben sind. Bei den chromatographischen Trennungen und durch Inspektion der NMR-Spektren ergab sich, daß **21** und **23**–**26** anscheinend nur aus einem Isomeren bestehen, während von **27**, **28** und **29** je zwei und von **22** vier Isomere isoliert wurden. Inwieweit alle diese Isomeren sich jeweils untereinander ins Gleichgewicht setzen, ist ungewiß, da Erhitzen der Substanzen immer auch Zersetzung zur Folge hatte. Es wurde aber beobachtet, daß sich die vier Isomeren von **22** beim Erhitzen und die zwei Isomeren von **27** auch bei Raumtemperatur während ihrer Zersetzung ineinander umwandeln.

Spektren und Konstitution

Die in den Formelbildern wiedergegebenen Aussagen zur Konstitution der Cluster des Typs **A** und **B** beruhen auf den Strukturanalysen von **11**, **17a** und **27b** (s. u.). Dazu liegen von insgesamt 8 Komplexen des Typs **A** und 9 Komplexen des Typs **B** Massenspektren vor (s. exp. Teil), die das Molekül-Ion oder das um eine CO-Gruppe ärmere Fragment zeigen. Vollkommen eindeutige Aussagen zur Konstitution der erhaltenen Komplexe sind trotzdem nur in wenigen Fällen möglich. Der Grund dafür sind die zahlreichen Isomeriemöglichkeiten, die z. T. im Übermaß (vgl. **17a**–**d**), z. T. anscheinend gar nicht (vgl. **25**) realisiert werden. Es läßt

sich jedoch konstatieren, daß die Strukturverwandtschaft innerhalb der Komplextypen **A** bzw. **B** sich in insgesamt sehr ähnlichen IR-Spektren für alle Verbindungen eines Typs manifestiert und daß die IR-Spektren der Typ-A-Komplexe praktisch denen ihrer Vorläuferkomplexe, erweitert um eine CO-Bande um 1985 cm^{-1} , entsprechen.

Tab. 1. IR-Spektren (C_6H_{12} , cm^{-1}) der Komplexe vom Typ **A**

Komplex	CO-Valenzschwingungen									
10	2084m	2061ss	2041sst	3036Sch	2022m	2010ss	2001s	1987s	1979m	
11	2083m	2060ss	2040sst	2035Sch	2022m	2005s	1998ss	1987m	1976ss	
12 ^{a)}	2087s	2074m	2050Sch	2042sst	2026st	2019Sch	2004s	1983Sch	1980st	
13	2088m	2060st	2048m	2035sst	2021m	2002s	1997ss	1987ss	1978m	
14	2086m	2064ss	2051st	2032sst	2020m	2005s	2001s	1982m	1967m	
15	2080m	2045st	2038sst	2021Sch	2007s	1997m	1986s	1973ss		
16	2079m	2061ss	2037st	2030Sch	2018sst	2002m	1991m	1974s		
17 α	2102m	2068st	2043sst	2019s	2003m	1997m	1986m	1976m	1966s	
17 β	2088m	2060st	2034sst	2021m	2003s	1994s	1986ss	1975s		
17 γ	2087m	2052st	2033sst	2021st	2002ss	1996s	1986ss	1978m	1961s	
17 δ	2084m	2043sst	2036st	2020m	2006ss	1997s	1984s	1977ss		
18	2078m	2055ss	2030st	2021sst	2005ss	1997ss	1991s	1983m	1972s	1945m
19	2099s	2060st	2044sst	2031st	2020m	2006s	1996s	1987ss	1980m	
20	2080m	2045st	2039sst	2012m	2001s	1996ss	1989s	1973m	1964s	1955s

^{a)} in CCl_4 .

Bei den Vierkernclustern des Typs **A** ergibt sich aus den Strukturanalysen und aus der Elektronenabzählung, daß die RhCp(CO) - bzw. IrCp(CO) -Einheit die Bindung vom μ_3 -Brückenliganden zum Eisen oder Ruthenium überbrückt. Mit dieser Festlegung ist ausgehend von den $\text{M}_2\text{M}'$ -Ausgangsklustern **3**, **4**, **6**, **8** und **9** nur ein Gerüstisomeres im Produkt **A** möglich, während ausgehend von den $\text{MM}'\text{M}''$ -Ausgangsklustern **5** und **7** ein (**12**) bzw. zwei (**14**, **17**, **19**, **20**) isomere Gerüste entstehen können. Dazu erzeugt Vertauschung von Cp bzw. C_5Me_5 und CO am externen Rh bzw. Ir in **12**, **13**, **14**, **16**, **17**, **19** und **20** nochmals je zwei Isomere, und die verschiedenen Möglichkeiten zur Anordnung des Hydridliganden in **13**, **14**, **16**, **17**, **19** und **20** komplizieren das Bild weiter. Das spektroskopische Material (Tab. 1 und 2) läßt den Schluß zu, daß jede dieser Isomeriemöglichkeiten in Einzelfällen verwirklicht ist. So zeigen die NMR-Spektren von **13**, **14** und **19** zwei Cp-Signale unterschiedlicher Intensität (was sich für **13** und **14** auch in den Hydridsignalen reproduziert). Dies wird am leichtesten dadurch interpretiert, daß zwar jeweils nur ein Gerüstisomeres vorliegt, mithin keine chromatographische

Trennung auftritt, bezüglich der Orientierung der beiden Liganden am Rhodium aber beide Möglichkeiten unterschiedlich stark verwirklicht werden. Im Falle von **12** (nur ein Rh-Cp-Signal) würde dies der sterischen Bevorzugung nur einer Orientierung entsprechen. Das Auftreten nur eines C_5Me_5 -Signals bei **20** (unsymmetrisch) und von zwei C_5Me_5 -Signalen bei **18** (symmetrisch) bleibt, so gesehen, aber rätselhaft.

Tab. 2. 1H -NMR-Spektren ($CDCl_3$, int. TMS, ppm, Hz) der Komplexe vom Typ A

Komplex	δ (R)	J	δ (C_5H_5 bzw. C_5Me_5)		δ (H)		J	
10	2.73 D	10.4	5.68 S					
11	7.35 M		5.32 S					
12	7.29 M		5.28 S	5.52 S				
13	2.63 D	10.0	5.65 S (72%)	5.50 S (28%)	-18.52 D	17.3	-18.73 D	17.7
14	2.67 D	10.1	5.58 S (58%)	5.52 S (42%)	-21.42 D	31.7	-21.58 D	29.8
17 α	2.60 D	10.4	5.55 S		-18.93 D	30.8		
17 β	2.75 D	9.8	5.58 S (69%)	5.48 S (31%)	- ^{a)}			
17 γ	2.74 D	10.0	5.61 S (53%)	5.53 S (47%)	-21.38 D	29.7	-21.74 D	27.4
17 δ	2.75 D	10.4	5.61 S		- ^{a)}			
18	7.31 M		1.65 S (50%)	1.53 S (50%)				
19	3.04 D	14.5	1.49 S (52%)	1.27 S (48%)	-19.31 D	27.2		
20	2.59 D	10.6	2.12 S		- ^{a)}			

^{a)} nicht gefunden.

Am kompliziertesten ist die Situation bei den vier Substanzen **17**. **17 α** , **β** und **γ** sind IR-spektroskopisch sehr ähnlich, und auch **17 δ** weicht davon nur geringfügig ab. Es liegt deshalb nahe, allen vier den gleichen Gerüsttyp zuzuordnen. Nach den oben gewählten Prämissen sollten zwei Gerüstisomere möglich sein (Ir über P—Ru oder über P—Fe), die jedes für sich noch zwei Orientierungsisomere zulassen (durch Vertauschung von Cp und CO). Die Strukturanalyse und die Spektren deuten aber auf mindestens 7 Isomere hin: im Kristall besteht **17 α** aus zwei fehlgeordneten Isomeren, was NMR-spektroskopisch nicht zu erkennen ist; **17 β** und **17 γ** bestehen laut NMR-Spektren aus je zwei Isomeren; und nur **17 δ** scheint einheitlich zu sein. Möglicherweise wirkt hier die Lage des Hydridliganden unterscheidend, was aber nicht bestätigt werden kann, da sich bei Raumtemperatur keine Hydrid-NMR-Signale für **17 β** und **17 δ** finden ließen. Der Versuch, diese Situation vollständig aufzuklären, dürfte zwar reizvoll sein, u. E. aber einen unverhältnismäßigen experimentellen Aufwand erfordern.

