

Alkinverbrückte Vierkerncluster durch Expansion von Dreikernclustern

Harald Bantel, Anne K. Powell und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 4. September 1989

Key Words: Cluster expansion / Clusters, alkyne-bridged tetranuclear / Framework isomerism

Alkyne-Bridged Tetranuclear Clusters by Expansion of Trinuclear Clusters

Under photochemical activation $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ is a suitable reagent for the expansion of alkyne-bridged trinuclear clusters **1–7** (Fe_3 , FeCo_2 , FeNi_2 , RuCo_2 , FeCoNi , RuCoNi , RuCoMo) to the corresponding tetranuclear clusters **9–15** containing $\text{Fe}(\text{CO})_3$ building blocks. The analogous incorporation of RhCp building blocks was possible by heating $\text{RhCp}(\text{CO})_2$ together with the alkyne-bridged Fe_3 , FeCo_2 , RuCo_2 , RuCoMo , and RuCoW

clusters **1, 2a, 4, 7, and 8**. The resulting clusters **16–20** with octahedral M_4C_2 frameworks showed framework isomerism in two cases [RuFeCo_2 (**11a, b**) and RuCoMoRh (**19a, b**)]. Crystal structure determinations were performed for the Fe_4 and Fe_3Rh clusters **9, 16** as well as for both isomers **19a, b** of the RuCoMoRh cluster.

Während für die Cluster mit vielen Metallatomen (>6) immer noch empirische Verfahren zur Synthese dominieren, haben sich im mittleren Bereich (4–6 Metallatome) die verschiedenen Methoden der Cluster-Expansion etabliert, die eine befriedigende Kontrolle über Größe und Zusammensetzung des Clusters gestatten^{1,2)}. Wir sind auf diesem Feld aktiv, weil wir hoffen, durch Variationen im Metallatomgerüst die Reaktivität des Clusters oder seiner Ligandensphäre beeinflussen zu können³⁾. Neben dem Metallaustausch⁴⁾ (d.h. Variation bei gleichbleibender Metallatomzahl) wenden wir dabei den Cluster-Aufbau mit neutralen Organometall-Fragmenten (d.h. Variation bei steigender Metallatomzahl) an⁵⁾.

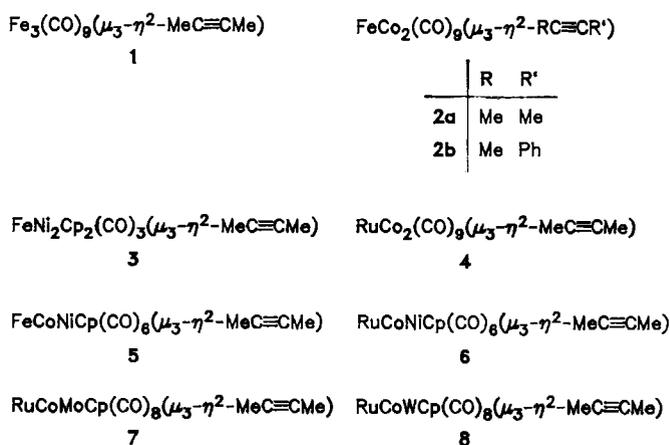
Die in dieser Arbeit benutzten Aufbaureagenzien $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{RhCp}(\text{CO})_2$ sind geläufig als Ausgangsverbindungen zur Synthese ein- und mehrkerniger Organometallkomplexe. In einigen Fällen wurden sie auch zur Expansion von Clustern mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -^{6–9)} und RhCp -Bausteinen^{10–12)} eingesetzt. Der Auslöser zum Studium der hier beschriebenen Verbindungsserie war die zufällige Beobachtung, daß die unten beschriebene Verbindung **10b** ein Nebenprodukt der Gewinnung von **2b**¹³⁾ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{MeC}\equiv\text{CPh})$ und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ist, daß sich ihre Ausbeute wegen ihrer thermischen Empfindlichkeit aber durch Erhitzen mit überschüssigem $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ nicht steigern läßt, während **10b** durch photochemische Reaktionsführung gut zugänglich wird. Damit war ein Weg zu eisenhaltigen Vierkernkomplexen mit Alkinliganden gefunden, der sich inzwischen auch für andere Typen von Vierkernclustern mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Bausteinen als gangbar erwiesen hat⁵⁾.

Die vorliegende Arbeit beschreibt nur Vierkernkomplexe interner Alkine. Diese Verbindungsklasse ist strukturell gut erschlossen, präparativ aber bisher nicht systematisch zugänglich gewesen¹⁴⁾. Im Rahmen der Reaktivitätsuntersuchung von Alkin- und Vinylidenliganden auf Clustern unternahmen wir gleichzeitig analoge Expansionen von

Clustern mit μ_3 -Silylalkin¹⁵⁾ und μ_3 -Vinyliden-Liganden¹⁶⁾, die in den beiden vorstehenden Arbeiten beschrieben sind.

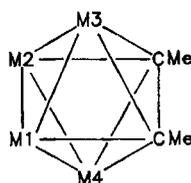
Ausgangskomplexe

Für die Cluster-Aufbaureaktionen wurden die durch Cluster-Konstruktion gut zugänglichen dreikernigen Komplexe **1, 2** und **4**^{13,17)} sowie die daraus durch Metallaustausch in guten Ausbeuten erhältlichen Komplexe **3** und **5–8**¹³⁾ eingesetzt. Als verbrückendes Alkin wurde 2-Butin als das für die NMR-Spektroskopie einfachste gewählt, und nur im Falle von **2b** wurde die Realisierbarkeit der Reaktion für ein anderes Alkin ($\text{MeC}\equiv\text{CPh}$) sichergestellt. Der Fe_3 -Cluster **1** stellt unter den Ausgangskomplexen eine Ausnahme dar, weil er nach der 18-Elektronen-Regel ungesättigt ist. Er hob sich aber dadurch in seinem Verhalten nicht von den anderen hier untersuchten Clustern ab.



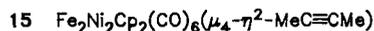
Clusterexpansion mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Die Cluster **1–7** wurden in Hexan mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt, wobei Duran-gefiltertes UV-Licht zur Auslösung der



Cluster	M1	M2	M3	M4
9	Fe(CO) ₃	Fe(CO) ₃	Fe(CO) ₃	Fe(CO) ₃
10a ^{a)}	Fe(CO) ₃	Co(CO) ₂	Fe(CO) ₃	Co(CO) ₃
10b ^{b)}	Fe(CO) ₃	Co(CO) ₂	Fe(CO) ₃	Co(CO) ₃
11a	Ru(CO) ₃	Co(CO) ₂	Fe(CO) ₃	Co(CO) ₃
11b	Fe(CO) ₃	Co(CO) ₂	Ru(CO) ₃	Co(CO) ₃
12	NiCp	Fe(CO) ₂	Co(CO) ₃	Fe(CO) ₃
13	NiCp	Co(CO) ₂	Fe(CO) ₃	Ru(CO) ₃
14	Ru(CO) ₃	Co(CO) ₂	MoCp(CO) ₂	Fe(CO) ₃

a) Alkin MeC≡CMe. – b) Alkin MeC≡CPh.



