

μ_3 -Acetylen- und μ_3 -Vinyliden-verbrückte $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ -Cluster

*Eckehart Roland, Wolfgang Bernhardt und Heinrich Vahrenkamp**

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

Eingegangen am 31. Juli 1984

Durch Überdachungsreaktion bei milden Bedingungen entstehen aus $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ und internen (MeCCMe, EtCCEt, PhCCPh) bzw. terminalen (HCCH, HCCMe, HCC*t*-Bu, HCCPh) Alkinen die Cluster $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{RCCR})$ (**2a–c**) und $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{HCCR})$ (**3a–d**). In siedendem Hexan wandeln sich die Komplexe **3** unter H-Wanderung in die Vinyliden-verbrückten Cluster $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{CCHR})$ (**4a–d**) um. Dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie ergab für die Fluktuation der Acetylenliganden über dem RuCo_2 -Dreieck Aktivierungsbarrieren zwischen 63 und 66 kJ/mol. Durch Kristallstrukturanalyse von $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-L})$ mit L = PhCCPh (**2c**), HCC*t*-Bu (**3c**), CCH*t*-Bu (**4c**) und CCHPh (**4d**) wurde die starke Aufrichtung und geringe C–C-Bindungsaufweitung des C_2 -Liganden beim Acetylen-Vinyliden-Übergang erfaßt.

μ_3 -Acetylene and μ_3 -Vinylidene Bridged $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ Clusters

By capping reactions under mild conditions from $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ and internal (MeCCMe, EtCCEt, PhCCPh) or terminal (HCCH, HCCMe, HCC*t*-Bu, HCCPh) alkynes the clusters $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{RCCR})$ (**2a–c**) and $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{HCCR})$ (**3a–d**) are formed. In boiling hexane the complexes **3** are transformed by H migration into the vinylidene bridged clusters $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{CCHR})$ (**4a–d**). Dynamic ^1H NMR spectroscopy resulted in activation barriers of 63–66 kJ/mol for the fluctuation of the alkyne ligand on the RuCo_2 triangle. By crystal structure analyses of $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-L})$ with L = PhCCPh (**2c**), HCC*t*-Bu (**3c**), CCH*t*-Bu (**4c**), and CCHPh (**4d**) the significant erection and small C–C bond extension of the C_2 -ligand associated with the acetylene-vinylidene rearrangement were revealed.

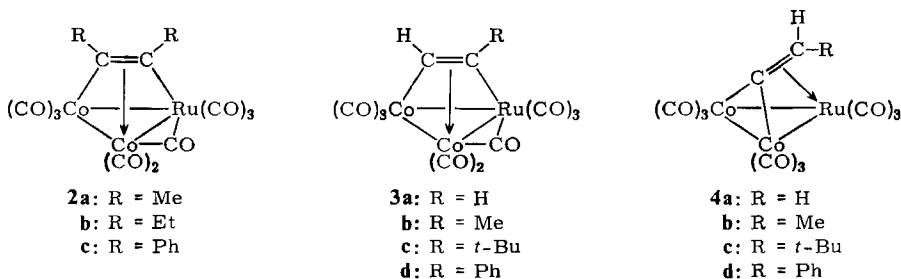
Will man Beispiele zur Cluster-Oberflächen-Analogie finden, so braucht man dazu Cluster, die unter milden Bedingungen Multimetall-Reaktivität zeigen, d.h. mehrfunktionelle Substrate unter Ligandensubstitution an mehrere Metallatome des Clusters binden können, ohne daß das Clustergerüst sich verändert. Dieser Anforderung setzen die gerüstinierten Cluster der schweren Übergangsmetalle oft auch eine Substitutionsinertheit entgegen¹⁾, während die reaktiveren Cluster der leichten Übergangsmetalle durch mehrfunktionelle Nucleophile oft ab- oder umgebaut werden²⁾. Mit dem Cluster $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ (**1**)³⁾ haben wir jetzt eine Verbindung in die Hand bekommen, deren hohe Labilität Mehrfachsubstitution unter sehr milden Bedingungen zuläßt, die aber im Sinne einer Überdachungsreaktion auch mehrfunktionelle Reagenzien in Form von 4-Elektronen- μ_3 -Liganden

aufnimmt⁴⁾. Als 4-Elektronen-Liganden sind auch die Acetylene einsetzbar, die mit Clustern aber nur selten einfache Reaktionen unter Substitution von zwei CO-Liganden eingehen⁵⁾. Es bot sich deshalb an, Überdachungsreaktionen von **1** mit Acetylenen zu untersuchen. Wegen der Labilität von **1** konnte dabei mit Primärprodukten gerechnet werden, die für andere Cluster schlechter zugänglich sind und die gezielt für Folgereaktionen einsetzbar sein sollten. Über einen Teil der hierbei erzielten Ergebnisse ist schon kurz berichtet worden⁶⁾, und einer der erhaltenen Komplexe (**2c**) wurde inzwischen auch von *Braunstein* et al.⁷⁾ beschrieben.



Umsetzungen

Die verwendeten Alkine reagierten unter außerordentlich milden Bedingungen, d.h. bei oder unterhalb Raumtemperatur, rasch und in hohen Ausbeuten mit **1**. Interne Alkine ergaben die kristallinen Produkte **2**. Acetylen und terminale Alkine lieferten die analogen Produkte **3**, die mit Ausnahme von **3c** ölig sind. Die Cluster **2** und **3** haben die μ_3 - η^2 -Anordnung des Acetylen-Liganden, wie sie auch von anderen Acetylen-verbrückten Dreikernclustern geläufig ist⁵⁾. Sie sind unsymmetrisch gebaut dadurch, daß die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit bevorzugt (s.u.) parallel zu einer Ru—Co-Bindung und nicht zur Co—Co-Bindung orientiert ist. Die Cluster **2** und **3** sind rot und im kristallinen Zustand an der Luft zu handhaben.



Umsetzungen bei erhöhten Temperaturen lieferten beim Einsatz der terminalen Alkine Produktgemische. Dies gab Anlaß, die isolierten Cluster **3** in Lösung zu erhitzen. Dabei wurde ihre Umwandlung in die roten, kristallinen Vinyliden-verbrückten Cluster **4** aufgefunden, die ebenfalls im festen Zustand luftstabil sind. Obwohl es zahlreiche einkernige^{8,9)}, zweikernige¹⁰⁾ und einige dreikernige¹⁾ und vierkernige¹¹⁾ Komplexe mit Vinyliden-Liganden gibt, war dies zum Zeitpunkt der Entdeckung⁶⁾ die erste Umwandlung eines Acetylen- in den formelgleichen Vinylidenkomplex. Inzwischen ist an dem Organometall-Fragment $(\text{dppe})(\text{CO})_3\text{W}$ ebenfalls eine thermische Acetylen-Vinyliden-Umwandlung beobachtet worden⁹⁾. Ein Analogbeispiel für die Umwandlung auf Dreikernclustern war für C=N-Systeme beschrieben: auf der $\text{HFe}_3(\text{CO})_9$ -Einheit lagert sich das Acimidoyl-Fragment $\text{HN}=\text{CR}$ in das Alkylidenamino-Fragment $\text{N}=\text{CHR}$ um¹²⁾. Und eine Vi-

nyliden-Acetylen-Umlagerung wurde auf der $\text{HOs}_3(\text{CO})_9(\mu\text{-AsMe}_2)$ -Einheit beobachtet ¹³⁾.

Zum Mechanismus der Umwandlung kann man postulieren, daß nach Aufgabe der acetylenischen C–H-Bindung das Wasserstoffatom zunächst Metall-assoziiert ist und intermediär ein Cluster vom M_3 -Acetylid-Typ ⁵⁾ vorliegt, der dann zu der Vinyliden-verbrückten Verbindung tautomerisiert. Dieser Reaktionsweg konnte indirekt für entsprechende Komplexe des $\text{Cp}(\text{PR}_3)\text{Rh}$ -Fragments nachgewiesen werden ⁸⁾.