Tab. 3. IR-Spektren (C_6H_{12} , cm^{-1}) der Komplexe vom Typ **B**

Komplex	CO-Valenzschwingungen									
2	2054ss	2041m	2013st	2003sst	1991Sch	1984 Sch	1976sst	1965Sch	1932m	1939s,Br
21	2052ss	2030s	2002sst	1997st	1988st	1971st	1964ss	1951ss	1827s,br	
22 α	2068m	2059m	2045s	2020m	2008st	1995sst	1983m	1961s	1946ss	1830s,br
22 β	2064s	2044m	2019st	2003st	1996sst	1983m	1962m	1947s	1830s,br	
22 γ	2054ss	2039m	2024Sch	2011st	2003sst	1977ss	1962m	1823s,br		
23	2027s	2004st	2001sst	1982st	1974m	1965s	1936s	1822s,br		
24	2064m	2053st	2041st	2032m	2019s	2007ss	1996m	1978st	1832s,br	
25	2059ss	2033s	2017ss	2004sst	1998sst	1990st	1972m	1962ss	1949ss	1828s,br
26	2060ss	2036m	2008sst	1999sst	1986st	1980Sch	1970st	1955Sch	1844s,br	1830s,br
27 α	2069ss	2036m	2017Sch	2006sst	1997st	1988st	1959s	1950ss	1830s,br	
27 β	2053m	2042m	2034ss	2020sst	2008st	1995s	1978sst	1960s	1940s	1826s,br
28 α	2050m	2019st	2008s	1996m	1988sst	1972s	1944s	1934s	1837s,br	
28 β	2034s	2010st	1998sst	1982m	1973m	1936s	1819s,br			
29 α	2039s	2012sst	1977m	1948s	1830s,br					
29 β	2061Sch	2049m	2026sst	1994ss	1975m	1963ss	1837s,br			

Bei den PM_5 -Clustern vom Typ **B** wird die Zahl möglicher Isomere noch größer. Wenn man die verschiedenen M-Baugruppen mit A, B, C, D bezeichnet, dann läßt der durch **21**, **22**, **23**, **24**, **28** und **29** repräsentierte A_2B_2C -Vertreter 6 Isomere zu und der durch **25**, **26** und **27** repräsentierte A_2BCD -Vertreter 9 Isomere, zu denen in den meisten Fällen noch Enantiomere kommen. Isoliert wurden maximal 3 Isomere (von **22**). Während die IR-Spektren (Tab. 3) im wesentlichen wieder die Verwandtschaft der Komplexe belegen, erlauben die NMR-Spektren (Tab. 4) einige Symmetrieaussagen. Man beobachtet hier entweder ein scharfes Cp-Signal, das z. B. bei **25** nur eine Gerüstform (entsprechend dem mittleren der drei angegebenen Formelbilder) zuläßt, oder ein unaufgelöstes Doppelsignal, das z. B. bei **22 α** für ein nahezu symmetrisches Gerüst (entsprechend dem linken der drei angegebenen Formelbilder) spricht, oder zwei weit getrennte Signale, die z. B. für **29 β** deutlich verschiedene Umgebungen der beiden RhCp-Einheiten (entsprechend dem rechten der drei angegebenen Formelbilder) nahelegen. Die so für **27 β** anzunehmende Grobstruktur mit je einem Rhodiumatom in axialer und äquatorialer Position ist durch die Strukturanalyse (s. u.) bestätigt. Die Lagen und Kopplungsmuster der Hydrid-NMR-Signale konnten beim Typ **B** überhaupt nicht zur Strukturermittlung herangezogen werden, da sie sich bis auf eine Ausnahme völlig der Messung entzogen. Dies kann mit rascher Fluktuation oder durch Kopplung mit zu vielen Spins erklärt werden und wurde bei ähnlichen Komplexen

schon früher beobachtet¹⁸⁾. Insgesamt scheinen die Verhältnisse bei den Typ-B-Clustern trotz der zahlreicheren Möglichkeiten einfacher zu sein als bei den Typ-A-Clustern.

Tab. 4. ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, int. TMS, ppm, Hz) der Komplexe vom Typ B

Komplex	δ (R)	J	δ (Cp)	δ (H)
2	1.99 D	11.8	4.91 S (in C ₆ D ₆)	
21	7.26 M		5.31 S	
22 α	2.55 D	13.5	5.26 M	_b)
22 β	2.51 D	12.9	4.52 S 5.79 S	_b)
22 γ	2.11 D	11.2	4.57 S 5.73 S	-15.85 M
23	2.44 D	11.6	5.36 S	
25	1.11 D	18.3	5.28 S	_b)
26	7.24 M		5.26 S 5.16 M 5.77 M 7.24 M ^{a)}	
27 α	2.42 D	10.4	5.28 S	_b)
27 β	2.27 D	11.0	4.65 S 5.75 S	_b)
28 α	2.57 D	10.2	4.33 S 4.95 S	
28 β	2.62 D	11.3	4.88 S	
29 α	-		5.27 S	
29 β	-		4.38 S 5.67 S	

^{a)} Cp- und Ind-Signale. — ^{b)} Nicht gefunden.

Strukturen und Bindungsverhältnisse

Die drei durchgeführten Kristallstrukturanalysen sollten für je einen Cluster der Typen A und B die Konstitutionen sichern und dann für einen Fall die Isomeriemöglichkeiten ausloten. Ihre wesentlichen Ergebnisse waren dementsprechend der Nachweis der ungewöhnlichen Bindungssituation im Typ A und mehr Verwirrung aus Erhellung bezüglich der Isomerieverhältnisse.

Von den Vierkernclustern wurde als unzweideutiger Fall und Bezugssubstanz zunächst die RuCo₂Rh-Verbindung 11 gewählt. Von den vier Isomeren der FeRuCoIr-Verbindung 17 ist 17γ spektroskopisch am nächsten mit 11 verwandt, so daß ein analoger Aufbau (Ir über der P—Ru-Bindung) hierfür angenommen wurde. Um Unterschiede kennenzulernen, wurde deshalb das gut kristallisierende 17α für eine Strukturanalyse ausgesucht. Die Ergebnisse beider Strukturbestimmungen sind in Abb. 1 und 2 und in Tab. 5 zusammengefaßt.

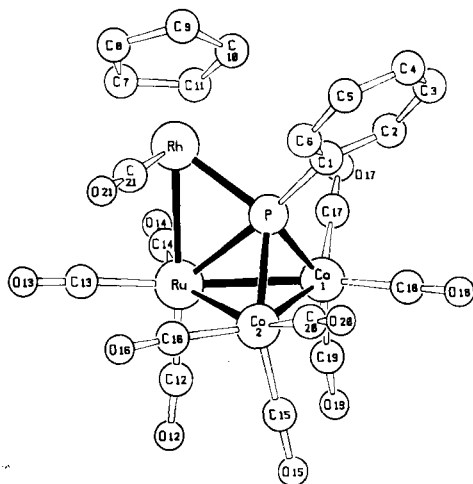
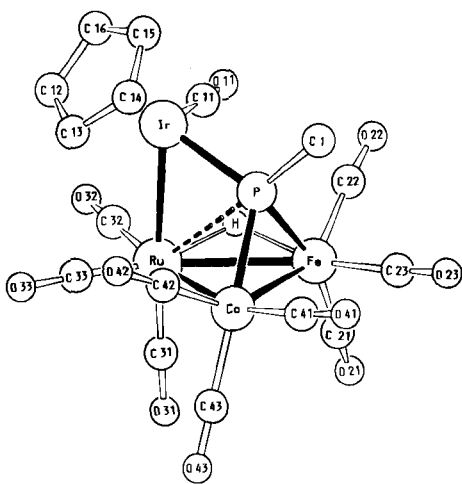


Abb. 1. Molekülstruktur von 11

Abb. 2. Eine der möglichen Molekülstrukturen von 17 α

Tab. 5. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [Grad] in den Clustern 11 und 17

11				17 α			
Ru-Rh	279.3 (1)	Rh-P-C1	104.8 (1)	Ru-Ir	281.4 (2)	Ir-P-C1	110.5 (9)
Ru-Co1	272.0 (1)	Ru-P-C1	174.0 (1)	Ru-Fe	298.3 (3)	Ru-P-C1	176.0 (9)
Ru-Co2	268.7 (1)	Co1-P-C1	115.9 (1)	Ru-Co	281.6 (3)	Fe-P-C1	113.7 (9)
Co1-Co2	255.8 (1)	Co2-P-C1	117.5 (1)	Fe-Co	288.8 (4)	Co-P-C1	118.0 (9)
P-Rh	227.3(2)			P-Ir	228.5 (6)		
P-Ru	261.9 (1)			P-Ru	284.4 (6)		
P-Co1	218.1 (2)			P-Fe	236.8 (6)		
P-Co2	218.5 (2)			P-Co	231.7 (7)		