Reaktion diente, ohne zu sehr die Zersetzung der entstehenden Vierkerncluster zu fördern, die thermisch empfindlich sind. Alle erhaltenen Produktcluster 9–15 entsprachen der erwarteten Ankondensation einer Fe(CO)₃- oder Fe(CO)₂-Einheit an die Ausgangscluster. Die Ausbeuten lagen typischerweise bei 20–30%, und ein Teil des Ausgangsclusters konnte zurückgewonnen werden.

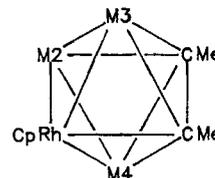
Mit einer Ausnahme waren die Produktcluster vom M₄C₂-Schmetterlingstyp, der nach den Wade-Regeln der oktaedrischen *closo*-Form entspricht. Die Ausnahme ist das aus 3 entstehende Produkt 15, für das die Analoga mit PhC≡CPh- und EtC≡CEt-Liganden schon bekannt sind^{8,9)}, und dessen Struktur entsprechend seiner höheren Elektronenzahl von einer *nido*-pentagonalen Bipyramide abzuleiten ist. Ebenfalls mit einer Ausnahme sind alle hier erhaltenen M₄C₂-Gerüste unsymmetrisch, d. h. daß nicht zwei gleiche Organometall-Baugruppen in den Schmetterlings-Rumpffpositionen M1 und M2 vorkommen (vgl. Spektrendiskussion). Die Ausnahme ist naturgemäß der Fe₄-Cluster 9, der sich als der Grundkörper aller hier erhaltenen M₄C₂-Cluster ansehen läßt. Mit 9 und 10 sind zwei Cluster-Serien vervollständigt, nämlich die Serie Fe₄(CO)₁₂(R₂C₂) – Ru₄(CO)₁₂(R₂C₂)¹⁸⁾ – Os₄(CO)₁₂(R₂C₂)¹⁹⁾ und die Serie Fe₄(CO)₁₂(R₂C₂) – Fe₂Co₂(CO)₁₁(R₂C₂) – Co₄(CO)₁₀(R₂C₂)²⁰⁾.

Die im Formelbild für 10–14 angegebenen Konstitutionen sind Strukturvorschläge, basierend auf den Spektren (s. u.). Die für diese Cluster vielfältigen Isomeriemöglichkeiten scheinen nur in einem Fall realisiert zu sein: Für 11a zeigt das NMR-Spektrum eine „Verunreinigung“ mit ca. 5% 11b an. Eine Trennung der Isomeren war jedoch nicht möglich. Die Zusammensetzungen aller Cluster 9–14 sind durch Massenspektren gesichert, 12 konnte allerdings nicht analysenrein erhalten werden.

Clusterexpansion mit RhCp(CO)₂

Das Reagenz RhCp(CO)₂ war uns zur Clusterexpansion geläufig^{12,15,16)}. Es konnte auch hier erfolgreich mit den Clu-

stern 1, 2a, 4, 7 und 8 unter Erhitzen umgesetzt werden. Die entstehenden M₄C₂-Cluster waren 16–20, von denen 20 nicht analysenrein anfiel. Die Zusammensetzung der anderen Cluster 16–19 ist auch durch Massenspektren gesichert.



Cluster	M2	M3	M4
16	Fe(CO) ₃	Fe(CO) ₃	Fe(CO) ₃
17	Co(CO) ₂	Fe(CO) ₃	Co(CO) ₃
18	Ru(CO) ₂	Co(CO) ₃	Co(CO) ₃
19a	Ru(CO) ₃	Co(CO) ₃	MoCpCO
19b	MoCpCO	Co(CO) ₃	Ru(CO) ₃
20	WCpCO	Co(CO) ₃	Ru(CO) ₃

Bei den rhodiumhaltigen Vierkernclustern fällt auf (vgl. Spektren, Strukturanalysen sowie die vorstehende Arbeit¹⁶⁾, daß der RhCp-Baustein im Cluster immer dieselbe Position im Rumpf des M₄-Schmetterlingsgerüsts einnimmt. Hierfür sind wahrscheinlich nicht elektronische, sondern mechanistische Gründe verantwortlich, denn der von Lentz²¹⁾ auf anderem Wege erhaltene Cluster Fe₃CoCp(CO)₉(μ₄-η²-FC≡CF) enthält den analogen CoCp-Baustein in der Flügelposition.

Die Möglichkeiten zur Isomerie sind auch bei den rhodiumhaltigen Vierkernclustern nur in einem Fall genutzt: Die separat isolierbaren Komplexe 19a und 19b sind Gerüstisomere. Für den zu 17 analogen Cluster FeCo₂RhCp(CO)₈(μ₄-η²-HC≡CMe) hatten wir allerdings schon zwei Isomere isoliert¹⁶⁾. Wie dort gelang es auch hier für 19a und 19b nicht, die Isomeren thermisch ineinander umzuwandeln.

Zusammen mit den Ergebnissen der vorstehenden Arbeiten^{15,16)} liegt jetzt genügend Material vor, das die Allgemeingültigkeit der Expansionsreaktionen für die alkinverbrückten Dreikerncluster belegt. Gegenüber den bekannten Wegen zu den M₄C₂-Clustern¹⁴⁾ besteht die wesentliche Neuerung darin, daß systematisch bis zu vier verschiedene Metalle (FeRuCoMo, FeRuCoNi, RhRuCoMo, RhRuCoW) eingebracht werden können. Das schonende photochemische Verfahren zum Fe(CO)₃-Anbau hat seine Vorteile inzwischen auch für andere Clustertypen gezeigt^{5,22)}.

Spektren und Konstitution

Neben den Strukturbestimmungen (s. u. und Lit.^{14,16)} ordnet die generelle Spektrenverwandtschaft (vgl. Tab. 1) die M₄C₂-Schmetterlingscluster zusammen und setzt sie vom Typ des Clusters 15 ab. Die wichtigste Strukturinformation liegt im Auftreten von jeweils zwei Methylresonanzen im NMR-Spektrum, die das Auftreten zweier gleicher Organometall-Einheiten im Rumpf der Schmetterlingsstrukturen ausschließt. NMR- und Röntgenanalysen legten damit die Konstitutionen von 9, 10, 16, 19a und 19b eindeutig fest.