Spektren und Fluktuation

Die Zusammensetzungen von **3a**, **3d** und **4d** wurden durch Massenspektren bestätigt. Die Verwandtschaft der Cluster **2**, **3** und **4** im $\text{M}_3(\text{CO})_9$ -Teil ergibt sich aus den IR-Daten, während die Verschiedenheit von **3** und **4** im HC_2R -Teil aus den ¹H-NMR-Daten hervorgeht (vgl. Tab. 1). Die IR-Spektren von **2** und **3** einer-

Tab. 1. IR (Cyclohexan, cm^{-1})- und ¹H-NMR-Daten (CDCl_3 , int. TMS, ppm, Hz) der Cluster **2–4**

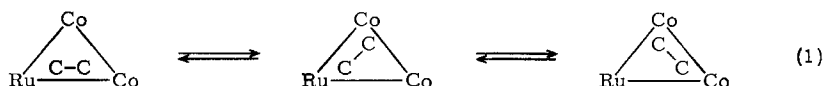
	$\nu(\text{CO})$				$\delta(\text{H})$
<u>2a</u>	2091s	2056sst	2041sst	2029st	2.49
	2020s	2006s	1900s,br		
<u>2b</u>	2095s	2058sst	2042sst	2031st	2.48 ^{a)} , 1.30 (T, 7.6)
	2022s	2006s	1910s,br		
<u>2c</u>	2098m	2065sst	2049Sch	2041st	7.05 (M)
	2037st	2013s	2004s	1896s	
<u>3a</u>	2101s	2063sst	2050sst	2036st	9.68 ^{a)} , 8.05 ^{a)}
	2029Sch	2011s	1910s,br		
<u>3b</u>	2097s	2061sst	2046sst	2032st	9.21 ^{a,b)} , 7.71 ^{a,b)}
	2023s	2009s	1907s,br		2.56
<u>3c</u>	2095s	2056sst	2040sst	2030st	8.92 ^{a,b)} , 8.08 ^{a,b)}
	2019s	2008s	1899s,br		1.15
<u>3d</u>	2091s	2056sst	2041sst	2029st	9.53 ^{a,b)} , 7.96 ^{a,b)}
	2024Sch	2004s	1896s,br		7.25 (M)
<u>4a</u>	2100s	2058sst	2049sst	2036st	4.52
	2018m	2010Sch			
<u>4b</u>	2097s	2056sst	2046sst	2032st	5.63 (Q, 6.2)
	2014s	2008Sch			2.02 (D, 6.2)
<u>4c</u>	2093s	2053sst	2043sst	2031st	5.80
	2012s	2006Sch			1.15
<u>4d</u>	2093s	2054sst	2046sst	2031st	6.89
	2014m	2006Sch			7.31 (M)

^{a)} Breite Signale. — ^{b)} Intensität entspricht 0.5 H-Atomen.

seits und **4** andererseits unterscheiden sich im wesentlichen nur durch das Vorhandensein einer Brücken-CO-Bande für erstere, ein Befund, der bezüglich der Molekülstrukturen kristallographisch bestätigt wurde (s.u.). Die NMR-Resonanzen der acetylenischen CH-Einheiten in **3a–d** liegen in charakteristischer⁵⁾ Tieffeldlage. Bei der Umwandlung in die Vinyliden-Komplexe **4a–d** tritt jeweils eine deutliche Hochfeldverschiebung dieser Signale ein.

Aus den NMR-Daten sind für die Cluster **3** und **4** Symmetrieaussagen zu entnehmen. Die acetylenischen H-Atome der Cluster **3** führen jeweils zu zwei Resonanzen, von denen bei **3b–d** jede nur die Intensität entsprechend einem halben H-Atom hat. Daraus muß auf das Vorliegen von zwei Isomeren in gleicher Menge geschlossen werden, was am leichtesten dadurch zu erklären ist, daß die CC-Einheit parallel zu einer Ru–Co-Bindung liegt, denn dann sind zwei verschiedene Orientierungen des Alkinliganden (HCCR oder RCCH) möglich, was bei einer Lage parallel zur Co–Co-Bindung nicht der Fall wäre. Einen entsprechenden Schluß erlaubt das NMR-Spektrum von **2b** mit seiner breiten unstrukturierten CH_2 -Resonanz, während die CH_3 -Resonanzen von **2a** scharf sind und den Fehlschluß einer Orientierung des Alkins parallel zur Co–Co-Bindung zulassen. Bei den Clustern **4** tritt jeweils nur eine scharfe Resonanz für die vinyllischen CH-Einheiten auf, was, wie die Strukturanalyse (s.u.) bestätigt, damit zu interpretieren ist, daß das Vinyliden-C-Atom an die beiden Cobaltatome gebunden ist und die C=C-Bindungsrichtung symmetrisch auf das Rutheniumatom zu zeigt.

Die ^1H -NMR-Signalverbreiterungen bei **2b** und **3a–d** lassen darüber hinaus den Schluß zu, daß Fluktuationsphänomene vorliegen, wie sie für Alkin-überbrückte Cluster nicht ungewöhnlich sind^{5,14,15)}. Dabei rotiert der Alkinligand über dem Metallatom-Dreieck im Sinne von Gl. (1).



Dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie, deren Interpretation wegen der heteronuclearen Natur der Cluster einfach ist, bestätigt dies. So werden beim Abkühlen von **3a**-Lösungen in Hexachlor-1,3-butadien ab etwa -10°C die beiden Signale bei 7.91 und 9.57 ppm gegen *cyclo*-(Me_2SiO)₄ scharf, während sie sich beim Erwärmen verbreitern, bei $62 \pm 5^\circ\text{C}$ Koaleszenz zeigen und darüber zu einem mit steigender Temperatur schärfer werdenden Singulett zusammenfallen. Die damit und mit $\nu_0 = 90$ MHz abgeschätzte¹⁶⁾ Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger für diesen Prozeß liegt bei 66 ± 2 kJ/mol. Gleichermäßen ergibt die ^1H -NMR-Untersuchung von **3c** bei 90 MHz in Hexachlor-1,3-butadien einen Koaleszenzbereich von $45 \pm 5^\circ\text{C}$ für die beiden Alkin-H-Signale, die bei -10°C als scharfe Singulett bei 7.85 und 9.18 ppm auftreten. In diesem Fall errechnet sich ΔG^\ddagger zu 63 ± 2 kJ/mol. Und schließlich wird auch das *tert*-Butyl-Signal von **3c** beim Abkühlen aufgespalten: unterhalb der Koaleszenztemperatur von $+10 \pm 5^\circ\text{C}$ treten zwei Signale bei 1.12 und 1.05 ppm auf, woraus sich ΔG^\ddagger ebenfalls zu 63 ± 2 kJ/mol berechnet. Die für **3a** und **3c** gefundenen Freien Aktivierungsenthalpien sind somit recht

ähnlich und liegen auch im Bereich der Werte, die für entsprechende Alkin-Fluktuationen bei anderen Clustern gefunden werden. Die Geometrie der Cluster (s.u.) macht dabei verständlich, daß die sperrige *tert*-Butylgruppe den Fluktuationsprozeß *nicht* verlangsamt.

Bei dem zur Strukturanalyse von **3c** verwendeten Kristall ist der Alkinligand so angeordnet, daß die *tert*-Butylgruppe auf Seiten des Cobaltatoms sitzt (s.u.). Wir konnten weder feststellen noch ausschließen, ob das andere aufgrund der NMR-Ergebnisse vorliegende Isomere (C–C ebenfalls parallel zu Ru–Co, aber *t*-Bu auf Seiten des Rutheniumatoms) auch in kristalliner Form existiert. NMR-Indizien für eine Fluktuation der Vinyliden-Liganden in den Clustern **4** fanden wir nicht. In allen untersuchten Fällen trat in deuterierten Lösungsmitteln kein Verlust von Signalintensitäten im ¹H-NMR-Spektrum auf, was auf die geringe Neigung der hier vorliegenden acetylenischen und vinyllischen CH-Einheiten zum H/D-Austausch hinweist.