Die einfachste Beschreibung des Molekülgerüsts von 11 ist die eines kantenverbrückten Tetraeders. Hierfür sprechen die normalen Metall-Metall- und (bis auf Ru-P) Metall-Phosphor-Abstände. Eine Alternativ-Beschreibung ist die einer offenen trigonalen Bipyramide mit P und Ru in apikaler und Rh, Co1 und Co2 in äquatorialer Position. Für letzteres spricht der Ru-P-Abstand von 262 pm, der ca. 35 pm länger als normal, z. B. als der Rh1-P-Abstand ist und an apikal-apikal-Abstände in PM_5 -Gerüsten z. B. wie Rh1-P in 27 β (s. u.), heranreicht. Die Rh-Co-Abstände in 11 sind mit ca. 390 pm deutlich außerhalb des Bindungsbereichs. Für die Annäherung an den trigonal bipyramidalen Zustand

spricht auch die praktisch lineare Ausrichtung der Ru–P–Phenyl-Achse, während die drei anderen M–P–Phenyl-Winkel in der Nähe des Tetraederwinkels sind.

Das Molekülgerüst von **17 α** zeigt noch deutlicher eine Annäherung an die offene trigonale Bipyramide. Der Ru–P-Abstand ist noch einmal 22 pm länger als in **11**, die Ru–P–Methyl-Achse ist wieder linear, und die drei anderen M–P–Methyl-Winkel sind einander noch ähnlicher. Gleichzeitig sind die Strukturdetails von **17 α** aber dadurch verwirrend, daß bis auf Ru–Ir alle Metall-Metall-Abstände und bis auf Ir–P alle Metall-Phosphor-Abstände zu lang sind. Dies gilt auch bei Berücksichtigung der Tatsache, daß Fehlordnung (s. u.) vorliegt. Die längste Metall-Metall-Bindung (Ru–Fe) ist von dem Hydridliganden überbrückt, dessen Lage aus diesem Grunde dort vermutet und über das Programm HYDEX¹⁹ dann auch wahrscheinlich gemacht wurde.

Unsicherheiten bezüglich der Atomzuordnungen und damit der Identifizierung des vorliegenden Isomeren ergeben sich bei **17 α** aus der Fehlordnung im Kristall. Bei Verfeinerung des abgebildeten Strukturmodells resultieren unrealistische Temperaturfaktoren für Ru und Fe bei einem *R*-Wert von 0.071. Der beste *R*-Wert (0.062) resultierte bei Annahme einer 1:1-Fehlordnung von Ru und Fe, was auch die Temperaturfaktoren ausglich. Diese Strukturlösung entspricht dem gleichzeitigen Vorliegen von zwei Gerüstisomeren im Kristall, was mit den Spektren nicht vereinbar ist und auch durch DC-Kontrolle des für die Strukturanalyse verwendeten kristallinen Materials unwahrscheinlich gemacht wurde. Der chemischen Erwartung würde eine Struktur mit dem Iridium über der Fe–P-Bindung entsprechen, da eine Ru–P-Überbrückung vermutlich schon im Isomeren **17 γ** vorliegt (s. o.). Verfeinerung dieses Modells bei gleichzeitiger Fehlordnung der beiden anderen Metallatome Ru und Co (was auf das Vorliegen von zwei Orientierungsisomeren desselben Gerüstisomeren (s. o.) hinausläuft) brachte den *R*-Wert nicht unter 0.07 und gab dem Eisen einen zu kleinen Temperaturfaktor. Die Identität von **17 α** bleibt damit ungeklärt.

Die Diskussion der ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse im neuen Strukturtyp **A** bleibt davon unbeeinträchtigt. Bei diesen Komplexen wirkt die dreikernige Ausgangsverbindung als Ganzes wie ein Ligand gegenüber dem CpM(CO)-Fragment. Bis auf die erwähnten Verzerrungen ist das Gerüst des (μ_3 -RP)M₃-Clusters unverändert, und alle Liganden sind noch vorhanden. Diesem strukturellen Befund entspricht der chemische einer leichten Zersetzung unter Rückbildung der Ausgangscluster. So gesehen ist beim Cluster **11** die Cluster-Expansion von **4** auf der Stufe der Fragment-Assoziation eingefroren. Die beginnende Insertion des CpM(CO)-Fragments in die Ru–P-Bindung ist bei **11** an der Dehnung dieser Bindung zu erkennen und bei **17 α** schon deutlich weiter fortgeschritten. Die für Abb. 1 gewählte Verteilung der chemischen Bindungen legt die für den Anfang dieser „Reaktion“ passende Elektronenzählung nahe, bei der das Ruthenium, das vorher vermittelt einer Donorbinding vom Phosphor auf 18 Elektronen kam, jetzt durch Elektronenpaarung mit Phosphor und Rhodium dieses Ziel erreicht, während der Phosphor, der vorher sein Elektronenpaar dem Ruthenium gab, jetzt Rhodium und Ruthenium je ein Elektron gibt. Nach Abschluß der CpM(CO)-

Insertion kann gemäß Abb. 2 völlig auf die Ru–P-Bindung verzichtet werden, und eine 18-Elektronen-Konfiguration für alle Metallatome wird erzielt, wenn man die Donorbindung des Phosphors dem Eisen und das Elektron des Wasserstoffs dem Ruthenium zuordnet.

Die Strukturbestimmung des Fünfkernclusters **27β** zeigte ebenfalls eine 2:1-Fehlordnung zwischen Ruthenium und Eisen auf. Damit liegen aber zwei Enantiomere derselben Verbindung übereinander, und es ergeben sich keine Probleme bezüglich der Isomerenreinheit. Die in Abb. 3 und Tab. 6 wiedergegebenen Ergebnisse der Strukturbestimmung weisen **27β** und damit den Typ **B** der gut untersuchten Verbindungsklasse $(\mu_4\text{-RP})\text{M}_5$ zu, von der heteronucleare¹⁶⁾ und rein rutheniumhaltige Vertreter²⁰⁾ bekannt sind.

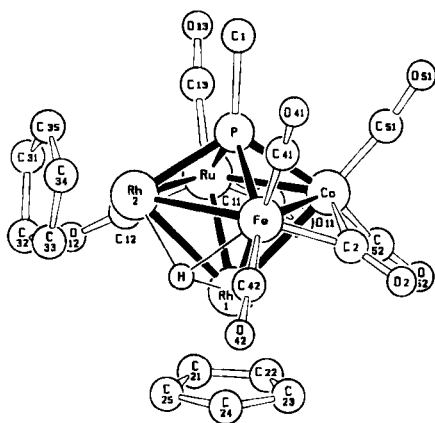


Abb. 3. Molekülstruktur von **27β**

Tab. 6. Ausgewählte Atomabstände [pm] in **27β**

P–Rh2	223.3(5)	P–Rh1	306.9(5)	Rh2–Rh1	273.3(2)	Co–Fe	255.3(3)
P–Ru	230.5(5)	Rh2–Ru	271.7(2)	Ru–Co	274.9(2)	Co–Rh1	259.8(3)
P–Co	221.0(5)	Rh2–Co	376.1(3)	Ru–Fe	386.0(3)	Fe–Rh1	264.7(2)
P–Fe	230.1(5)	Rh2–Fe	276.3(3)	Ru–Rh1	264.9(2)	P–C1	187(2)

Im oktaedrischen Schweratomgerüst von **27β** liegt ein trapezförmiges Ru–RhFeCo-Viereck vor, dessen kürzeste Kante (Fe–Co) von einer CO-Brücke überspannt wird. Symmetrisch über und unter diesem Viereck sitzen der PMe-Ligand und der zweite CpRh-Baustein. Die Metall-Metall-Abstände zeigen viel geringere Schwankungen als in **11** und **17α**, ihre Detaildiskussion ist wegen der Fehlordnung unmöglich. Der P–Rh1-Abstand ist nicht viel länger als der P–Ru-Abstand in **17α**. Das HYDEX-Programm plazierte den Hydridliganden über der Rh1–Rh2–Fe-Fläche. Wenn man das Elektron des Wasserstoffatoms dem Eisen zuordnet, kommen bei der gegebenen Ligandenverteilung alle Metallatome ohne

Zwang zu einer 18-Elektronen-Konfiguration. Der symmetrieverschiedenen Stellung der beiden CpRh-Einheiten im Cluster entsprechen die weit getrennten Cp-NMR-Signale, die auch bei einigen anderen der Typ-B-Cluster auftreten und dann als Strukturindiz genommen wurden (s. o.). Insgesamt ordnet sich der Cluster **27β** zwanglos zu den anderen PM_3 -Clustern und zwischen den P_2M_4 - und den M_6 -Clustern ein.