Tab. 1. IR- (C_6H_{12} , cm^{-1}) und 1H -NMR-Daten ($CDCl_3$, int. TMS, ppm) der neuen Cluster

	$\nu(CO)$				$\delta(R)$	$\delta(Cp)$
9	2055 st	2030 sst	1987 ss		2.98	
10a	2088 ss	2050 Sch	2040 sst	1993 s	3.20	
	1983 s	1974 s	1874 s		2.73	
10b	2091 s	2050 Sch	2042 sst	1995 s	3.43	
	1985 s	1970 s	1873 s		7.3 M	
11a	2095 s	2054 st	2040 sst	1992 s	3.16	
	1983 m	1870 s			2.76	
11b	nicht beobachtbar				3.03/2.58	
12	2050 m	2028 s	2000 sst	1982 Sch	3.44	5.05
	1978 m	1964 m	1952 s		2.26	
13	2050 m	2040 m	2010 sst	1973 st	3.48	5.16
	1964 m	1952 m	1943 m	1858 s	2.26	
14	2096 m	2080 st	2065 m	2052 st	3.03	5.83
	2034 sst	2000 st	1986 Sch	1835 s	2.76	
15	2008 st	2000 st	1955 sst		2.73	5.37
16	2066 s	2037 sst	1997 sst	1978 sst	2.98	5.16
	1965 s				2.83	
17	2069 st	2037 sst	2023 sst	1998 st	3.01	5.08
	1977 m	1965 m	1950 ss	1865 s	2.70	
18	2075 s	2042 sst	1992 st	1868 s	2.81	5.06
	1855 s				2.51	
19a	2040 sst	2009 sst	1970 m	1815 s	2.83	5.33
					2.46	5.16
19b	2054 st	1998 sst	1978 st	1966 st	3.33	5.40
	1957 m	1868 s	1785 m		2.66	5.06
20	2052 st	1995 sst	1978 st	1965 st	3.36	5.38
	1950 m	1893 s	1780 m			

Mit Hilfe der IR-Analogien **10/11a**, **17/FeCo₂RhCp-(CO)₈(HC≡CMe)¹⁶** und **19b/20** waren auch die Konstitutionen von **11a**, **17** und **20** wahrscheinlich gemacht. Für **11b** blieb damit die gewählte Alternative zu **11a**, für **18** ergab sich aufgrund des IR-Unterschieds zu **17** ebenfalls der zu **17** alternative Strukturtyp. Am unsichersten sind die gewählten Konstitutionen für **12**, **13** und **14**. Die Cluster **12** und **13** haben recht verschiedene IR-Spektren und erhielten deshalb andere Strukturtypen, die Wahl für **14** ist weitgehend willkürlich.

Bemerkenswert ist, daß die Komplexe, die sich nur durch den Austausch von Fe durch Ru unterscheiden, in der Regel verschiedene IR-Spektren zeigen (Ausnahme **10/11**). Erwähnt werden muß, daß die Strukturanalysen und die IR-Spektren häufig verbrückende CO-Gruppen anzeigen, daß diese aber in den Formelzeichnungen nicht berücksichtigt, sondern alle CO-Liganden jeweils einzelnen Metallatomen zugeschlagen wurden.

Strukturanalysen

Die Strukturanalyse des Tetraeisenclusters **9** erschien lohnend, weil **9** ein Grundkörper ist; diejenige des Fe₃Rh-Clusters **16** sollte die Veränderungen des M₄C₂-Gerüsts bei Veränderung eines Gerüstbausteins aufzeigen; und diejenigen der beiden RuCoMoRh-Cluster **19** sollten die Art der Gerüstisomerie festlegen. Die Abbildungen 1 – 4 zeigen in schematischer Form die gefundenen Molekülstrukturen (kleine Kreise = C- und O-Atome der Liganden).

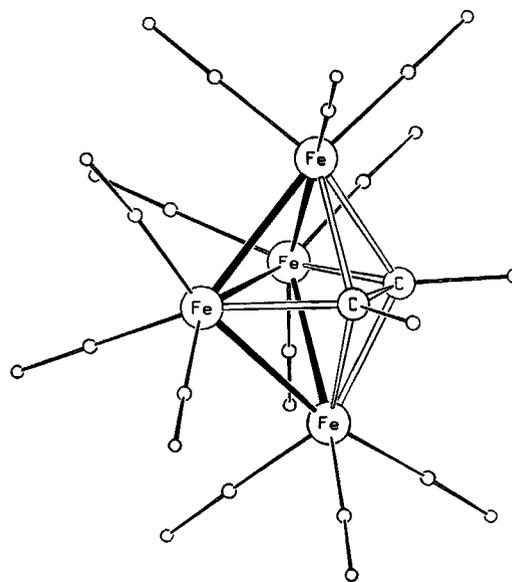


Abb. 1. Molekülstruktur von 9

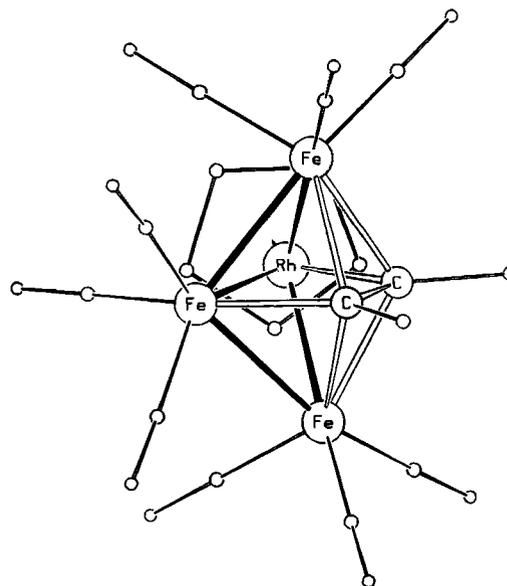
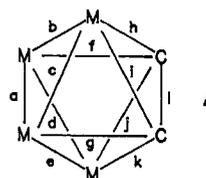


Abb. 2. Molekülstruktur von 16

Die Strukturparameter der vier M₄C₂-Clusterkerne lassen sich gemeinsam diskutieren. Formel A definiert dazu die in Tab. 2 systematisch zusammengestellten Bindungslängen, die für **19b** Durchschnittswerte aus zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit sind.



Die Verteilung der Bindungslängen in den vier Clustern entspricht den in der vergleichenden Studie¹⁴ festgestellten Trends: Die zentrale Metall-Metall-Bindung (Rumpf des