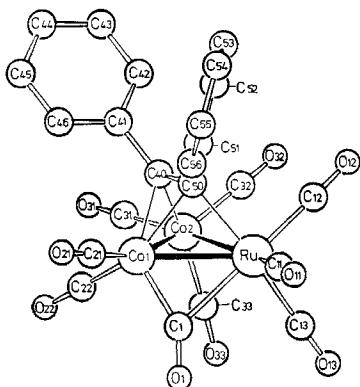
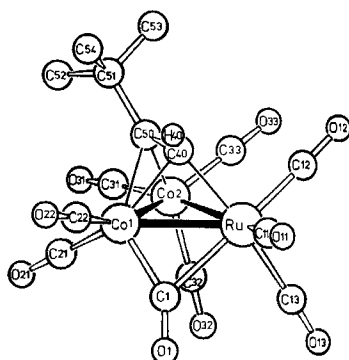
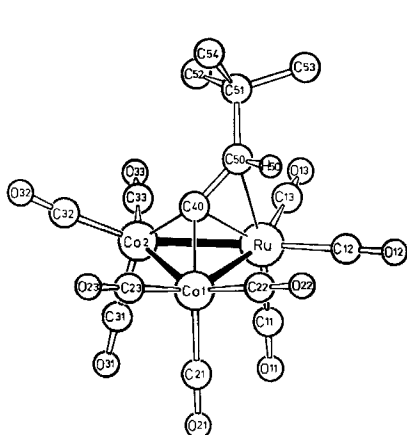
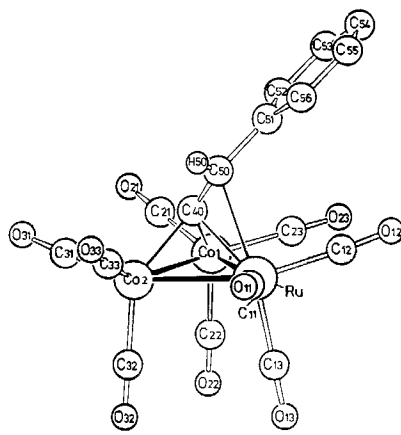
Strukturbestimmungen

Die Kristallstrukturanalysen (Details siehe exp. Teil) von je zwei Alkin (**2c**, **3c**)- und zwei Vinyliden-Komplexen (**4c**, **4d**) wurden in Angriff genommen, um die Produkte zu identifizieren und um die Veränderungen im CC-Mehrfachbindungsbereich zu erfassen. Speziell **3c** und **4c** waren dabei das einzige Verbindungspaar, das sich vom gleichen Alkin ableitet und von dem beide Vertreter in Form guter Kristalle erhalten werden konnten. Die Abb. 1–4 und Tab. 2 fassen die Ergebnisse zusammen. Von einigen signifikanten Ausnahmen abgesehen, sind sämtliche Moleküldimensionen in den strukturverwandten Paaren **2c/3c** und **4c/4d** im Rahmen der Fehlergrenzen gleich.

Für die Alkin-verbrückten Cluster **2c** und **3c** bestätigt sich die Ausrichtung des Liganden parallel zur Ru–Co-Bindung, was dem $\mu_3(\eta^2\text{-}\parallel)$ -Bindungsmodus⁵⁾ entspricht. Sie unterscheiden sich damit von der homologen Verbindung $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\text{Et}_2\text{C}_2)^{17)}$, für die (allerdings ohne Beweis) die Lage des Alkinliganden parallel zur Co–Co-Bindung angegeben wird. Das in der Ausgangsverbindung $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ ³⁾ gleichschenklige RuCo_2 -Dreieck wird durch die Koordination des Acetylens unsymmetrisch. Seine längste Bindung ist die zur C=C-Bindung parallele Ru–Co-Bindung mit 269 pm, während die andere Ru–Co-Bindung 258 pm und die Co–Co-Bindung 247 pm mißt. Die Aufweitung der zur C=C-Bindung parallelen Metall-Metall-Bindung um ca. 10 pm findet sich auch bei $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\text{Et}_2\text{C}_2)^{17)}$. Alle drei Metall-Metall-Bindungen in **2c** und **3c** sind im Vergleich zu denen in $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ ³⁾ (Ru–Co 272 pm, Co–Co 252 pm) verkürzt.

Die acetylenischen C–C-Bindungen in **2c** und **3c** sind 138 bzw. 134 pm lang und liegen damit in dem Bereich, der für $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Alkin-Komplexe gefunden wurde⁵⁾. Sie sind gegenüber den $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen im Diphenylacetylen (120 pm)¹⁸⁾ und *tert*-Butylacetylen (121 pm)¹⁹⁾ deutlich in Richtung auf Doppelbindungsabstände aufgeweitet. Die Atomanordnung der Ru–Co2–C40–C50–C41(H40)–C51-Einheit läßt ihre Formulierung als Dimetalloalken zu, welches "side-on" an das

Co1-Atom geknüpft ist. Dem entsprechen die im sp^2 -Bereich liegenden Valenzwinkel an C40 und C50 und die Lage der Substituenten C41 bzw. H40 und C51 ungefähr in der $\text{Ru}-\text{Co}_2-\text{C}_40-\text{C}_50$ -Ebene. Die Neigung dieser Ebene gegen die RuCo_2 -Ebene beträgt in beiden Fällen 57° .

Abb. 1. Molekülstruktur von **2c**Abb. 2. Molekülstruktur von **3c**Abb. 3. Molekülstruktur von **4c**Abb. 4. Molekülstruktur von **4d**

Die deutlichsten, aber geringfügigen Unterschiede zwischen **2c** und **3c** betreffen die $\text{Co}_1-\text{C}_{40}$ - und $\text{Co}_1-\text{C}_{50}$ -Abstände, die in **2c** praktisch gleich und in **3c** deutlich verschieden sind, sowie die Entfernung der Alkin-Substituenten aus der $\text{Ru}-\text{Co}_2-\text{C}_{40}-\text{C}_{50}$ -Ebene, die für C51 in **3c** am größten ist. Beides dürfte sterische Gründe haben, da der Alkin-Ligand in **3c** im Vergleich zu dem in **2c** sehr unsymmetrisch ist. Ein charakteristischer Unterschied zu $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ - $(\text{Et}_2\text{C}_2)^{17)}$ besteht darin, daß letzteres kein Brücken-CO enthält.

Bei den Vinyliden-Komplexen **4c** und **4d** litt die Strukturbestimmung von letzterem an einer partiellen Fehlordnung zwischen Co1 und Ru (s. exp. Teil), die jedoch bezüglich der allgemeinen Aussagen zur Molekülgeometrie unerheblich ist. So ergibt sich für beide Cluster ein gleichschenkliges RuCo₂-Dreieck, in dem die Ru—Co-Bindungen (durchschnittlich 261 pm) um ca. 10 pm länger sind als die Co—Co-Bindung (durchschnittlich 250 pm) und in dem nur die Ru—Co-Bindungen gegenüber denen in RuCo₂(CO)₁₁³⁾ um ca. 10 pm verkürzt sind. Über dem Metallatom-Dreieck ist die Vinyliden-Einheit symmetrisch koordiniert dadurch, daß ihr α -C-Atom von beiden Co-Atomen gleich weit (durchschnittlich 191 pm) entfernt ist und die Projektion der C40—C50-Verbindungsline auf das RuCo₂-Dreieck durch das Rutheniumatom und die Mitte der Co—Co-Bindung

Tab. 2. Wichtigste Bindungslängen (pm) bzw. -winkel (Grad) in **2c**, **3c**, **4c** und **4d**