Diskussion

Mit den beschriebenen Versuchen wurde ein neuer Weg der Cluster-Expansion aufgefunden. Die Strukturanalysen geben Indizien für seinen Verlauf. Die Tatsache, daß nur die Komplexe $CpM(CO)_2$ und nicht die Komplexe $CpM(Olefin)_2$ ($M = Rh, Ir$) als Reagenzien wirksam sind, läßt auch Schlüsse auf den Primärschritt der Reaktionen zu. Erstere sind als Metall-Basen geläufig²¹⁾, während z. B. im $RuCo_2$ -Ausgangscluster **4** die $Ru(CO)_3$ -Einheit ein Elektron weniger besitzt als die $Co(CO)_3$ -Einheiten und damit am deutlichsten elektrophil sein sollte. Es ist damit zu erwarten, daß die Umwandlung von **4** in **11** mit einem Angriff des $CpRh(CO)_2$ -Moleküls am Ruthenium beginnt. Nach Abspaltung von CO und im fertigen Komplex **11** sind dann die Verhältnisse umgekehrt, und der Cluster wirkt als Base gegenüber dem $CpM(CO)$ -Fragment. Da der Ausgangscluster im Komplex **A** noch intakt vorliegt, wird er bei der thermischen Zersetzung der labilen Typ-A-Komplexe zurückgebildet. Das Schicksal des dabei freigesetzten $CpM(CO)$ -Fragments besteht entweder in völliger Zerstörung oder in seinem Einbau in verbleibendes **A** unter Bildung von **B**. Zur Stabilisierung der Cluster **A** scheinen ein verbrückender Phosphiniden-Ligand (d. h. eine 4-Elektronen- μ_3 -Einheit) und eine $Ru(CO)_3$ -Baugruppe (d. h. ein geradzahliges ML_n -Fragment mit stabilen $M-M$ -Bindungen) nötig zu sein. Der aufgefundene Reaktionstyp ließ sich zwar an je einem Beispiel mit $Fe(CO)_3$ anstelle von $Ru(CO)_3$ und mit $\mu-S$ anstelle von $\mu-PR$ verwirklichen, aber in beiden Fällen nicht auf der Stufe des Typs **A** anhalten. Auch sperrige Liganden (*t*-Bu, C_5Me_5) machten den Komplex **A** unzugänglich (**25**) oder sehr labil (**18–20**).

Bezüglich der Bindungsverhältnisse im Typ **A** repräsentiert die Molekülstruktur von **11** die Addition an die $Ru-P$ -Bindung und diejenige von **17α** die Insertion in diese Bindung. In den Fällen, wo Gerüstisomerie möglich ist, tritt sie nur in den iridiumhaltigen Komplexen ein. Dies kann einerseits an ihrer durch **17α** repräsentierten anderen Bindungssituation liegen, andererseits an der bekannt geringen Mobilität und Labilität von Iridiumverbindungen. Die andere Form der Isomerie, die Orientierungsisomerie durch Vertauschung der beiden Liganden der $CpM(CO)$ -Einheit, tritt nach Aussage der NMR-Spektren in mehreren Fällen auf. Da allerdings bei **17** mehr Isomere beobachtet werden als nach dieser Betrachtungsweise zu erwarten sind, bleibt das Verständnis der Isomeriephänomene beim Clustertyp **A** insgesamt unbefriedigend.

Der Mechanismus der Umwandlung von **A** nach **B** wird durch die Strukturbestimmungen, speziell die von **17α**, plausibel. In **17α** sind Ruthenium und Phosphor schon fast auf nichtbindendem Abstand, und zwischen Cobalt bzw. Eisen

und Iridium ist das Schweratomgerüst offen. Ein Angriff einer zweiten MCp-Einheit auf eine dieser Flanken verlangt nur noch eine geringe Seitwärtsbewegung des Iridiums, um zum oktaedrischen PM_5 -Gerüst zu kommen. Die eindeutige Einführung einer Indenyl-Rhodium-Einheit in **11** zu **26** unterstützt diese Vorstellung, und auch die bisherigen Fehlversuche zur Einführung von RhCp in **17** γ oder von IrCp in **14** widersprechen ihr nicht, da sie von thermisch ausgelösten Dismutierungsreaktionen überdeckt wurden.

Ein Reaktionsverlauf der angenommenen Art sollte auch sterisch eindeutig erfolgen und zu Typ-B-Clustern führen, in denen beide MCp-Einheiten in äquatorialer Position und *cis*-ständig sind. Tatsächlich geht dies aus den NMR-Spektren derjenigen Produkte hervor, die bei milden Bedingungen oder bevorzugt als ein Isomeres entstanden (**2**, **21**, **23**, **25**). Waren dagegen schärfere Reaktionsbedingungen nötig oder war die thermische Stabilität der Fünfkerncluster geringer, so traten in der Regel Produktgemische auf, die mehrere Isomere des Clusters enthielten, was auf thermische Isomerisierung oder Fragmentierung und Rekombination zurückgeführt werden kann (**22**, **27**, **28**, **29**).

Während die Cluster des Typs **B** zunächst als relativ stabile Endglieder dieser Chemie eingestuft werden können, deutet das ungewöhnliche Bindungssystem der Cluster des Typs **A** vorteilhafte Reaktivität an. Eine akademische Herausforderung besteht sicher darin, sie zur Synthese von Clustern mit fünf verschiedenen Metallatomen zu nutzen. Doch auch ungesättigte Substrate, anorganisch wie organisch, sollten sich mit ihnen aktivieren lassen und, ggf. mit Hilfe vorhandener Hydridliganden, zu neuartigen Substanztypen reagieren.

Diese Arbeiten wurden vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken der *Firma Heraeus* für eine großzügige Spende von $RhCl_3$, Herrn Dr. *K. Steinbach*, Marburg, für FD-Massenspektren und Herrn *J. Zeller* für seine Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken²²⁾ und die Details der Chromatographie¹²⁾ waren wie beschrieben. Alle Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die neu erhaltenen Komplexe werden in Tab. 10 charakterisiert, ihre Namen gibt Tab. 11, ihre Farben ergeben sich aus den Tabellen 7–9.

Darstellung von 2: 350 mg (1.00 mmol) $(\mu\text{-MePH})FeCo(CO)_7$ und 224 mg (1.00 mmol) $CpRh(CO)_2$ in 10 ml Benzol wurden 6 h bei 60°C gerührt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und über eine 2.5×50 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Hexan/Benzol (4:1) eluierten 90 mg (26%) unumgesetztes $(\mu\text{-MePH})FeCo(CO)_7$ (gelb) und 50 mg (28%) **8** (violett). Hexan/Benzol (2:1) eluierten danach 50 mg (11%) $(MeP)_2Fe_2Co_2(CO)_{11}$ ²³⁾, gefolgt von geringen Mengen einer unbekannt roten Substanz und schließlich 205 mg (34%) **2** als rote Fraktion.