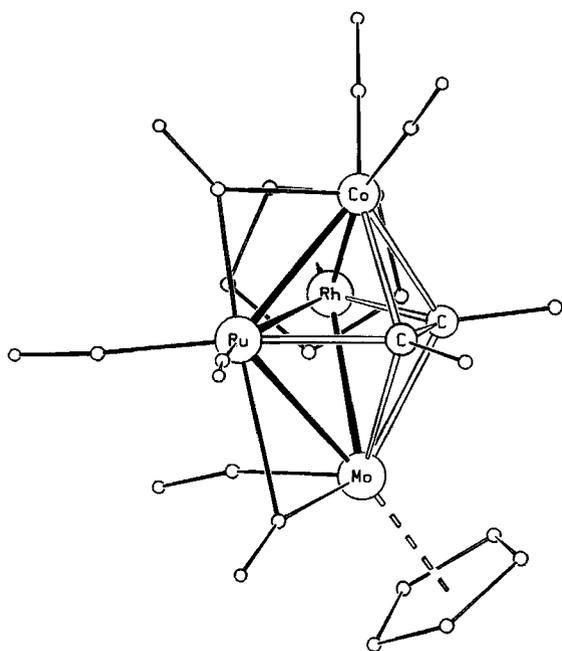


Abb. 3. Molekülstruktur von **19a**

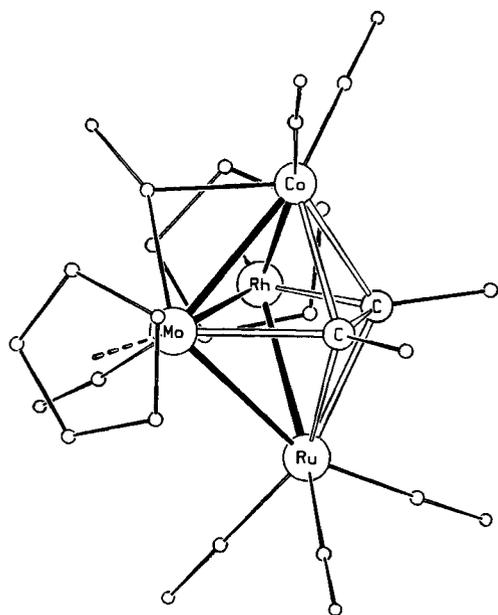


Abb. 4. Molekülstruktur von **19b**

Schmetterlings) ist deutlich die längste und übertrifft um bis zu 20 pm die vier Metall-Metall-Bindungslängen zu den Flügelspitzen. Im Kontrast dazu sind die M–C-Abstände für die beiden zentralen Metallatome stets länger als für die beiden äußeren Metallatome. Der Radienunterschied der Metall- und Kohlenstoffatome sorgt dafür, daß die M_4C_2 -Oktaeder stets deutlich verzerrt sind. Die vormalige Alkin-C–C-Bindung ist wie üblich so weit gedehnt (140–144 pm), daß sie sich der Einfachbindungssituation nähert.

Die Moleküle des Fe_4 -Clusters **9** sind sehr symmetrisch, denn eine kristallographische C_2 -Achse schneidet die Bin-

Tab. 2. Bindungsabstände im M_4C_2 -Clusterkern (Zuordnung gemäß Formel A und Abb. 1–4)

Bindung	9	16	19a	19b
a	Fe-Fe 272.7(1)	Rh-Fe 267.6(2)	Ru-Rh 285.7(1)	Mo-Rh 280.6(1)
b	Fe-Fe 253.4(1)	Rh-Fe 250.8(1)	Rh-Co 252.0(1)	Rh-Co 250.9(2)
c	Fe-Fe 252.4(1)	Fe-Fe 251.0(2)	Ru-Co 253.3(1)	Mo-Co 256.6(2)
d	Fe-Fe 252.4(1)	Rh-Fe 250.7(2)	Rh-Mo 275.1(1)	Rh-Ru 266.7(1)
e	Fe-Fe 253.4(1)	Fe-Fe 251.2(2)	Ru-Mo 275.4(1)	Mo-Ru 277.2(1)
f	Fe-C 202.3(4)	Rh-C 206.1(9)	Rh-C 201.6(5)	Rh-C 204.4(9)
g	Fe-C 202.3(4)	Fe-C 202.8(9)	Ru-C 215.7(5)	Mo-C 219.3(9)
h	Fe-C 210.8(4)	Fe-C 209.7(9)	Co-C 216.1(5)	Co-C 209.5(11)
i	Fe-C 208.0(4)	Fe-C 210.8(9)	Co-C 206.4(4)	Co-C 212.0(10)
j	Fe-C 208.0(4)	Fe-C 209.1(9)	Mo-C 231.2(5)	Ru-C 224.2(10)
k	Fe-C 210.8(4)	Fe-C 209.0(9)	Mo-C 233.8(5)	Ru-C 220.2(11)
l	C-C 144.1(6)	C-C 144.8(13)	C-C 141.4(9)	C-C 140.0(15)

dungsmitten der zentralen Fe–Fe- und C–C-Bindungen. Die Fe–Fe-Bindungen, von denen keine CO-verbrückt ist, liegen bezüglich ihrer Länge im üblichen Bereich. Der homologe Cluster $Ru_4(CO)_{12}(MeC\equiv CMe)^{18}$ ist isostrukturell mit **9**, zeigt aber deutlich längere Metall-Metall-Abstände (288 pm im Rumpf, 272 pm zu den Flügelspitzen). Die für das Homologe Osmium bestimmte Struktur von $Os_4(CO)_{12}(HC\equiv CH)^{19}$ weicht dagegen in ihren Os–Os-Abständen (285 pm im Rumpf, 279 pm zu den Flügelspitzen) nicht wesentlich von den Ru–Ru-Abständen ab. Allen drei $M_4(CO)_{12}(RC\equiv CR)$ -Clustern ist die all-terminale CO-Anordnung mit jeweils vier $M(CO)_3$ -Einheiten gemeinsam.

Der $RhFe_3$ -Cluster **16** mit zentralem Rhodium läßt sich als Isomeres zu dem homologen Cluster $Fe_3CoCp(CO)_9(FC\equiv CF)^{21}$ mit außen angeordnetem Cobalt auffassen. Aus diesem Grund hat er auch eine deutlicher symmetrische Molekülform. Auffällig ist dabei, daß das Rhodium für **16** keine größeren Metall-Metall-Abstände verursacht als das Eisen für **9**. Die Disposition aller Bindungslängen im M_4C_2 -Kern ist für beide Cluster sehr ähnlich. Wie der Vergleich von Abb. 1 und 2 zeigt, erstreckt sich diese Ähnlichkeit auch auf die Verteilung der Liganden: Außer für den Ersatz dreier CO-Gruppen am hinteren Metallatom durch einen Cp-Liganden sind die Molekülformen beider Cluster nahezu dekongleich.

Kann man die beiden verschiedenen Cluster **9** und **16** als sehr strukturverwandt bezeichnen, so muß man für die beiden isomeren Cluster **19a** und **19b** große Strukturunterschiede konstatieren. Zusätzlich zur vorherzusagenden Gerüstisomerie tritt eine deutliche Veränderung in der Verteilung der Metall-Metall-Bindungslängen und der CO-Liganden auf. Hierin mag der Grund liegen, warum **19a** und **19b** sich thermisch nicht ineinander umwandeln lassen, im Gegensatz zu dem in zwei Isomeren auftretenden Cluster $FeRu_3(CO)_{12}(MeC\equiv CMe)^{23}$. Bei **19a** und **19b** liegt wie bei allen hier dargestellten $RhCp$ -Clustern mindestens eine Metall-Cp-Einheit im Rumpf der Schmetterlingsstruktur. Daraus kann jedoch nicht geschlossen werden, daß diese Lage bevorzugt ist. In anderen Clustern dieser Art¹⁴) und in dem kürzlich von uns gewonnenen $Co_2Mo_2Cp_2(CO)_8$

(MeC≡CMe)²⁴) liegen die MCp-Einheiten ausschließlich in den Flügelspitzen der Schmetterlingsstruktur.