Abstand bzw. Winkel	<u>2c</u> ^{a)}	<u>3c</u>	<u>4c</u>	<u>4d</u> ^{b)}
Ru—Co1	256.8(1)	259.1(2)	261.8(1)	260.2(2)
Ru—Co2	269.0(6)	269.9(1)	262.8(1)	260.5(2)
Co1—Co2	247.4(2)	245.9(2)	248.9(1)	251.3(3)
Ru—C40	-	211(1)	209.9(8)	207(1)
Co1—C40	207(1)	202(1)	190.1(7)	193(1)
Co2—C40	196(1)	-	189.3(7)	192(1)
Ru—C50	212(1)	-	240.5(8)	240(1)
Co1—C50	206(1)	209(1)	-	-
Co2—C50	-	200(1)	-	-
Ru—C(CO) _{term}	192(2)	193(4)	192(1)	190(1)
Co—C(CO) _{term}	180(2)	179(3)	181(2)	182(2)
Ru—C1	230(1)	226(1)	-	-
Co—C1	186(1)	184(1)	-	-
C40—C50	138(1)	134(1)	137(1)	125(1)
C40—C41	151(1)	-	-	-
C40—H40	-	96(fix)	-	-
C50—C51	148(1)	155(2)	153(1)	151(2)
C50—H50	-	-	107(8)	96(fix)
Co1—Ru—Co2	56.1(4)	55.3(1)	56.7(1)	57.7(1)
Ru—Co1—Co2	64.3(1)	64.5(1)	61.9(1)	61.2(1)
Ru—Co2—Co1	59.5(1)	60.1(1)	61.5(1)	61.1(1)
Ru—C1—O1	134(1)	134(1)	-	-
Co1—C1—O1	151(1)	149(1)	-	-
C40—C50—C51	129(1)	121(1)	131(1)	131(2)
C40—C50—H50	-	-	116(4)	117(8)
C50—C40—C41	125(1)	-	-	-
C50—C40—H40	-	129(7)	-	-
C51—C50—H50	-	-	110(4)	112(8)

^{a)} Mittelwerte von zwei unabhängigen Molekülen. — ^{b)} Bezüglich der Ru—Co-Fehlordnung vgl. Text.

läuft. Die Vinyliden-CC-Bindung ist durchschnittlich 49° gegen die RuCo_2 -Ebene geneigt. Die Planarität des Dimetalloalken-Systems $\text{Co1} - \text{Co2} - \text{C40} - \text{C50} - \text{H50} - \text{C51}$ ist viel geringer als bei **2c** und **3c**, die Valenzwinkel an den olefinischen C-Atomen sind weniger gut im sp^2 -Bereich als dort, und die "side-on"-Koordination der Vinyliden-Einheit an das Ru-Atom ist ungleichmäßig durch den großen Unterschied der Abstände $\text{Ru} - \text{C40}$ (209 pm) und $\text{Ru} - \text{C50}$ (240 pm).

Bezüglich einer wesentlichen Strukturaussage, der Länge der Vinyliden-CC-Bindung, geben die Strukturbestimmungen von **4c** und **4d** widersprüchliche Ergebnisse. Wir sind der Ansicht, daß der bei **4d** ermittelte Abstand von 125 pm, der einer Dreifachbindung entsprechen würde, durch die Fehlordnung im RuCo_2 -Bereich verfälscht und unrealistisch ist. Hingegen erscheint uns der Abstand von 137 pm in **4c** als zuverlässig, der nicht sehr verschieden von den zentralen CC-Abständen in **2c** (138 pm) und **3c** (134 pm) ist. Ein Vergleich mit Literaturwerten wird durch auch dort auftretende Unsicherheiten erschwert. So wurden für den einzigen bisher kristallographisch untersuchten μ_3 -Vinyliden-Komplex $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\text{CCH}_2)$ nur vorläufige Ergebnisse mitgeteilt^{20,21}), die sich noch bezüglich des CC-Abstandes (133 bzw. 138 pm) unterscheiden. Und für den Komplex $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{Rh}(\text{CCHPh})$ ⁸⁾ wurden im gleichen Kristall zwei verschiedene Vinyliden-CC-Abstände (129 und 141 pm) beobachtet. Für Zweikernkomplexe mit μ_2 -Vinyliden-Brücke liegt das meiste Material vor^{10,22)}: ihre CC-Abstände reichen von 128–138 pm. Wie dort erscheint es also sinnvoll, die zentrale CC-Bindung in **4c** und **4d** als Doppelbindung zu klassifizieren.

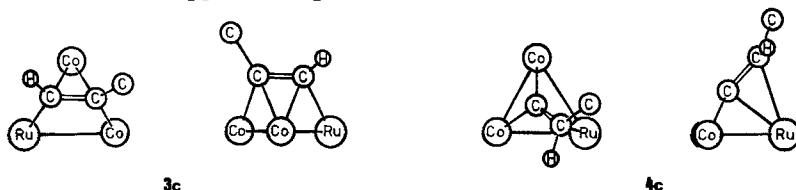
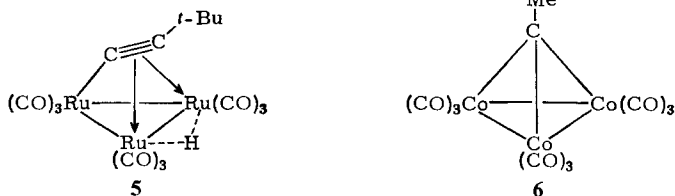


Abb. 5. Projektionen der zentralen Molekülgerüste von **3c** und **4c** (jeweils links senkrecht zur RuCo_2 -Ebene, jeweils rechts senkrecht zur C40–C50-Bindung)

Die charakteristischen Unterschiede zwischen den Acetylen- und Vinyliden-verbrückten Clustern sind in Abb. 5 auf das Wesentliche reduziert. Während der organische Ligand in beiden Fällen zwar als Dimetalloalken bezeichnet werden kann und in beiden Fällen eine $(2\sigma + \pi)$ -Koordination dieses Liganden an die drei Metallatome vorliegt, ist die Einebnung des Alkengebildes und die Eindeutigkeit seiner "side-on"-Koordination bei den Acetylenkomplexen größer. Der Strukturvergleich läßt erkennen, daß bei der Acetylen-Vinyliden-Umlagerung außer der Wanderung des H-Atoms nur mäßige Lageveränderungen des $\text{C}=\text{C}$ -haltigen Liganden erforderlich sind. Dies sind seine geringfügige Drehung und gleichzeitige Aufrichtung über der RuCo_2 -Einheit. Wenn man als Zwischenstufe der Umlagerung einen Hydridometall- μ_3 -Acetylid-Cluster annimmt, ergibt sich aus Literaturdaten für einen solchen auch eine intermediäre Geometrie, d.h. eine partielle Verdrehung und Aufrichtung. Tab. 3 macht das am Beispiel des

HRu₃(CO)₉(*tert*-Butylacetylid)-Clustern (**5**) deutlich, dessen CC-Mehrfachbindung gegenüber dem Metallatom-Dreieck etwa halb so weit aufgerichtet ist wie die in **4c** und **4d**. Die durch die Sequenz Acetylenkomplex – Acetylidkomplex – Vinylidenkomplex modellierte Umwandlung eines Kohlenwasserstoff-Fragments auf einer Metalloberfläche findet ihren Abschluß in den Alkyldinkomplexen, für die **6** der Prototyp ist²³⁾, in dem die zentrale CC-Bindung schließlich senkrecht zum Metallatom-Dreieck steht. Die Sequenz **3c** → **5** → **4c** → **6** modelliert so an stabilen Einzelvertretern eine katalytische Alkin-Alken-Alkan-Umwandlung. Daß Ähnliches auch für C–N-haltige Systeme gilt, soll in Tab. 3 durch die Aufnahme entsprechender Komplexe mit C–N-Liganden, die zu **3c**, **5** und **4c** isoelektronisch sind, demonstriert werden. *Kaes* et al. konnten die vollständige Umwandlung vom μ_3 -Acimidoyl-Komplex (C–N-Bindung parallel zur M₃-Ebene) bis zum μ_3 -Alkylnitren-Komplex (C–N-Bindung senkrecht zur M₃-Ebene) auch chemisch verwirklichen^{12,24)}.