Clusterexpansionsreaktionen: Die Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, in Benzol als Lösungsmittel durchgeführt. Die als Reagenz in Tab. 7–9 aufgeführte Komponente wurde in Form einer 0.1 M *n*-Pentan-Lösung zugegeben. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und mit Hexan/Benzol (4:1) über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Als erste Fraktion bzw. als Vorfraktion wurden meist geringe Mengen an Ausgangscluster eluiert, danach die tetranuclearen Komplexe des

Tab. 7. Vierkerncluster aus Dreikernclustern (Lsgm. = Lösungsmittel)

Ausgangsverbinding		Reagenz		Lsgm.	Rkt.-zeit	Temp.	Fraktion	Produkt	Ausbeute			
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[ml]	[h]	[°C]			[mg]	[%]		
3	70	0.14	CpRh(CO) ₂	36	0.16	6	15	60	1 (rot)	3	20	29
									2 (rot)	10	50	71
4	720	1.24	CpRh(CO) ₂	307	1.37	100	9	60	1 (rot)	4	196	27
									2 (rot)	11	608	87
5	240	0.32	CpRh(CO) ₂	81	0.36	15	15	80	1 (rot) ^{a)}	5	90	38
									2 (braun) ^{b)}	12	130	70
6	170	0.31	CpRh(CO) ₂	81	0.36	20	7	60	1 (rot)	6	30	18
									2 (rot)	13	200	85
7	110	0.21	CpRh(CO) ₂	72	0.32	10	6	60	1 (orange)	7	25	23
									2 (rot)	14	105	84
7	260	0.51	CpIr(CO) ₂	172	0.55	15	18	70	1 (orange)	7	90	35
									2 (gelb) ^{c)}	17 α	25	10
									3 (gelb) ^{c)}	17 β	10	4
									4 (rot) ^{c)}	17 γ	130	49
									5 (rot) ^{c)}	17 δ	13	5
4	30	0.05	d)	30	0.05	10	18	80	1 (rot)	18	10	21
7	135	0.26	d)	160	0.26	25	5	80	1 (orange)	7	35	26
									2 (rot)	19	40	27
									3 (rot)	20	40	24

a) Elutionsmittel Hexan/Benzol (3:1), b) Elutionsmittel Hexan/Benzol (1:1)

c) durch zusätzliche Chromatographie mit Hexan/Benzol (6:1) über zwei Lobarsäulen gereinigt

d) RhIr(C₅Me₅)₂(CO)₂Tab. 8. Fünfkerncluster aus Vierkernclustern (Lsgm. = Lösungsmittel ^{a)} Toluol)

Ausgangsverbinding		Reagenz		Lsgm.	Rkt.-zeit	Temp.	Fraktion	Produkt	Ausbeute			
[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[ml]	[h]	[°C]			[mg]	[%]		
11	265	0.34	CpRh(CO) ₂	78	0.35	30 ^{a)}	3	100	1 (rot)	4	34	23
									2 (rot)	11	70	26
									3 (braun)	21	163	74
11	110	0.14	IndRh(CO) ₂	49	0.18	7	4	70	1 (rot)	4	10	22
									2 (rot)	11	50	45
									3 (braun)	26	50	70
13	126	0.17	CpRh(CO) ₂	56	0.25	20	22	90	2 (rot)	13	33	26
									3 (braun)	22 α	25	22
									4 (braun)	22 β	wenig	
									5 (braun)	22 γ	39	31
14	420	0.59	CpIr(C ₈ H ₁₄) ₂	287	0.60	30 ^{a)}	28	90	1 (orange)	7	120	57
									2 (rot)	14	130	31
									3 (braun)	27 α	45	13
									4 (braun)	?	wenig	
									5 (braun)	27 β	35	10
17 γ	100	0.13	CpRh(CO) ₂	45	0.20	10 ^{a)}	22	100	2 (rot)	17 γ	wenig	
									3 (braun)	27 α	wenig	
									4 (braun)	27 β	wenig	

Tab. 9. Vier- und Fünfkerncluster aus Dreikernclustern (Lsgm. = Lösungsmittel)

Ausgangsverbindung	Reagenz		Lsgm.		Rkt.-zeit [h]	Temp. [°C]	Fraktion	Produkt	Ausbeute			
	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]					[ml]	[mg]	[%]	
4	170	0.33	CpRh(CO) ₂	134	0.60	20	18	90	1 (rot)	4	30	18
									2 (rot)	11	25	13
									3 (braun)	21	180	75
8	330	0.70	CpRh(CO) ₂	314	1.40	25	17	90	1 (violett)	8	120	36
									2 (violett)	15	Spuren	
									3 (braun)	23	320	92
8	770	1.63	CpCo(CO) ₂	540	3.00	20	17	90	1 (violett)	8	410	53
									2 (braun)	28 α	197	37
									3 (braun)	28 β	71	13
9	110	0.23	CpRh(CO) ₂	54	0.24	15	24	60	1 (rot)	9	65	59
									2 (rot)	16	wenig	
									3 (grün)	24	Spuren	
a)	100	0.18	CpRh(CO) ₂	83	0.37	10	29	90	1 (orange)	a)	12	12
									2 (braun)	25	40	30
b)	210	0.42	CpRh(CO) ₂	213	0.95	20	24 ^{b)}	90	1 (braun)	29 α	20	6
									2 (braun)	29 β	25	7

a) (μ_3 -*t*-BuP)FeRuCo(CO)₉H. — b) (μ_3 -S)RuCo₂(CO)₉.

Tab. 10. Charakterisierung der neuen Komplexe

Cluster	Zersp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	E
2	171	C ₁₁ H ₁₃ CoFeO ₃ PRh ₃ (823.8)	Ber.: 27.70 Gef.: 27.63 Molmasse 824 (EI-MS)	1.59 1.57	Fe 6.78 Fe 7.05
10	163	C ₁₄ H ₈ Co ₂ O ₁₀ PRhRu (713.0)	Ber.: 26.95 Gef.: 26.82	1.15 1.10	Co 16.53 Co 16.81
11	138	C ₂₃ H ₁₀ Co ₂ O ₁₀ PRhRu (775.1)	Ber.: 32.54 Gef.: 32.48 Molmasse M ⁺ -2CO 720 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)	1.30 1.06	Co 15.21 Co 15.10
12	183	C ₂₃ H ₁₃ CoO ₇ PRhRuW (937.1)	Ber.: 32.04 Gef.: 31.97	1.61 1.68	Co 6.29 Co 6.08
13	149	C ₁₄ H ₇ CoO ₁₀ PRhRu ₂ (756.2)	Ber.: 25.41 Gef.: 25.84 Molmasse M ⁺ -1CO 730 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)	1.20 1.02	O 21.16 O 21.27
14	131	C ₁₄ H ₇ CoFeO ₁₀ PRhRu (711.0)	Ber.: 27.03 Gef.: 26.87 Molmasse M ⁺ -1CO 684 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)	1.28 1.13	Co 8.29 Co 8.10
17 α	154	C ₁₄ H ₇ CoFeIrO ₁₀ PRu (800.3)	Ber.: 24.01 Gef.: 24.20	1.13 1.24	Co 7.36 Co 7.13
17 β	132	C ₁₄ H ₇ CoFeIrO ₁₀ PRu (800.3)	Ber.: 24.01 Gef.: 24.00 Molmasse M ⁺ -1CO 774 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru, ¹⁹³ Ir)	1.13 1.16	Co 7.36 Co 7.43

Tab. 10 (Fortsetzung)

Cluster	Zersp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	E
17δ	87	$C_{1.6}H_6CoFeIrO_{1.0}PRu$ (800.3)	Ber.: 24.01 Gef.: 24.50 Molmasse M ⁺ -100 774 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru, ¹⁹³ Ir)	1.13 0.90	Co 7.36 Co 6.97
18	179	$C_{2.6}H_{2.0}Co_2IrO_{1.0}PRu$ (934.6)	Ber.: 33.42 Gef.: 33.67 Molmasse M ⁺ -1 935, M ⁺ -200 880 (FD-MS, bez. ¹⁰² Ru, ¹⁹³ Ir)	2.16 2.23	Co 12.61 Co 12.80
19	82	$C_{2.1}H_{1.9}CoFeO_{1.0}PRhRu$ (781.1)	Molmasse 782 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)		
20	53	$C_{2.1}H_{1.9}CoFeIrO_{1.0}PRu$ (870.4)	Ber.: 28.98 Gef.: 29.33 Molmasse M ⁺ -200 816 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru, ¹⁹³ Ir)	2.20 2.10	Co 6.77 Co 7.03
21	208	$C_{2.4}H_{1.5}Co_2O_8PRh_2Ru$ (887.1)	Ber.: 32.49 Gef.: 32.74 Molmasse 888 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)	1.70 1.32	Co 13.29 Co 13.12
22α	220	$C_{1.9}H_{1.4}CoO_8PRh_2Ru_2$ (868.2)	Ber.: 26.29 Gef.: 26.31 Molmasse 870 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)	1.63 1.50	Co 6.79 Co 6.42
22γ	128	$C_{1.9}H_{1.4}CoO_8PRh_2Ru_2$ (868.2)	Ber.: 26.29 Gef.: 26.51 Molmasse 870 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)	1.63 1.72	Co 6.79 Co 7.01
23	205	$C_{1.9}H_{1.3}Co_2FeO_8PRh_2$ (779.8)	Ber.: 29.26 Gef.: 29.30 Molmasse 780 (EI-MS)	1.68 1.40	Fe 7.16 Fe 7.33
25	243	$C_{2.2}H_{2.0}CoFeO_8PRh_2Ru$ (865.0)	Ber.: 30.55 Gef.: 30.68 Molmasse 866 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)	2.33 1.97	Co 6.81 Co 6.93
26	118	$C_{2.8}H_{1.7}Co_2O_8PRh_2Ru$ (937.2)	Ber.: 35.89 Gef.: 35.67	1.83 1.95	Co 12.58 Co 12.30
27α	204	$C_{1.9}H_{1.4}CoFeO_8PRh_2Ru$ (823.0)	Ber.: 27.73 Gef.: 28.21 Molmasse 824 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)	1.71 1.45	Co 7.16 Co 7.52
27β	144	$C_{1.9}H_{1.4}CoFeO_8PRh_2Ru$ (823.0)	Ber.: 27.73 Gef.: 27.57	1.71 1.66	Co 7.16 Co 7.09
28α	287	$C_{1.9}H_{1.3}Co_4FeO_8P$ (691.9)	Ber.: 32.99 Gef.: 32.66 Molmasse 692 (EI-MS)	1.89 1.66	Co 34.07 Co 34.28
28β	182	$C_{1.9}H_{1.3}Co_4FeO_8P$ (691.9)	Ber.: 32.99 Gef.: 33.19	1.89 1.79	Co 34.07 Co 33.95
29α	187	$C_{1.8}H_{1.0}Co_2O_8Rh_2RuS$ (811.1)	Molmasse 812 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)		
29β	169	$C_{1.8}H_{1.0}Co_2O_8Rh_2RuS$ (811.1)	Molmasse 812 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)		