Zusammen mit den hier beschriebenen haben wir jetzt sieben Molekülstrukturen oktaedrischer M₄C₂-Cluster bestimmt^{16,24}). Auf dieser Basis sollten sich zukünftig über Spektrenvergleiche die Konstitutionszuordnungen solcher Cluster auch bei komplizierten Zusammensetzungen einigermaßen sicher durchführen lassen. Das synthetische Potential der Aufbaureaktionen ist nach unseren bisherigen Erfahrungen²²) auch für andere Baugruppen [Ru(CO)₃, CoCp, IrCp] nutzbar. Was aussteht, ist die präparative Ausnutzung der μ₄-η²-gebundenen Liganden (hier Alkin), z. B. für Umsetzungen in der Ligandensphäre oder für organische Synthesen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der chemischen Industrie*, vom *Landesschwerpunktprogramm FR-NW-31* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für zahlreiche Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken und die benutzten Rechenprogramme waren wie beschrieben²⁵). Die Ausgangsverbin-

dungen wurden nach den genannten Literaturvorschriften dargestellt. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 3 charakterisiert.

Allgemeine Vorschrift zur Cluster-Expansion mit Fe₂(CO)₉: In eine Bestrahlungsapparatur aus Duranglas wurden etwa 100 bis 200 mg Cluster 1–7 zusammen mit zwei Äquivalenten Fe₂(CO)₉ eingewogen. Nach Zugabe von 120 ml Hexan wurde unter kräftigem Rühren mehrere Stunden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (innenliegend) bei Raumtemp. bestrahlt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. entfernt, und der Rückstand wurde chromatographisch aufgearbeitet. Die einzelnen Umsetzungen verliefen wie folgt:

9: Aus 97 mg (0.20 mmol) **1** und 145 mg (0.40 mmol) Fe₂(CO)₉. Bestrahlung 48 h. Der Rückstand wurde in wenig CH₂Cl₂ gelöst und dünnenschichtchromatographisch mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) als Laufmittel aufgetrennt: 1. Fraktion (grün): Fe₃(CO)₁₂. – 2. Fraktion (braun): Spur **1**. – 3. Fraktion (grün): 56 mg (45%) **9**.

10a: Aus 280 mg (0.58 mmol) **2a** und 210 mg (0.58 mmol) Fe₂(CO)₉. Bestrahlung 16 h. Der Rückstand wurde in wenig Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (3 × 40 cm) mit Hexan chromatographiert: 1. Fraktion (braun): 99 mg (36%) **2a**. – 2. Fraktion (violett): 76 mg (22%) **10a**.

10b: Aus 250 mg (0.46 mmol) **2b** und 170 mg (0.46 mmol) Fe₂(CO)₉. Bestrahlung 16 h. Der Rückstand wurde in wenig Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (3 × 40 cm) mit Hexan chromatographiert: 1. Fraktion (braun): 113 mg (45%) **2b**. – 2. Fraktion (violett): 64 mg (21%) **10b**.

11 (Isomerenmischung): Aus 157 mg (0.29 mmol) **4** und 108 mg (0.29 mmol) Fe₂(CO)₉. Bestrahlung 20 h. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) mit

Tab. 3. Charakterisierung der neuen Cluster

Komplex	Farbe (fest)	Schmp. [°C]	Summenformel Molmasse	Analyse		
				C	H	X
9	grün	140	C ₁₆ H ₆ Fe ₄ O ₁₂ (613,6)	Ber. 31,32 Gef. 31,31	0,99 1,31	Fe 36,41 Fe 36,62
				Molmasse 614 (EI-MS)		
10a	braun	158 Zers. (591,8)	C ₁₅ H ₆ Co ₂ Fe ₂ O ₁₁	Ber. 30,44 Gef. 30,96	1,02 1,28	Fe 18,88 Fe 19,21
				Molmasse 592 (EI-MS)		
10b	braun	137 Zers. (653,8)	C ₂₀ H ₈ Co ₂ Fe ₂ O ₁₁	Ber. 36,74 Gef. 36,10	1,23 1,25	Fe 17,08 Fe 17,30
				Molmasse 626 (M ⁺ -CO, EI-MS)		
11	tiefbraun	190 Zers. (637,0)	C ₁₅ H ₆ Co ₂ FeO ₁₁ Ru	Ber. 28,28 Gef. 29,10	0,95 1,12	Fe 8,77 Fe 9,01
				Molmasse 638 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)		
12	braun	160 Zers. (572,6)	C ₁₇ H ₁₁ CoFeNiO ₈	Molmasse 572 (EI-MS)		
13	schwarz	155 Subl. (617,8)	C ₁₇ H ₁₁ CoFeNiO ₈ Ru	Ber. 33,05 Gef. 32,85	1,79 1,74	Fe 9,04 Fe 9,18
				Molmasse 618 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru, ⁵⁸ Ni)		
14	schwarz	>280 (711,1)	C ₁₉ H ₁₁ CoFeMoO ₁₀ Ru	Ber. 32,09 Gef. 32,18	1,56 1,54	Fe 7,85 Fe 8,03
				Molmasse 714 (FD-MS, bez. ¹⁰² Ru, ⁹⁸ Mo)		
15	tiefblau	180 Zers. (581,5)	C ₂₀ H ₁₆ Fe ₂ Ni ₂ O ₆	Ber. 41,31 Gef. 41,92	2,77 2,64	Fe 19,21 Fe 18,68
16	schwarz	100 Zers. (641,7)	C ₁₈ H ₁₁ Fe ₃ O ₉ Rh	Ber. 33,69 Gef. 34,40	1,73 1,93	Fe 26,11 Fe 25,88
				Molmasse 642 (EI-MS)		
17	schwarz	230 Zers. (619,9)	C ₁₇ H ₁₁ Co ₂ FeO ₈ Rh	Ber. 32,94 Gef. 33,27	1,79 1,79	Fe 9,01 Fe 8,78
				Molmasse 620 (EI-MS)		
18	schwarz	260 Zers. (665,1)	C ₁₇ H ₁₁ Co ₂ O ₈ RhRu	Ber. 30,70 Gef. 30,78	1,67 1,48	Co 17,72 Co 17,54
				Molmasse 666 (EI-MS, bez. ¹⁰² Ru)		
19a	braun	190 Zers. (739,2)	C ₂₁ H ₁₆ CoMoO ₇ RhRu	Ber. 34,12 Gef. 34,29	2,18 2,19	Co 7,79 Co 7,89
				Molmasse 741 (FD-MS, bez. ¹⁰² Ru, ⁹⁸ Mo)		
19b	rot	200 Zers. (739,2)	C ₂₁ H ₁₆ CoMoO ₇ RhRu	Ber. 34,12 Gef. 34,17	2,18 2,18	Co 7,79 Co 7,90
				Molmasse 741 (FD-MS, bez. ¹⁰² Ru, ⁹⁸ Mo)		