Tab. 3. Zusammenhang zwischen Verbindungstyp und Neigung des μ_3 -koordinierten Mehrfachbindungssystems zur Metallatomebene

Typ	Vertreter	Neigungswinkel
Acetylen bzw. Acimidoyl-verbrückt	HFe ₃ (CO) ₉ (HN=CMe) ²⁵⁾ RuCo ₂ (CO) ₉ (HC=C <i>t</i> -Bu) (3c) RuCo ₂ (CO) ₉ (PhC=CPh) (2c)	1.8° 0.9° 2.9°
Acetylid bzw. Nitril-verbrückt	HRu ₃ (CO) ₉ (C≡C <i>t</i> -Bu) ²⁶⁾ (5) Fe ₃ (CO) ₉ (N≡CPr) ²⁷⁾	18.8° 21.5°
Vinyliden bzw. Alkyldenamino-verbrückt	HFe ₃ (CO) ₉ (N=CHMe) ²⁵⁾ RuCo ₂ (CO) ₉ (C=CH <i>t</i> -Bu) (4c) RuCo ₂ (CO) ₉ (C=CHPh) (4d)	45.3° 47.2° 50.2°

Die Verallgemeinerungsfähigkeit der hier gemachten Beobachtungen besteht darin, daß M₃(CO)₉-Einheiten in bevorzugter Weise die Koordination organischer Molekülfragmente zulassen. Versuche zur Verifizierung dieser Aussage mit M₃(CO)₉-Einheiten und Fragmenten anderer Elektronenzahl sowie zur weiteren chemischen Umwandlung der beschriebenen Acetylen- und Vinyliden-Komplexe sind im Gange.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie*, von der Firma *Heraeus* (durch eine Spende von RuCl₃) und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben²⁸⁾. Das verwendete Kieselgel war 12 h bei 180°C i.Hochvak. getrocknet. Tab. 4 enthält die Namen, Tab. 5 die Charakterisierung der neuen Komplexe.

2a: Zu einer Lösung von 281 mg (0.53 mmol) **1** in 40 ml *n*-Pentan wurden bei 5°C 43 mg (0.063 ml, 0.8 mmol) 2-Butin gegeben. Nach 90 min Rühren wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung mit einer Kieselgelsäule (2.5 × 43 cm) und Hexan als Elutionsmittel lieferte nach Einengen der ersten Fraktion i.Vak. 263.4 mg (94%) **2a** in Form dunkelroter Kristalle.

2b: Eine Lösung von 24 mg (0.29 mmol) 3-Hexin in 10 ml Hexan wurde bei Raumtemp. innerhalb von 30 min zu 150 mg (0.28 mmol) **1** in 20 ml Hexan getropft. Nach Einengen i.Vak. auf 10 ml wurde an einer Kieselgelsäule (30 × 2 cm) mit Hexan chromatographiert. Die erste, gelbe Fraktion enthielt $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in geringer Menge zusammen mit nicht identifizierten Komponenten. Die zweite, rote Fraktion ergab nach Kristallisation aus Hexan 110 mg (71%) **2b** als dunkelrote Kristalle.

2c: Zu 100 mg (0.19 mmol) **1** in 20 ml Hexan wurde innerhalb von 1 h bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 34 mg (0.19 mmol) Diphenylacetylen in 10 ml Hexan getropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand an einer Kieselgelsäule (40 × 2 cm) chromatographiert. Elutionsmittel für die ersten beiden Fraktionen war Hexan/Benzol (8:1), für die dritte Fraktion Hexan/Benzol (3:1). 1. Fraktion (dunkelgelb): $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zusammen mit nicht identifizierten Substanzen (gering). 2. Fraktion (braun): $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PhCCPh})$. 3. Fraktion (rot): Nach Einengen i.Vak. zur Trockne und Kristallisation aus Hexan resultierten 90 mg (73%) **2c** in Form dunkelroter Kristalle.

3a: Durch eine Lösung von 200 mg (0.38 mmol) **1** in 20 ml *n*-Pentan wurde bei Raumtemp. während 2 min ein Ethin-Strom geleitet und anschließend 5 min gerührt. Dabei veränderte sich die Farbe der Lösung von Weinrot nach Ziegelrot. Nach Einengen i.Hochvak. zur Trockne resultierten 195 mg (103%) rohes **3a** als rotes Öl, das weder aus *n*-Pentan noch aus CH_2Cl_2 bei -78°C kristallisiert werden konnte. Zur Reinigung wurde dieses Öl an einer Kieselgelsäule (40 × 2 cm) mit *n*-Pentan als Elutionsmittel chromatographiert. In einem sehr geringen, gelben Vorlauf wurde dabei eine nicht identifizierte Verbindung entfernt.

3b: Durch eine Lösung von 405 mg (0.77 mmol) **1** in 50 ml *n*-Pentan bei Raumtemp. wurde während 5 min einer schwacher Propin-Strom geleitet und anschließend 15 min gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2.5 × 56 cm) mit Hexan/Benzol (10:1) chromatographiert. 1. Fraktion (rot): $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{MeCCH})$ (gering). 2. Fraktion (tiefrot): Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. resultierten 290 mg (74%) **3b** als dunkelrotes Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

3c: Zu 269 mg (0.51 mmol) **1** in 40 ml *n*-Pentan wurden bei Raumtemp. 42 mg (0.063 ml, 0.51 mmol) *tert*-Butylacetylen unter Rühren getropft. Nach 4 h wurde das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2.5 × 58 cm) mit Hexan chromatographiert. 1. Fraktion (gelbbraun): $\text{Co}_2(\text{CO})_6(t\text{-BuCCH})$ (gering). 2. Fraktion (rot): Nach Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisation aus *n*-Pentan bei -20°C resultierten 264 mg (93%) **3c** in Form dunkelroter Kristalle.

3d: Eine Lösung von 330 mg (0.63 mmol) **1** und 0.067 ml (64 mg, 0.63 mmol) Phenylacetylen in 30 ml *n*-Pentan wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Konzentrierung der Lösung i.Vak. auf 10 ml wurde an einer Kieselgelsäule (20 × 2 cm) mit *n*-Pentan chromatographiert. Die erste, gelbe Fraktion enthielt $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und andere, nicht identifizierte

Tab. 4. Benennung der neuen Komplexe

Komplex	Name
2a	$\mu_{Co^I, Ru}$ -Carbonyl-tricarbonyl- <i>cyclo</i> -(dicarbonylcobalt-1)- μ_3 -(η -2-butin)-(tricarbonylcobalt-2)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)
2b	$\mu_{Co^I, Ru}$ -Carbonyl-tricarbonyl- <i>cyclo</i> -(dicarbonylcobalt-1)- μ_3 -(η -3-hexin)-(tricarbonylcobalt-2)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)
2c	$\mu_{Co^I, Ru}$ -Carbonyl-tricarbonyl- <i>cyclo</i> -(dicarbonylcobalt-1)- μ_3 -(η -diphenyl-acetylen)-(tricarbonylcobalt-2)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)
3a	$\mu_{Co^I, Ru}$ -Carbonyl-tricarbonyl- <i>cyclo</i> -(dicarbonylcobalt-1)- μ_3 -(η -ethin)-(tricarbonylcobalt-2)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)
3b	$\mu_{Co^I, Ru}$ -Carbonyl-tricarbonyl- <i>cyclo</i> -(dicarbonylcobalt-1)- μ_3 -(η -propin)-(tricarbonylcobalt-2)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)
3c	$\mu_{Co^I, Ru}$ -Carbonyl-tricarbonyl- <i>cyclo</i> -(dicarbonylcobalt-1)- μ_3 -(η -3,3-dimethyl-1-butin)-(tricarbonylcobalt-2)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)
3d	$\mu_{Co^I, Ru}$ -Carbonyl-tricarbonyl- <i>cyclo</i> -(dicarbonylcobalt-1)- μ_3 -(η -phenyl-acetylen)-(tricarbonylcobalt-2)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)
4a	μ_3 -(η -Ethenyliden)- <i>cyclo</i> -bis(tricarbonylcobalt)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)
4b	μ_3 -(η -1-Propenyliden)- <i>cyclo</i> -bis(tricarbonylcobalt)ruthenium- (<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)
4c	μ_3 -(η -3,3-Dimethyl-1-butenyliden)- <i>cyclo</i> -bis(tricarbonylcobalt)ruthenium- (<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)
4d	μ_3 -(η -Phenylethenyliden)- <i>cyclo</i> -bis(tricarbonylcobalt)ruthenium- (<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)