Tab. 11. Benennung der neuen Komplexe

Komplex	Name
2	$\mu_{\text{Fe,Co}}$ -Carbonyl- $\mu_{\text{Fe,Rh}}$ -carbonyl-dicarbonyl { <i>tetraangulo</i> -(dicarbonylcobalt)-(dicarbonylrhodium-2)- μ_4 -(methylphosphiniden)-[bis(cyclopentadienyl)dirhodium-1,3](2 Co - Rh, 2 Rh - Rh)}eisen(Co - Fe, 3 Fe - Rh)
10	Tricarbonyl- $\mu_{\text{P,Ru}}$ -[carbonyl(cyclopentadienyl)rhodium]- <i>triangulo</i> -(hexacarbonyldicobalt)- μ_3 -(methylphosphiniden)-ruthenium(Co - Co, 2 Co - Ru)
11	Tricarbonyl- $\mu_{\text{P,Ru}}$ -[carbonyl(cyclopentadienyl)rhodium]- <i>triangulo</i> -(hexacarbonyldicobalt)- μ_3 -(phenylphosphiniden)-ruthenium(Co - Co, 2 Co - Ru)
12	Dicarbonyl- $\mu_{\text{P,Ru}}$ -[carbonyl(cyclopentadienyl)rhodium]-[(cyclopentadienyl)- μ_3 -(phenylphosphiniden)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)(tricarbonylruthenium)wolfram(Co - Ru, Co - W, Ru - W)]
13	Tricarbonyl- $\mu_{\text{P,Ru}^2}$ -[carbonyl(cyclopentadienyl)rhodium]- $\mu_{\text{Ru,Ru}}$ -hydrido- μ_3 -(methylphosphiniden)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)(tricarbonylruthenium-2)ruthenium-1-(2 Co - Ru, Ru - Ru)
14	Tricarbonyl- $\mu_{\text{P,Ru}}$ -[carbonyl(cyclopentadienyl)rhodium]- $\mu_{\text{Fe,Ru}}$ -hydrido- μ_3 -(methylphosphiniden)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)ruthenium(Co - Fe, Co - Ru, Fe - Ru)
17	Tricarbonyl- $\mu_{\text{P,Ru}}$ -[carbonyl(cyclopentadienyl)iridium]- $\mu_{\text{Fe,Ru}}$ -hydrido- μ_3 -(methylphosphiniden)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)ruthenium(Co - Fe, Co - Ru, Fe - Ru)
18	Tricarbonyl- $\mu_{\text{P,Ru}}$ -[carbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)iridium]- <i>triangulo</i> -(hexacarbonyldicobalt)- μ_3 -(phenylphosphiniden)-ruthenium(Co - Co, 2 Co - Ru)
19	Tricarbonyl- $\mu_{\text{P,Ru}}$ -[carbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium]- $\mu_{\text{Fe,Ru}}$ -hydrido- μ_3 -(methylphosphiniden)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)ruthenium(Co - Fe, Co - Ru, Fe - Ru)
20	Tricarbonyl- $\mu_{\text{P,Ru}}$ -[carbonyl(pentamethylcyclopentadienyl)iridium]- $\mu_{\text{Fe,Ru}}$ -hydrido- μ_3 -(methylphosphiniden)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)ruthenium(Co - Fe, Co - Ru, Fe - Ru)
21	{ <i>tetraangulo</i> -[Bis(cyclopentadienyl)dirhodium]}(μ -carbonyl-tetracarbonyldicobalt)- μ_4 -(phenylphosphiniden)(Co - Co, 2 Co - Rh, Rh - Rh)}tricarbonylruthenium(2 Co - Ru, 2 Rh - Ru)
22	{ <i>tetraangulo</i> -[Bis(cyclopentadienyl)dirhodium]- $\mu_{\text{Co,Ru}^2}$ -carbonyl-(dicarbonylcobalt)(dicarbonylhydridoruthenium-2)- μ_4 -(methylphosphiniden)(Co - Rh, Co - Ru, Rh - Rh, Rh - Ru)}tricarbonylruthenium-1-(Co - Ru, 2 Rh - Ru, Ru - Ru)
23	{ <i>tetraangulo</i> -[Bis(cyclopentadienyl)dirhodium]}(μ -carbonyl-tetracarbonyldicobalt)- μ_4 -(methylphosphiniden)(Co - Co, 2 Co - Rh, Rh - Rh)}tricarbonyleisen(2 Co - Fe, 2 Fe - Rh)
25	<i>tetraangulo</i> -[Bis(cyclopentadienyl)dirhodium]- μ_4 -(<i>tert</i> -butylphosphiniden)- $\mu_{\text{Co,Ru}}$ -carbonyl-dicarbonyl(dicarbonylcobalt)hydrido- μ_4 -(tricarbonyleisen)-ruthenium(Co - Rh, Co - Ru, Rh - Rh, Rh - Ru)
26	Tricarbonyl { <i>tetraangulo</i> -(μ -carbonyl-tetracarbonyldicobalt)}[(cyclopentadienyl)rhodium][(indenyl)rhodium]- μ_4 -(phenylphosphiniden)(Co - Co, 2 Co - Rh, Rh - Rh)}ruthenium(2 Co - Ru, 2 Rh - Ru)
27	<i>tetraangulo</i> -[Bis(cyclopentadienyl)dirhodium]- $\mu_{\text{Co,Ru}}$ -carbonyl-dicarbonyl-(dicarbonylcobalt)hydrido- μ_4 -(methylphosphiniden)- μ_4 -(tricarbonyleisen)ruthenium(Co - Rh, Co - Ru, Rh - Rh, Rh - Ru)
28	Tricarbonyl- <i>tetraangulo</i> -(μ -carbonyl-tetracarbonyldicobalt)[(cyclopentadienyl)cobalt]- μ_4 -(cyclopentadienyl)cobalt]- μ_4 -(methylphosphiniden)-eisen(2 Co - Co, 2 Co - Fe)
29	{ <i>tetraangulo</i> -[Bis(cyclopentadienyl)dirhodium]}(μ -carbonyl-tetracarbonyldicobalt)- μ_4 -sulfido(Co - Co, 2 Co - Rh, Rh - Rh)}tricarbonylruthenium(2 Co - Ru, 2 Rh - Ru)

Tab. 12. Kristallographische Details

	11	17 α	27 β
Krist. aus	n-Pentan	n-Pentan	Hexan-Benzol (4:1)
Kristall-Länge [nm]	0.50	0.38	0.37
Kristall-Breite [nm]	0.20	0.22	0.20
Kristall-Dicke [nm]	0.15	0.12	0.25
Farbe	rot	gelb	schwarz
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 $_1$ /c	P2 $_1$ 2 $_1$ 2 $_1$
Z	2	4	4
a [pm]	973.1(4)	835.2(9)	878.1(3)
b [pm]	1456.7(5)	1685.2(5)	1566.1(3)
c [pm]	907.1(2)	1753.5(8)	1699.3(7)
α [°]	102.26(2)	90	90
β [°]	94.54(3)	112.99(7)	90
γ [°]	87.74(3)	90	90
Zellvolumen [nm ³]	1.252	2.272	2.337
$d_{\text{ber.}}$ [g/cm ³]	2.06	2.34	2.34
$d_{\text{gef.}}$ [g/cm ³]	2.03	2.30	2.33
μ [cm ⁻¹]	28.92	58.19	33.64
Absorptionskorrektur	nein	ja	ja
2 θ -Bereich [°]	2-36	2-40	2-46
Reflexe	2783	2760	2233
Variable	315	320	251
R-Wert	0.027	0.062	0.055
Restelektronendichte [10 ⁻⁶ e/pm ³]	+0.5	+2.9	+1.2
	-0.3	-2.3	-0.8

Typs A. Mit Hexan/Benzol (2:1) wurden anschließend die pentanuclearen Cluster eluiert. Die Vierkerncluster wurden aus *n*-Pentan (12 aus Hexan/Benzol 4:1) umkristallisiert, für die Fünfkerncluster wurde Hexan/Benzol (3:1) (reines *n*-Pentan für 25) verwendet.