Tab. 4. Kristallographische Details

	9	16	19a	19b
Formel	C ₁₆ H ₆ Fe ₄ O ₁₂	C ₁₈ H ₁₁ Fe ₃ O ₉ Rh	C ₂₁ H ₁₆ CoMoO ₇ RhRu	
Molmasse	613.6	641.7	739.2	
krist. aus	Toluol/ Hexan	Toluol/ Hexan	CH ₂ Cl ₂ / Pentan	Toluol/ Pentan
Länge [mm]	0.28	0.52	0.65	0.55
Breite [mm]	0.25	0.45	0.20	0.30
Dicke [mm]	0.20	0.32	0.20	0.28
Farbe	tiefgrün	schwarz	braun	rot
Raumgruppe	Pna	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Z	4	4	2	4
a [pm]	1281.1(4)	929.3(1)	893.6(2)	895.9(4)
b [pm]	1321.6(2)	1486.1(2)	924.3(2)	1480.2(3)
c [pm]	1178.8(2)	1565.8(1)	1459.8(2)	1570.1(9)
α [Grad]	90	90	75.85(2)	83.40(4)
β [Grad]	90	99.24(1)	85.34(2)	88.38(5)
γ [Grad]	90	90	70.42(2)	80.73(3)
V [nm ³]	1.996	2.134	1.101	2.246
d _{ber} [gcm ⁻³]	2.04	2.00	2.23	2.19
d _{gef} [gcm ⁻³]	2.00	1.98	2.22	2.17
μ [cm ⁻¹]	29.8	35.2	29.2	28.6
2θ-Bereich [°]	2-49	2-40	2-56	2-46
Reflexe	1430	3145	4182	5684
Variable	145	272	272	442
R-Wert	0.040	0.044	0.032	0.052
Restel.-Dichte	+ 0.5	+ 0.6	+ 1.0	+ 1.9
[10 ⁻⁶ e/pm ³]	- 0.6	- 1.5	- 0.8	- 1.4

Hexan/Benzol (10:1) chromatographiert: 1. Fraktion (rot): 37 mg (24%) **4**. – 2. Fraktion (violett): 55 mg (30%) **11**.

12: Aus 270 mg (0.52 mmol) **5** und 380 mg (1.04 mmol) $Fe_2(CO)_9$. Bestrahlung 21 h. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, grün): 135 mg (50%) **5**. – 2. Fraktion (Hexan, grün): 12 mg nicht identifiziert. – 3. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, braun): 32 mg (11%) **12**.

13: Aus 154 mg (0.27 mmol) **6** und 120 mg (0.33 mmol) $Fe_2(CO)_9$. Bestrahlung 39 h. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (2 × 35 cm) chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, rot): Spur **4**. – 2. Fraktion (Hexan, braun): 77 mg (50%) **6**. – 3. Fraktion (Hexan/Benzol 10:1, braun): Spur einer unbekanntenen Substanz. – 4. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1) 43 mg (26%) **13**.

Tab. 5. Atomparameter von **9**

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Fe1	0.0375(1)	0.2202(1)	0.1007(1)	0.0187(5)
Fe2	-0.0510(1)	0.3508(1)	0.2253(1)	0.0197(5)
C1	0.0987(5)	0.1971(5)	0.2647(6)	0.022(3)
C2	0.1984(5)	0.1339(5)	0.2819(7)	0.031(4)
C10	0.0987(6)	0.1095(5)	0.0473(6)	0.028(4)
O10	0.1364(5)	0.0365(4)	0.0140(5)	0.049(4)
C11	-0.0775(6)	0.1986(5)	0.0192(6)	0.030(4)
O11	-0.1507(5)	0.1863(4)	-0.0359(5)	0.048(4)
C12	0.1008(6)	0.2966(5)	-0.0035(7)	0.032(4)
O12	0.1417(5)	0.3446(5)	-0.0735(5)	0.058(4)
C20	-0.0183(6)	0.4773(6)	0.2628(7)	0.035(4)
O20	0.0062(6)	0.5595(4)	0.2824(6)	0.061(4)
C21	-0.0890(6)	0.3925(5)	0.0903(7)	0.030(4)
O21	-0.1160(5)	0.4276(4)	0.0033(5)	0.050(4)
C22	-0.1824(6)	0.3585(6)	0.2782(6)	0.035(4)
O22	-0.2663(5)	0.3655(6)	0.3120(6)	0.063(4)

Tab. 6. Atomparameter von **16**

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Rh	0.1332(1)	0.1598(1)	0.2516(1)	0.0304(4)
Fe1	-0.0855(2)	0.0966(1)	0.1557(1)	0.0322(6)
Fe2	-0.1322(2)	0.2328(1)	0.2420(1)	0.0329(7)
Fe3	-0.0009(2)	0.1622(1)	0.3783(1)	0.0342(7)
C1	-0.148(1)	0.1029(7)	0.2792(6)	0.033(5)
C2	-0.005(1)	0.0619(6)	0.2844(6)	0.029(4)
C3	0.034(1)	-0.0348(6)	0.3105(7)	0.043(6)
C4	-0.283(1)	0.0513(8)	0.2979(8)	0.053(7)
C10	-0.053(1)	0.1763(7)	0.0742(7)	0.046(6)
C11	0.012(1)	0.0064(8)	0.1155(7)	0.052(6)
C12	-0.259(1)	0.0528(8)	0.1007(7)	0.057(7)
C20	-0.290(1)	0.2437(8)	0.1591(7)	0.047(6)
C21	-0.030(1)	0.3271(8)	0.2101(8)	0.054(7)
C22	-0.225(1)	0.2933(8)	0.3171(8)	0.052(6)
C30	0.077(1)	0.2723(8)	0.4001(7)	0.052(6)
C31	0.135(1)	0.1048(8)	0.4532(7)	0.052(6)
C32	-0.126(1)	0.1641(9)	0.4552(7)	0.054(6)
O10	-0.029(1)	0.2255(6)	0.0231(5)	0.069(5)
O11	0.078(1)	-0.0489(6)	0.0920(6)	0.080(6)
O12	-0.367(1)	0.0264(8)	0.0686(7)	0.099(7)
O20	-0.3915(9)	0.2528(7)	0.1100(5)	0.070(5)
O21	0.031(1)	0.3881(6)	0.1894(8)	0.086(7)
O22	-0.290(1)	0.3315(7)	0.3597(6)	0.083(6)
O30	0.128(1)	0.3408(6)	0.4146(6)	0.079(6)
O31	0.224(1)	0.0685(7)	0.4991(6)	0.090(7)
O32	-0.207(1)	0.1647(8)	0.5022(6)	0.083(6)
C40	0.301(1)	0.2432(6)	0.1960(8)	0.071(9)
C41	0.301(1)	0.1545(6)	0.1623(8)	0.08(1)
C42	0.338(1)	0.0944(6)	0.2329(8)	0.10(1)
C43	0.362(1)	0.1459(6)	0.3102(8)	0.11(1)
C44	0.339(1)	0.2379(6)	0.2874(8)	0.10(1)

14: Aus 193 mg (0.32 mmol) **7** und 116 mg (0.32 mmol) $Fe_2(CO)_9$. Bestrahlung 12 h. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (2 × 35 cm) chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, violett): Spur einer unbekanntenen Substanz. – 2. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, braun): 106 mg (55%) **7**. – 3. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, braun): 12 mg (5%) **14**.

15: Aus 150 mg (0.34 mmol) **3** und 120 mg (0.33 mmol) $Fe_2(CO)_9$. Bestrahlung 24 h. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (2 × 20 cm) chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, grün): Spur $Fe_3(CO)_{12}$. – 2. Fraktion (Hexan, violett): 50 mg (33%) **3**. – 3. Fraktion (Hexan/Benzol 10:1, braun): 80 mg (40%) **15**.