Tab. 5. Charakterisierung der neuen Komplexe

	Farbe (Substanz)	Farbe (Lösung)	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	X
<u>2a</u>	dunkelrot	rot	206	$C_{13}H_6Co_2O_9Ru$ (525.1)	Ber. 29.73 Gef. 29.90	1,15 0,85	Co 22,45 Co 21,77
<u>2b</u>	dunkelrot	rot	200	$C_{15}H_{10}Co_2O_9Ru$ (553.2)	Ber. 32.57 Gef. 32.43	1,82 1,56	Co 21,31 Co 20,98
<u>2c</u>	dunkelrot	rot	102	$C_{23}H_{10}Co_2O_9Ru$ (649.3)	Ber. 42.55 Gef. 42.55	1,55 1,31	Co 18,15 Co 18,40
<u>2a</u>	dunkelrot	rot	81	$C_{11}H_6Co_2O_9Ru$ (497.1)	Ber. 26.58 Gef. 27.31	0,41 0,38	Co 23,71 Co 23,00
					Molmasse 498 (EI-MS), bezogen auf ^{102}Ru		
<u>3b</u>	dunkelrot	rot	81	$C_{12}H_6Co_2O_9Ru$ (511.1)	Ber. 28.20 Gef. 29.10	0,79 1,20	Co 23,06 Co 21,70
<u>2c</u>	dunkelrot	rot	168	$C_{15}H_{10}Co_2O_9Ru$ (553.2)	Ber. 32.57 Gef. 32.35	1,82 1,38	Co 21,31 Co 20,43
<u>3d</u>	dunkelrot	rot	81	$C_{17}H_6Co_2O_9Ru$ (573.2)	Ber. 35.63 Gef. 36.77	1,06 0,99	Co 20,56 Co 19,95
					Molmasse 574 (FD-MS, bezogen auf ^{102}Ru)		
<u>4a</u>	rot	rot	92-94	$C_{11}H_6Co_2O_9Ru$ (497.1)	Ber. 26.58 Gef. 26.92	0,41 0,25	0 28,97 0 28,88
<u>4b</u>	rot	rot	103 (Zers.)	$C_{12}H_6Co_2O_9Ru$ (511.1)	Ber. 28.20 Gef. 28.87	0,79 0,60	Co 23,06 Co 22,33
<u>4c</u>	dunkelrot	rot	140 (Subl.)	$C_{15}H_{10}Co_2O_9Ru$ (553.2)	Ber. 32.57 Gef. 32.65	1,82 1,48	Co 21,31 Co 20,57
<u>4d</u>	dunkelrot	rot	70	$C_{17}H_6Co_2O_9Ru$ (573.2)	Ber. 35.63 Gef. 35.46	1,06 0,69	0 25,12 0 25,00
					Molmasse 574 (FD-MS, bezogen auf ^{102}Ru)		

Substanzen. Die zweite, rote Fraktion lieferte **3d**, von dem nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. 250 mg (69%) als dunkelrotes Öl anfielen.

4a: Eine Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **3a** in 20 ml Hexan wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration wurde i. Vak. auf 10 ml eingengt. Chromatographie mit Hexan über eine Kieselgelsäule (40 × 2 cm) lieferte **4a** in der ersten, dunkelorange-farbenen Fraktion. Umkristallisation aus CH_2Cl_2 bei -78°C ergab 25 mg (25%) **4a** als rote Kristalle.

4b: Eine Lösung von 125 mg (0.24 mmol) **3b** in 25 ml Toluol wurde 20 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abfiltrieren unlöslicher Zersetzungsprodukte wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Chromatographie an einer Kieselgelsäule (2.5 × 50 cm) mit Hexan/Benzol (10:1) lieferte aus der ersten Fraktion nach Einengen i. Vak. 24 mg (19%) **4b** als hellrote Kristalle.

4c: 108 mg (0.20 mmol) **3c** wurden in 40 ml Hexan 20 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Einengen der Reaktionsmischung auf 5 ml i. Vak. und Kristallisation bei -20°C resultierten 87 mg (81%) **4c** als dunkelrote Kristalle.

4d: Eine Lösung von 250 mg (0.44 mmol) **3d** in 30 ml Hexan wurde 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren, Einengen i. Vak. auf 5 ml und Abkühlen auf -30°C fielen 120 mg (60%) **4d** als dunkelrote Kristalle aus.

Strukturanalysen^{*)}

Die kristallographischen Datensätze wurden auf einem Nonius CAD 4-Diffraktometer erhalten und mit dem SHELX-Programmsystem aufgearbeitet. Alle Details dazu enthält

Tab. 6. Kristallographische Details

	2c	3c	4c	4d
Kristall-Länge (mm)	0.43	0.50	0.60	0.43
-Breite (mm)	0.18	0.40	0.20	0.20
-Dicke (mm)	0.13	0.12	0.15	0.13
umkrist. aus	Hexan	Hexan	Hexan	Pentan
Raumgruppe	P 2/c	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
Z	8	2	4	4
a (pm)	2302.3(3)	1013.6(2)	877.8(2)	1602.5(3)
b (pm)	861.9(2)	1328.4(2)	1299.1(1)	919.8(1)
c (pm)	3209.6(6)	820.4(1)	1728.8(2)	1661.3(2)
α (Grad)	90	106.31(1)	90	90
β (Grad)	131.94(1)	112.68(1)	95.77(1)	124.56(1)
γ (Grad)	90	76.17(1)	90	90
V (nm ³)	4.738	0.968	1.966	2.017
$d_{\text{ber.}}$ (g cm ⁻³)	1.82	1.90	1.87	1.89
$d_{\text{gef.}}$ (g cm ⁻³)	1.79	1.89	1.83	1.85
Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$	4329	2928	2911	2341
R(Einheitswichtung)	0.047	0.061	0.046	0.053
Restel. Max. $\times 10^{-6}$	+ 0.8	+ 0.6	+ 0.5	+ 1.1
Dichten Min. e·pm ⁻³	- 1.1	- 1.4	- 2.2	- 0.7
Lösungsmethode	Direkt	Patterson	Direkt	Direkt
Absorptionskorrektur	nein	ja	nein	nein
μ (cm ⁻¹)	21.0	25.5	25.5	24.6

^{*)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50592 (**3c** und **4c**)⁶⁾ und CSD 50958 (**2c** und **4d**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 8. Atomparameter von $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(t\text{-BuCCH})$ (3c)