Tab. 7 gibt die gezielten Reaktionen zu den Clustern von Typ A wieder, Tab. 8 enthält die Aufbaureaktionen von A zu B. Die Synthesen, die direkt zu den Clustern vom Typ B führten, sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Bei diesen Reaktionen wurde stets versucht, durch eine Umsetzung bei 60°C (2 h) auch Cluster vom Typ A zu erhalten. Erst nachdem dies nicht zu beobachten war, wurde die angegebene Reaktionstemperatur eingestellt.

Tab. 13. Atomparameter von 11

ATOM	X	Y	Z	UEQ	ATOM	X	Y	Z	UEQ
RH	0.1179(1)	0.1650(0)	0.2493(1)	0.0429(3)	H9	0.1521(4)	0.0565(5)	0.4799(6)	0.13(3)
RV	0.1049(1)	0.2932(0)	0.0589(1)	0.0257(3)	H10	0.1684(4)	0.2338(5)	0.5740(6)	0.22(6)
CO1	0.2996(1)	0.3982(1)	0.2449(1)	0.0400(4)	H11	-0.0355(4)	0.3113(5)	0.4495(6)	0.18(5)
CO2	0.3769(1)	0.2707(1)	0.0250(1)	0.0402(4)	C12	0.0914(6)	0.3737(4)	-0.0798(7)	0.051(3)
P	0.2089(1)	0.2475(1)	0.2377(2)	0.0368(7)	O12	0.0754(5)	0.4188(4)	-0.1678(6)	0.082(3)
CE	0.4945(4)	0.1163(2)	0.3304(4)	0.060(4)	C13	-0.0022(6)	0.1985(5)	-0.0700(7)	0.054(3)
C5	0.5904(4)	0.0826(2)	0.4300(4)	0.074(5)	O13	-0.0685(5)	0.1443(4)	-0.1507(6)	0.084(3)
C4	0.6314(4)	0.1400(2)	0.5690(4)	0.074(4)	C14	-0.0494(7)	0.3485(4)	0.1599(7)	0.050(2)
C3	0.5765(4)	0.2211(2)	0.6083(4)	0.069(4)	O14	-0.1436(5)	0.3836(3)	0.2159(6)	0.078(3)
C2	0.4806(4)	0.2648(2)	0.5088(4)	0.056(3)	C15	0.4000(7)	0.2618(5)	-0.0750(8)	0.060(4)
C1	0.4396(4)	0.2074(2)	0.3698(4)	0.045(2)	O15	0.4191(6)	0.4174(4)	-0.1415(7)	0.094(4)
H6	0.4662(4)	0.0768(2)	0.2348(4)	0.12(3)	C16	0.3068(7)	0.1816(5)	-0.1208(7)	0.057(4)
H5	0.6282(4)	0.0199(2)	0.4029(4)	0.12(3)	O16	0.2767(6)	0.1223(4)	-0.2209(6)	0.087(3)
H4	0.6974(4)	0.1168(2)	0.6375(4)	0.10(3)	C17	0.2031(7)	0.4286(4)	0.4071(8)	0.060(4)
H3	0.6047(4)	0.2706(2)	0.7040(4)	0.11(2)	O17	0.1423(5)	0.4469(4)	0.5118(6)	0.094(4)
H2	0.4428(4)	0.3274(2)	0.5359(4)	0.04(1)	C18	0.4755(7)	0.4252(4)	0.3147(7)	0.050(2)
C7	-0.0950(4)	0.1729(5)	0.3394(6)	0.083(5)	O18	0.5846(5)	0.4412(4)	0.3572(6)	0.076(3)
CE	-0.0304(4)	0.0852(5)	0.3499(6)	0.079(5)	C19	0.2600(7)	0.4966(5)	0.1591(8)	0.059(4)
C9	0.0888(4)	0.1039(5)	0.4516(6)	0.061(5)	O19	0.2283(6)	0.5631(4)	0.1127(7)	0.086(3)
C10	0.0979(4)	0.2018(5)	0.5040(6)	0.078(5)	C20	0.5514(7)	0.2320(5)	0.0504(7)	0.063(4)
C11	-0.0157(4)	0.2450(5)	0.4246(6)	0.078(5)	O20	0.6609(5)	0.2061(5)	0.0611(7)	0.110(4)
H7	-0.1777(4)	0.1819(5)	0.2786(6)	0.18(5)	C21	0.1757(8)	0.0711(5)	0.0972(8)	0.064(4)
HE	-0.0618(4)	0.0244(5)	0.2974(6)	0.11(2)	O21	0.2122(7)	0.0098(4)	0.0070(7)	0.103(4)

Tab. 14. Atomparameter von 17 α

ATOM	X	Y	Z	U EQ	ATOM	X	Y	Z	U EQ
RU1	0.9457(3)	0.3614(1)	0.3657(1)	0.0289(9)	O22	-0.143(3)	0.330(1)	0.446(2)	0.07(1)
RU2	0.9607(3)	0.2228(1)	0.2628(1)	0.0279(9)	O22	-0.199(3)	0.316(1)	0.494(1)	0.09(1)
FE1	0.9607(3)	0.2228(1)	0.2628(1)	0.0279(9)	C23	0.057(4)	0.451(2)	0.426(2)	0.07(1)
FE2	0.9457(3)	0.3614(1)	0.3657(1)	0.0289(9)	O23	0.138(3)	0.503(1)	0.466(1)	0.10(1)
OO	0.2199(3)	0.3409(1)	0.3057(1)	0.0196(9)	C31	-0.157(3)	0.280(2)	0.172(2)	0.07(1)
IR	0.1586(1)	0.1454(1)	0.4123(1)	0.0412(4)	O31	-0.244(3)	0.317(1)	0.113(1)	0.09(1)
P	0.1964(7)	0.2799(3)	0.4191(4)	0.045(5)	O32	-0.210(4)	0.142(2)	0.249(2)	0.07(1)
C1	0.353(3)	0.310(2)	0.524(2)	0.06(1)	O32	-0.310(3)	0.095(1)	0.238(2)	0.12(1)
C11	-0.038(3)	0.150(1)	0.435(2)	0.06(1)	O33	0.071(3)	0.166(2)	0.211(2)	0.07(1)
O11	-0.164(2)	0.149(1)	0.446(1)	0.08(1)	O33	0.149(3)	0.129(1)	0.177(1)	0.10(1)
C12	0.235(2)	0.027(1)	0.379(1)	0.07(1)	O41	0.375(4)	0.419(2)	0.366(2)	0.09(2)
C13	0.353(2)	0.083(1)	0.371(1)	0.06(1)	O41	0.484(3)	0.464(1)	0.408(1)	0.10(1)
C14	0.447(2)	0.117(1)	0.450(1)	0.06(1)	O42	0.396(3)	0.273(2)	0.300(2)	0.06(1)
C15	0.387(2)	0.081(1)	0.507(1)	0.07(1)	O42	0.495(2)	0.231(1)	0.296(2)	0.10(1)
C16	0.256(2)	0.025(1)	0.463(1)	0.07(1)	O43	0.179(4)	0.367(2)	0.242(4)	0.23(2)
C21	-0.260(3)	0.416(1)	0.294(2)	0.06(1)	O43	0.142(3)	0.412(2)	0.139(2)	0.11(2)
O21	-0.390(3)	0.445(1)	0.252(2)	0.10(1)					

Strukturanalysen²⁴⁾: Alle kristallographischen Details sind in Tab. 12 zusammengefaßt. Tab. 13–15 geben die Atomparameter für die drei Strukturen. Die Datensätze wurden auf einem Nonius CAD4-Diffraktometer erhalten. Die Strukturen wurden mit Patterson- oder Direktmethoden gelöst (SHELX). Wie im Text diskutiert, wurde bei 17 α eine 50:50- und

bei **27 β** eine 67:33-Fehlordnung auf den Positionen für Ru und Fe angenommen. Bei den Verfeinerungen wurden die Cyclopentadienyl- und Phenylgruppen (für **17 α** und **27 β** ohne H-Atome) als starre Körper behandelt. Die hydridischen H-Atome in **17 α** und **27 β** wurden mit dem Programm HYDEX¹⁹⁾ lokalisiert und nicht verfeinert. Zu den Berechnungen dienten die Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$.