Allgemeine Vorschrift zur Cluster-Expansion mit $RhCp(CO)_2$: Etwa 100–200 mg Cluster **1**, **2a**, **4**, **7** bzw. **8** wurden in 20 ml Toluol gelöst. Dazu wurde ein Äquivalent $CpRh(CO)_2$, als 3.5 proz. Maßlösung in Hexan, gegeben. Nachdem mehrere Stunden auf 90–110°C erwärmt wurde, wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. entfernt, der Rückstand in wenig Hexan/Benzol (10:1) aufgenommen und über eine 2 × 25-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Die Einzelheiten zu den Ansatzgrößen, den Reaktionszeiten und den Chromatographien waren wie folgt:

16: Aus 190 mg (0.40 mmol) **1** und 90 mg (0.40 mmol) $RhCp(CO)_2$ in 9 h. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, braun): 75 mg (39%) **1**. – 2. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, tiefgrün): 62 mg (24%) **16**.

17: Aus 110 mg (0.23 mmol) **2a** und 51 mg (0.23 mmol) $RhCp(CO)_2$ in 12 h. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, braun): 60 mg (55%) **2a**. – 2. Fraktion (Hexan/Benzol 10:1, rotbraun): 30 mg (22%) **17**.

18: Aus 257 mg (0.49 mmol) **4** und 110 mg (0.49 mmol) $RhCp(CO)_2$ in 36 h. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, rot): 96 mg (37%) **4**. – 2. Fraktion (Hexan/Benzol 10:1, rotbraun): 88 mg (27%) **18**.

Tab. 7. Atomparameter von **19a**

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Rh	0.1239(1)	0.1779(1)	0.1664(0)	0.0340(3)
Mo	0.4093(1)	0.0011(1)	0.2554(0)	0.0298(3)
Ru	0.2978(1)	0.3183(1)	0.2530(0)	0.0290(3)
Co	0.0190(1)	0.3156(1)	0.2989(1)	0.0395(6)
C1	0.2253(6)	0.1397(6)	0.3528(3)	0.034(4)
C2	0.1475(6)	0.0695(6)	0.3047(4)	0.035(4)
C3	0.2616(8)	0.0866(8)	0.4587(4)	0.051(5)
C4	0.0666(7)	-0.0518(7)	0.3523(5)	0.052(5)
C10	-0.1608(7)	0.3853(7)	0.2388(6)	0.062(6)
C11	-0.067(1)	0.3701(9)	0.4043(6)	0.077(7)
C20	0.3723(7)	0.4496(7)	0.1493(4)	0.043(5)
C21	0.0891(7)	0.4946(7)	0.2454(4)	0.042(4)
C22	0.3831(8)	0.3758(7)	0.3452(4)	0.048(5)
C30	0.4368(7)	0.1188(7)	0.1273(4)	0.044(5)
C31	0.5535(7)	0.0981(7)	0.2922(4)	0.044(5)
C40	0.0435(7)	0.0305(5)	0.0965(3)	0.065(7)
C41	-0.0857(7)	0.1698(5)	0.0994(3)	0.066(7)
C42	-0.0446(7)	0.3004(5)	0.0440(3)	0.069(7)
C43	0.1099(7)	0.2417(5)	0.0068(3)	0.067(7)
C44	0.1644(7)	0.0749(5)	0.0392(3)	0.066(7)
C50	0.5116(6)	-0.2135(5)	0.1878(2)	0.054(5)
C51	0.4004(6)	-0.2508(5)	0.2568(2)	0.054(5)
C52	0.4568(6)	-0.2592(5)	0.3468(2)	0.065(6)
C53	0.6028(6)	-0.2273(5)	0.3335(2)	0.067(6)
C54	0.6367(6)	-0.1990(5)	0.2352(2)	0.062(6)
O10	-0.2828(6)	0.4384(6)	0.2028(5)	0.097(6)
O11	-0.124(1)	0.4077(9)	0.4700(5)	0.137(9)
O20	0.4066(7)	0.5328(6)	0.0869(3)	0.073(5)
O21	0.0286(6)	0.6326(5)	0.2243(4)	0.069(4)
O22	0.4367(8)	0.4014(6)	0.4058(4)	0.081(6)
O30	0.4795(6)	0.1655(6)	0.0526(3)	0.063(4)
O31	0.6700(5)	0.1123(6)	0.3141(4)	0.068(5)

Tab. 8. Atomparameter von **19b**

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
Molekül 1				
Rh1	0.1503(1)	0.2425(1)	0.4807(1)	0.0344(6)
Mo1	0.3900(1)	0.1871(1)	0.3867(1)	0.0336(6)
Ru1	0.1354(1)	0.2504(1)	0.3112(1)	0.0355(6)
Co1	0.3530(2)	0.3258(1)	0.4743(1)	0.037(1)
C1	0.294(1)	0.3284(7)	0.3448(6)	0.037(7)
C2	0.180(1)	0.3528(7)	0.3959(7)	0.038(7)
C3	0.352(1)	0.3962(8)	0.2763(8)	0.056(9)
C4	0.091(1)	0.4494(8)	0.3926(8)	0.057(9)
C30	-0.040(1)	0.321(1)	0.2929(8)	0.06(1)
O30	-0.147(1)	0.3650(9)	0.2836(7)	0.10(1)
C31	0.197(1)	0.2565(8)	0.1953(8)	0.049(9)
O31	0.235(1)	0.2622(8)	0.1262(5)	0.077(8)
C32	0.064(2)	0.141(1)	0.3027(8)	0.07(1)
O32	0.018(1)	0.0749(8)	0.2978(8)	0.11(1)
C50	0.274(1)	0.0896(9)	0.4237(8)	0.052(9)
O50	0.232(1)	0.0228(6)	0.4427(6)	0.065(7)
C40	0.296(1)	0.3837(9)	0.5626(8)	0.053(9)
O40	0.258(1)	0.4217(7)	0.6203(6)	0.083(9)
C41	0.511(1)	0.361(1)	0.4678(9)	0.06(1)
O41	0.614(1)	0.3892(9)	0.4623(8)	0.10(1)
C42	0.408(1)	0.1923(8)	0.5163(8)	0.046(8)
O42	0.4443(9)	0.1581(6)	0.5857(5)	0.056(6)
C10	0.0954(9)	0.2249(6)	0.6214(5)	0.055(3)
C11	-0.0027(9)	0.2938(6)	0.5771(5)	0.063(4)
C12	-0.0690(9)	0.2517(6)	0.5167(5)	0.063(4)
C13	-0.0119(9)	0.1567(6)	0.5238(5)	0.069(4)
C14	0.0897(9)	0.1402(6)	0.5885(5)	0.062(4)
C20	0.629(1)	0.1385(7)	0.3957(5)	0.069(4)
C21	0.565(1)	0.0625(7)	0.3803(5)	0.069(4)
C22	0.501(1)	0.0835(7)	0.2990(5)	0.081(5)
C23	0.525(1)	0.1725(7)	0.2642(5)	0.078(4)
C24	0.604(1)	0.2065(7)	0.3240(5)	0.069(4)
Molekül 2				
Rh2	0.4667(1)	0.7573(1)	0.1215(1)	0.0362(6)
Mo2	0.2335(1)	0.7660(1)	0.0210(1)	0.0377(6)
Ru2	0.2241(1)	0.8439(1)	0.1731(1)	0.0336(6)
Co2	0.3681(1)	0.6168(1)	0.0950(1)	0.0314(9)
C5	0.2053(9)	0.7012(7)	0.1522(6)	0.030(6)
C6	0.328(1)	0.6961(6)	0.1982(6)	0.029(6)
C7	0.080(1)	0.6586(8)	0.1871(8)	0.045(8)
C8	0.359(1)	0.6517(8)	0.2905(6)	0.043(8)
C34	0.033(1)	0.8811(9)	0.1763(8)	0.052(9)
O34	0.082(1)	0.9048(7)	0.1794(7)	0.076(8)
C35	0.253(1)	0.8558(8)	0.2911(9)	0.046(8)
O35	0.270(1)	0.8592(7)	0.3617(6)	0.076(8)
C36	0.259(1)	0.9640(8)	0.1406(9)	0.06(1)
O36	0.282(1)	1.0381(7)	0.1226(8)	0.10(1)
C51	0.348(2)	0.870(1)	-0.0024(9)	0.07(1)
O51	0.390(1)	0.9334(7)	-0.0334(7)	0.081(8)
C43	0.517(1)	0.5411(8)	0.1282(7)	0.046(8)
O43	0.6154(9)	0.4926(6)	0.1510(6)	0.069(7)
C44	0.282(1)	0.5348(9)	0.0602(8)	0.051(9)
O44	0.219(1)	0.4815(7)	0.0384(7)	0.077(8)
C45	0.418(1)	0.6865(9)	-0.0161(8)	0.06(1)
O45	0.4977(8)	0.6650(6)	-0.0701(5)	0.054(6)
C15	0.6164(9)	0.7951(5)	0.2079(4)	0.051(3)
C16	0.6070(9)	0.8600(5)	0.1335(4)	0.063(4)
C17	0.6543(9)	0.8121(5)	0.0623(4)	0.051(3)
C18	0.6928(9)	0.7176(5)	0.0927(4)	0.051(3)
C19	0.6694(9)	0.7070(5)	0.1826(4)	0.052(3)
C25	0.074(1)	0.8618(5)	-0.0644(7)	0.074(4)
C26	0.003(1)	0.8003(5)	-0.0113(7)	0.069(4)
C27	0.050(1)	0.7098(5)	-0.0325(7)	0.083(5)
C28	0.150(1)	0.7153(5)	-0.0987(7)	0.092(5)
C29	0.165(1)	0.8092(5)	-0.1184(7)	0.087(5)