Atom	X	Y	Z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	UEQ
Ru	0.0618(1)	0.2463(1)	0.0231(1)	0.0329(4)	0.0469(5)	0.0279(4)	-0.0070(3)	0.0073(3)	0.0099(3)	0.0362(4)
Co1	0.2306(1)	0.1385(1)	0.2646(2)	0.0390(7)	0.0412(8)	0.0333(7)	-0.0072(6)	0.0131(6)	0.0107(6)	0.0367(7)
Co2	0.2190(1)	0.3321(1)	0.3634(2)	0.0370(7)	0.0421(8)	0.0318(7)	-0.0104(6)	0.0118(6)	0.0032(6)	0.0371(7)
C40	0.285(1)	0.1868(9)	0.089(1)	0.039(5)	0.054(6)	0.035(5)	-0.006(5)	0.019(4)	0.010(5)	0.041(5)
H40	0.32(1)	0.127(7)	0.01(2)	0.1000(0)						0.1000(0)
C50	0.361(1)	0.2353(8)	0.255(1)	0.032(5)	0.055(6)	0.034(5)	-0.009(4)	0.011(4)	0.013(4)	0.039(5)
C51	0.527(1)	0.228(1)	0.316(2)	0.038(6)	0.074(9)	0.065(8)	-0.005(6)	0.021(6)	0.012(7)	0.059(7)
C52	0.597(2)	0.248(3)	0.515(2)	0.034(8)	0.38(4)	0.07(1)	0.02(2)	-0.011(8)	0.07(2)	0.18(2)
H521	0.571(2)	0.204(3)	0.569(2)	0.15(3)						0.15(3)
H522	0.544(2)	0.318(3)	0.533(2)	0.15(3)						0.15(3)
H523	0.699(2)	0.252(3)	0.569(2)	0.15(3)						0.15(3)
C53	0.596(2)	0.132(2)	0.227(4)	0.05(1)	0.19(3)	0.30(4)	-0.04(1)	0.08(2)	-0.11(2)	0.20(2)
H531	0.603(2)	0.069(2)	0.267(4)	0.15(3)						0.15(3)
H532	0.690(2)	0.142(2)	0.238(4)	0.15(3)						0.15(3)
H533	0.534(2)	0.126(2)	0.103(4)	0.15(3)						0.15(3)
C54	0.555(2)	0.316(3)	0.263(5)	0.05(1)	0.30(4)	0.50(6)	-0.05(2)	0.01(2)	0.31(4)	0.26(3)
H541	0.503(2)	0.381(3)	0.307(5)	0.15(3)						0.15(3)
H542	0.506(2)	0.292(3)	0.136(5)	0.15(3)						0.15(3)
H543	0.651(2)	0.326(3)	0.283(5)	0.15(3)						0.15(3)
C1	0.035(1)	0.1364(9)	0.172(2)	0.048(6)	0.052(7)	0.050(6)	-0.007(5)	0.014(5)	0.024(5)	0.048(6)
O1	-0.0650(9)	0.1060(9)	0.170(1)	0.049(5)	0.108(8)	0.112(8)	-0.030(5)	0.016(5)	0.056(7)	0.083(6)
C11	0.005(1)	0.147(1)	-0.202(2)	0.054(7)	0.064(8)	0.038(6)	-0.009(6)	0.003(5)	0.012(6)	0.056(6)
O11	-0.025(1)	0.0883(8)	-0.335(1)	0.103(8)	0.080(7)	0.055(6)	-0.011(6)	0.009(6)	-0.011(5)	0.091(7)
C12	0.089(1)	0.344(1)	-0.086(2)	0.055(7)	0.073(8)	0.047(6)	-0.016(6)	0.015(5)	0.023(6)	0.055(7)
O12	0.109(1)	0.3996(9)	-0.157(1)	0.098(8)	0.113(9)	0.094(8)	-0.019(7)	0.036(6)	0.059(7)	0.092(7)
C13	-0.140(1)	0.312(1)	0.008(2)	0.048(7)	0.066(8)	0.042(6)	-0.009(6)	0.008(5)	0.045(6)	0.053(6)
O13	-0.2536(9)	0.3463(9)	-0.001(1)	0.043(5)	0.122(9)	0.077(7)	0.011(5)	0.022(5)	0.032(6)	0.082(6)
C21	0.261(1)	0.148(1)	0.495(2)	0.065(8)	0.065(8)	0.039(6)	-0.006(6)	0.018(6)	0.019(6)	0.055(7)
O21	0.279(1)	0.147(1)	0.639(1)	0.123(9)	0.13(1)	0.046(6)	-0.022(8)	0.027(6)	0.036(6)	0.095(8)
C22	0.297(1)	0.003(1)	0.206(2)	0.056(7)	0.053(8)	0.049(7)	-0.002(6)	0.013(6)	0.008(6)	0.056(6)
O22	0.341(1)	-0.0873(8)	0.173(2)	0.115(9)	0.054(8)	0.097(8)	0.015(6)	0.031(7)	0.016(6)	0.095(7)
C31	0.325(1)	0.373(1)	0.601(2)	0.056(7)	0.078(9)	0.048(7)	-0.022(7)	0.017(6)	-0.007(6)	0.063(7)
O31	0.382(1)	0.406(1)	0.755(1)	0.091(8)	0.19(1)	0.038(5)	-0.040(9)	0.003(5)	-0.016(7)	0.119(9)
C32	0.047(1)	0.363(1)	0.402(2)	0.049(7)	0.061(8)	0.049(7)	-0.006(6)	0.023(6)	-0.003(6)	0.055(6)
O32	-0.058(1)	0.3819(9)	0.428(1)	0.054(6)	0.113(8)	0.073(6)	-0.013(5)	0.038(5)	-0.009(6)	0.081(6)
C33	0.224(1)	0.442(1)	0.291(2)	0.078(9)	0.052(7)	0.056(7)	-0.022(6)	0.022(7)	0.017(6)	0.059(7)
O33	0.228(1)	0.5174(9)	0.251(2)	0.12(1)	0.076(7)	0.104(9)	-0.034(7)	0.022(7)	0.036(7)	0.099(8)

Tab. 9. Atomparameter von $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\text{CCH}t\text{-Bu})$ (4c)

Atom	X	Y	Z	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}	UEQ
Ru	0.2632(1)	0.1414(1)	0.4055(0)	0.0259(3)	0.0378(3)	0.0386(3)	-0.0025(3)	0.0002(2)	0.0014(3)	0.0343(3)
Co1	0.5070(1)	0.2560(1)	0.3995(1)	0.0243(4)	0.0484(6)	0.0446(6)	-0.0034(4)	0.0047(4)	-0.0003(5)	0.0390(5)
Co2	0.2814(1)	0.3330(1)	0.4543(1)	0.0332(5)	0.0422(6)	0.0440(6)	-0.0024(4)	0.0083(4)	-0.0040(5)	0.0395(5)
C50	0.2264(8)	0.2421(7)	0.2883(5)	0.033(4)	0.050(5)	0.038(4)	0.001(4)	0.003(3)	0.006(4)	0.040(4)
H50	0.294(8)	0.202(6)	0.250(4)	0.04(2)						0.04(2)
C40	0.3053(8)	0.2831(6)	0.3533(4)	0.029(3)	0.048(4)	0.035(4)	-0.001(3)	0.006(3)	0.005(3)	0.037(4)
C51	0.0694(9)	0.2681(7)	0.2462(5)	0.036(4)	0.072(6)	0.043(5)	0.010(4)	-0.005(3)	0.009(4)	0.051(5)
C52	-0.044(1)	0.3157(8)	0.2972(6)	0.039(5)	0.085(7)	0.062(6)	0.019(5)	-0.001(4)	0.010(5)	0.062(6)
H521	-0.078(1)	0.2731(8)	0.3373(6)	0.07(1)						0.07(1)
H522	-0.128(1)	0.3312(8)	0.2594(6)	0.07(1)						0.07(1)
H523	-0.002(1)	0.3785(8)	0.1197(6)	0.07(1)						0.07(1)
C53	0.001(1)	0.1697(9)	0.2073(6)	0.052(5)	0.109(9)	0.053(6)	-0.008(6)	-0.016(4)	-0.006(6)	0.073(7)
H531	-0.090(1)	0.1948(9)	0.1777(6)	0.07(1)						0.07(1)
H532	-0.026(1)	0.1193(9)	0.2441(6)	0.07(1)						0.07(1)
H533	0.067(1)	0.1387(9)	0.1729(6)	0.07(1)						0.07(1)

Tab. 9 (Fortsetzung)