Tab. 15. Atomparameter von **27 β**

ATOM	X	Y	Z	U EQ	ATOM	X	Y	Z	U EQ
RU1	0.6052(2)	0.5938(1)	0.5886(1)	0.039(2)	C35	0.213(2)	0.6617(9)	0.730(1)	0.064(7)
RH2	0.3995(3)	0.4025(1)	0.6846(1)	0.039(2)	C2	0.543(3)	0.322(1)	0.647(1)	0.05(1)
FE1	0.3995(3)	0.4025(1)	0.6846(1)	0.036(2)	O2	0.566(2)	0.2512(8)	0.630(1)	0.075(9)
PE2	0.6052(2)	0.5938(1)	0.5886(1)	0.036(2)	C11	0.759(3)	0.572(1)	0.518(1)	0.06(1)
RH1	0.4414(2)	0.4618(1)	0.5404(1)	0.0382(7)	O11	0.852(2)	0.564(1)	0.470(1)	0.10(1)
RH2	0.3235(2)	0.5697(1)	0.6510(1)	0.0358(7)	C12	0.494(2)	0.668(1)	0.529(1)	0.06(1)
CO	0.6687(3)	0.4289(2)	0.6334(1)	0.041(1)	O12	0.425(2)	0.716(1)	0.488(1)	0.12(1)
P	0.5419(5)	0.5240(3)	0.7035(2)	0.038(2)	C13	0.718(2)	0.675(1)	0.643(1)	0.05(1)
C1	0.606(2)	0.556(1)	0.804(1)	0.06(1)	O13	0.797(2)	0.719(1)	0.661(1)	0.06(1)
C21	0.416(2)	0.5017(9)	0.416(1)	0.097(8)	C41	0.406(3)	0.378(1)	0.786(1)	0.06(1)
C22	0.520(2)	0.4326(9)	0.421(1)	0.097(8)	O41	0.413(2)	0.363(1)	0.8534(9)	0.09(1)
C23	0.440(2)	0.3600(9)	0.449(1)	0.094(6)	C42	0.241(3)	0.338(1)	0.668(1)	0.07(1)
C24	0.286(2)	0.3842(9)	0.461(1)	0.081(7)	O42	0.137(2)	0.295(1)	0.652(1)	0.11(1)
C25	0.271(2)	0.4717(9)	0.441(1)	0.098(8)	C51	0.804(2)	0.406(1)	0.707(1)	0.07(1)
C31	0.231(2)	0.7004(9)	0.655(1)	0.085(7)	O51	0.886(2)	0.397(1)	0.757(1)	0.09(1)
C32	0.147(2)	0.6514(9)	0.600(1)	0.068(6)	C52	0.772(3)	0.392(1)	0.550(1)	0.07(1)
C33	0.078(2)	0.5824(9)	0.640(1)	0.078(6)	O52	0.848(2)	0.364(1)	0.501(1)	0.11(1)
C34	0.119(2)	0.5888(9)	0.721(1)	0.075(6)					

CAS-Registry-Nummern

3: 86272-85-7 / 4: 91357-68-5 / 5: 104780-06-5 / 6: 104876-74-6 / 7: 104876-75-7 / 8: 87160-19-8 / 9: 104876-76-8 / 10: 104876-77-9 / 11: 96482-85-8 / 12: 104910-61-4 / 13: 104876-78-0 / 14: 104876-79-1 / 17 α : 105015-49-4 / 17 β : 104876-88-2 / 17 γ : 104876-89-3 / 17 δ : 104876-90-6 / 18: 104876-80-4 / 19: 104876-81-5 / 20: 104876-82-6 / 21: 104910-62-5 / 22 α : 104876-83-7 / 22 β : 104876-91-7 / 22 γ : 104910-64-7 / 23: 96532-13-7 / 25: 104910-63-6 / 26: 104876-84-8 / 27 α : 104876-85-9 / 27 β : 104876-92-8 / 28 α : 104876-86-0 / 28 β : 104876-93-9 / 29 α : 104876-87-1 / 29 β : 104876-87-1 / CpCo(CO)₂: 12078-25-0 / CpRh(CO)₂: 12192-97-1 / CpIr(CO)₂: 12192-96-0 / RhIr(C₅Me₅)₂(CO)₂: 96919-65-2 / IndRh(CO)₂: 12153-10-5 / CpIr(C₅H₁₄)₂: 104876-94-0 / (μ_3 -t-BuP)FeRuCo(CO)₉H: 96482-84-7 / (μ_3 -S)RuCo₂(CO)₉: 86272-87-9 / Ru: 7440-18-8 / Fe: 7439-89-6 / W: 7440-33-7 / Ir: 7439-88-5 / Rh: 7440-16-6 / Co: 7440-48-4

¹⁾ Vgl. J. N. Nicholls, *Polyhedron* **3**, 1307 (1984).

²⁾ Vgl. E. L. Muettterties und M. J. Krause, *Angew. Chem.* **95**, 135 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 135 (1983).

³⁾ G. L. Geoffroy, S. Rosenberg, P. M. Shulman und R. R. Whittle, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1519 (1984); J. G. Gandiello, T. C. Wright, R. A. Jones und A. J. Bard, *ebenda* **107**, 888 (1985); R. G. Finke, S. Gaughan, C. Pierpont und J. H. Noordik, *Organometallics* **2**, 1481 (1983); R. S. Dickson, R. J. Nesbit, H. Pateras, W. Baimbridge, J. M. Patrick und A. H. White, *ebenda* **4**, 2128 (1985).

⁴⁾ F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96**, 85 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 89 (1984).

⁵⁾ W. A. Herrmann, C. Bauer und J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* **243**, C 21 (1983).

- ⁶⁾ S. G. Shore, L. Y. Hsu, W. L. Hsu, D. Y. Jan und A. G. Marshall, *Organometallics* **3**, 591 (1984); E. Lindzell, C. B. Knobler und H. D. Kaesz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1171.
- ⁷⁾ P. Braunstein und J. Rosé, *J. Organomet. Chem.* **262**, 233 (1984).
- ⁸⁾ T. B. Rauchfuss und D. A. Lesch, *Inorg. Chem.* **22**, 1854 (1983).
- ⁹⁾ P. Chini, *J. Organomet. Chem.* **200**, 37 (1980).
- ¹⁰⁾ M. Green, J. C. Jeffery, S. J. Porter, H. Razay und F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 2475.
- ¹¹⁾ A. Agapiou, R. F. Jordan, L. A. Zyzyck und J. R. Norton, *J. Organomet. Chem.* **141**, C 35 (1977).
- ¹²⁾ D. Mani und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119**, 3639 (1986), vorstehend.
- ¹³⁾ D. Mani und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **97**, 428 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 424 (1985).
- ¹⁴⁾ W. L. Gladfelter und G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 207 (1980); H. Vahrenkamp, ebenda **22**, 169 (1983).
- ¹⁵⁾ M. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **116**, 2311 (1983).
- ¹⁶⁾ M. J. Mays, P. R. Raithby, P. L. Taylor und K. Henrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 959.
- ¹⁷⁾ A. C. Bray, M. Green, D. R. Hankey, J. A. K. Howard, O. Johnson und F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **281**, C 12 (1985).
- ¹⁸⁾ J. S. Plotkin, D. G. Alway, C. R. Weisenberger und S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6156 (1980).
- ¹⁹⁾ A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2509.
- ²⁰⁾ K. Natarajan, L. Zsolnai und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **209**, 85 (1981).
- ²¹⁾ H. Werner, *Angew. Chem.* **95**, 932 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 927 (1983).
- ²²⁾ R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).
- ²³⁾ H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer und D. Wolters, *Chem. Ber.* **116**, 1219 (1983).
- ²⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51968, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[150/86]