19a und **19b**: Aus 196 mg (0.33 mmol) **7** und 73 mg (0.33 mmol) RhCp(CO)₂ in 20 h. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, orange): 22 mg (11%) **7**. — 2. Fraktion (Benzol, rot): 57 mg (20%) **19b**. — 3. Fraktion (Benzol, braun): 49 mg (23%) **19a**.

20: Aus 107 mg (0.16 mmol) **8** und 35 mg (0.16 mmol) RhCp(CO)₂ in 48 h. Chromatographie: 1. Fraktion (Benzol, orange): 17 mg (16%) **8**. — 2. Fraktion (Benzol, rot): 15 mg (11%) **20**.

*Strukturanalysen*²⁶: Alle Details zur Kristallzucht, zur Datensammlung und zur Strukturlösung sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die mit Mo-K_α-Strahlung erhaltenen Meßdaten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur²⁷ unterworfen. Alle Strukturen wurden mit Patterson-Methoden gelöst und anisotrop verfeinert (Ausnahme hiervon Cyclopentadienyl-C-Atome in **19b**). Alle H-Atome wurden mit fixem C—H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor miteinbezogen. Bei **9** halbiert eine zweizählige Achse das Molekül, bei **19b** liegen zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit vor. Tab. 5–8 geben die Atomparameter. Abbildungen der Moleküle mit der vollständigen Atomnummerierung wurden deponiert²⁶. Die Strukturdaten von **9** sind schon deponiert⁵.

CAS-Registry-Nummern

1: 101315-98-4 / **2a**: 105693-41-2 / **2b**: 124128-84-3 / **3**: 105727-52-4 / **4**: 98419-59-1 / **5**: 105727-51-3 / **6**: 105727-37-5 / **7**: 105727-39-7 / **8**: 105727-40-0 / **9**: 121788-63-4 / **10a**: 124153-48-6 / **11a**: 124153-49-7 / **11b**: 124153-51-1 / **12**: 124128-80-9 / **15**: 124175-01-5 / **16**: 124128-81-0 / **17**: 124128-82-1 / **19a**: 124153-50-0 / **19b**: 124128-83-2 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / RhCp(CO)₂: 12192-97-1

- H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 169.
- M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **30** (1986) 123.
- H. Vahrenkamp in *Organometallics in Organic Synthesis* (H. Werner, G. Erker, Hrsg.), Bd. 2, S. 235, Springer-Verlag Berlin 1989.
- H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 253.
- H. Bantel, B. Hansert, A. K. Powell, M. Tasi, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1059.
- D. A. Roberts, W. L. Geoffroy in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, Hrsg.), Bd. 6, S. 763, Pergamon Press, Oxford 1982.
- M. J. McGlinchey, M. Mlekuz, P. Bougeard, B. G. Sayer, A. Marinetti, J.-Y. Saillard, G. Jaouen, *Can. J. Chem.* **61** (1982) 1319.
- M. I. Bruce, J. R. Rogers, M. R. Snow, F. S. Wong, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 299.
- E. Sappa, A. M. Manotti Lanfredi, G. Predieri, A. Tiripicchio, A. J. Carty, *J. Organomet. Chem.* **288** (1985) 365.
- W. L. Lindsell, C. B. Knobler, H. D. Kesz, *J. Organomet. Chem.* **296** (1985) 209.
- D. Y. Jan, L. Y. Hsu, W. L. Hsu, S. G. Shore, *Organometallics* **6** (1987) 274.
- D. Mani, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3649.
- T. Albiez, W. Bernhardt, C. v. Schnering, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 141.
- E. Sappa, A. Tiripicchio, A. J. Carty, G. E. Toogood, *Prog. Inorg. Chem.* **35** (1987) 437.
- H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1989) 661.
- T. Albiez, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1989) 667, voranstehend.
- E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2858.
- P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. J. Will, M. McPartlin, J. H. Nelson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1190.
- R. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, S. W. Sankey, *J. Organomet. Chem.* **193** (1980) C1.
- L. F. Dahl, D. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2450.
- D. Lentz, H. Michael, *Angew. Chem.* **100** (1988) 871; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 845.
- H. Bantel, M. Tasi, B. Hansert, H. Vahrenkamp, unveröffentlichte Ergebnisse mit Alkylidin-, Phosphiniden-, Vinyliden-, Nitrid-, Nitren- und Azoalkan-verbrückten Clustern.
- J. R. Fox, W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, I. Tavanaiepour, S. Abdel-Mequid, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3230.

- ²⁴⁾ H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **122** (1988) 2239.
- ²⁵⁾ W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- ²⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53982, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁷⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158. [281/89]