Atom	X	Y	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃	UEQ
C54	0.101(1)	0.3498(9)	0.1827(6)	0.063(6)	0.098(9)	0.063(6)	0.017(6)	0.004(5)	0.026(6)	0.075(7)
H541	0.010(1)	0.3647(9)	0.1501(6)	0.07(1)						0.07(1)
H542	0.172(1)	0.3136(9)	0.1518(6)	0.07(1)						0.07(1)
H543	0.147(1)	0.4063(9)	0.2070(6)	0.07(1)						0.07(1)
C11	0.3310(8)	0.0821(6)	0.5041(5)	0.032(4)	0.041(4)	0.051(5)	-0.004(3)	0.007(3)	0.001(4)	0.041(4)
O11	0.3737(7)	0.0485(5)	0.5626(4)	0.055(4)	0.066(4)	0.051(4)	0.001(3)	-0.003(3)	0.014(3)	0.058(4)
C12	0.3117(9)	0.0240(7)	0.3953(5)	0.038(4)	0.047(5)	0.050(5)	-0.005(4)	-0.003(4)	-0.008(4)	0.045(4)
O12	0.3435(8)	-0.0443(6)	0.3106(4)	0.070(4)	0.068(5)	0.071(5)	-0.002(4)	0.001(4)	-0.027(4)	0.070(4)
C13	0.055(1)	0.0983(7)	0.4149(6)	0.044(5)	0.040(5)	0.089(7)	-0.009(4)	0.005(5)	-0.007(5)	0.050(5)
O13	-0.0653(7)	0.0748(6)	0.4218(5)	0.035(3)	0.082(5)	0.121(6)	-0.016(3)	0.013(4)	0.012(5)	0.079(5)
C21	0.6235(9)	0.2076(7)	0.4863(5)	0.029(4)	0.062(6)	0.057(6)	-0.012(4)	0.005(4)	-0.001(5)	0.049(5)
O21	0.6969(7)	0.1778(6)	0.5383(4)	0.051(4)	0.093(6)	0.069(5)	-0.001(4)	-0.010(3)	0.020(4)	0.072(4)
C22	0.5758(9)	0.1774(8)	0.3297(6)	0.030(4)	0.068(6)	0.059(6)	-0.006(4)	0.001(4)	0.001(5)	0.053(5)
O22	0.6189(8)	0.1256(7)	0.2793(5)	0.060(4)	0.106(6)	0.084(5)	0.003(4)	0.023(4)	-0.032(5)	0.082(5)
C23	0.6007(9)	0.3764(7)	0.3817(5)	0.040(4)	0.056(6)	0.055(5)	-0.001(4)	0.012(4)	0.000(4)	0.050(5)
O23	0.6594(8)	0.4514(6)	0.3713(5)	0.074(5)	0.061(4)	0.098(6)	-0.018(4)	0.032(4)	0.001(4)	0.076(5)
C31	0.3716(9)	0.3194(7)	0.5530(5)	0.046(5)	0.050(5)	0.050(5)	-0.011(4)	0.010(4)	-0.008(4)	0.048(5)
O31	0.4242(8)	0.3071(6)	0.6150(4)	0.073(5)	0.088(5)	0.048(4)	-0.007(4)	-0.001(3)	-0.002(4)	0.070(4)
C32	0.298(1)	0.4697(8)	0.4395(6)	0.045(5)	0.053(6)	0.066(6)	0.008(4)	0.006(4)	-0.007(5)	0.054(5)
O32	0.3029(9)	0.5526(6)	0.4204(5)	0.089(6)	0.044(4)	0.138(8)	0.003(4)	0.025(5)	0.011(5)	0.089(5)
C33	0.087(1)	0.327(1)	0.4777(6)	0.048(5)	0.114(9)	0.060(6)	-0.010(6)	0.020(5)	-0.009(6)	0.072(7)
O33	-0.0330(7)	0.3266(8)	0.4943(5)	0.041(4)	0.173(9)	0.080(5)	-0.009(5)	0.026(4)	-0.013(6)	0.096(6)

Tab. 10. Atomparameter von RuCo₂(CO)₉(CCHPh) (4d)

Atom	X	Y	Z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Ru ^{a)}	0.2376(1)	0.1899(1)	0.2800(1)	7.55(7)	4.35(5)	4.24(5)	0.18(5)	3.03(5)	-0.43(5)
Co ^{b)}	0.2312(1)	0.4124(1)	0.1799(1)	5.56(7)	5.61(7)	4.04(6)	0.46(5)	2.72(5)	-0.02(6)
Co2	0.1389(1)	0.4267(1)	0.2615(1)	4.42(8)	6.32(9)	4.81(8)	0.60(7)	2.22(6)	0.25(7)
C11	0.227(1)	0.098(1)	0.3751(9)	10.0(9)	5.4(7)	8.1(8)	1.6(7)	6.4(8)	1.0(7)
O11	0.2238(9)	0.049(1)	0.4358(8)	18(1)	9.1(8)	12.1(8)	3.6(7)	11.0(8)	2.6(7)
C12	0.344(1)	0.076(2)	0.294(1)	12(1)	6.1(8)	11(1)	-0.6(8)	8(1)	-0.6(8)
O12	0.408(1)	0.011(1)	0.305(1)	17(1)	11(1)	15(1)	-2.5(8)	11(1)	1.3(9)
C13	0.130(1)	0.082(2)	0.174(1)	12(1)	6.6(9)	6.4(8)	0.2(7)	2.0(8)	-3.2(9)
O13	0.066(1)	0.020(1)	0.1101(8)	18(1)	12(1)	8.1(7)	-1.6(7)	0.9(8)	-7.8(9)
C21	0.246(1)	0.606(1)	0.162(1)	12(1)	5.5(8)	10(1)	0.4(7)	8(1)	-1.3(8)
O21	0.256(1)	0.722(1)	0.153(1)	24(1)	7.4(8)	22(1)	-0.2(8)	18(1)	-3.2(9)
C22	0.1156(8)	0.368(1)	0.0585(7)	6.1(7)	7.5(8)	3.7(6)	0.2(5)	1.9(5)	0.5(6)
O22	0.0447(6)	0.343(1)	-0.0148(5)	8.2(6)	11.3(8)	4.4(5)	-0.2(5)	1.7(4)	1.1(6)
C23	0.3233(9)	0.328(1)	0.1611(8)	7.3(8)	8.0(9)	5.8(7)	-0.8(6)	3.6(6)	-0.8(7)
O23	0.3791(8)	0.280(1)	0.1490(7)	10.4(8)	12.6(9)	11.2(8)	-1.1(7)	7.6(7)	2.2(7)
C31	0.121(1)	0.619(1)	0.2473(9)	8.6(9)	6.2(8)	6.8(8)	1.3(6)	4.9(7)	1.4(7)
O31	0.1121(9)	0.741(1)	0.2413(8)	16(1)	8.0(7)	11.0(8)	2.3(6)	8.5(8)	3.6(7)
C32	0.0150(9)	0.360(2)	0.1657(9)	4.6(7)	13(1)	6.1(7)	0.2(8)	1.7(6)	-1.9(8)
O32	-0.0609(7)	0.317(2)	0.1063(7)	6.4(6)	19(1)	9.6(7)	-1.4(8)	3.1(6)	-4.0(7)
C33	0.1455(9)	0.404(1)	0.3719(9)	6.7(7)	7.2(8)	7.5(8)	1.4(7)	3.9(7)	1.1(7)
O33	0.1554(7)	0.396(1)	0.4485(7)	11.7(8)	12.9(9)	7.4(6)	2.1(6)	6.2(6)	0.3(7)
C40	0.2810(7)	0.405(1)	0.3162(7)	4.6(6)	8.0(8)	3.7(5)	-1.2(5)	1.4(5)	2.0(6)
C50	0.3586(9)	0.364(2)	0.395(1)	5.5(7)	11(1)	8.1(9)	-2.8(8)	3.5(7)	-0.5(7)
H50	0.35(1)	0.34(2)	0.447(7)	12					
C51	0.4670(6)	0.3476(8)	0.4263(4)	4.9(6)	11(1)	7.2(7)	-5.0(7)	2.9(6)	-0.4(7)
C52	0.5091(6)	0.4168(8)	0.3825(4)	7.7(8)	10(1)	3.9(5)	-0.9(6)	2.4(6)	2.5(8)
C53	0.6101(6)	0.3917(6)	0.4173(4)	7.3(8)	8.5(9)	5.9(7)	-0.8(6)	3.4(6)	0.6(7)
C54	0.6690(6)	0.2975(8)	0.4958(4)	7.0(8)	9.2(9)	8.5(9)	1.0(8)	4.4(7)	2.4(7)
C55	0.6269(6)	0.2284(8)	0.5396(4)	7.7(9)	12(1)	13(1)	4(1)	6(1)	5.0(9)
C56	0.5258(6)	0.2534(8)	0.5048(4)	10(1)	9(1)	14(1)	2(1)	7(1)	2.0(9)
H52	0.4686(6)	0.4816(8)	0.3285(4)	22(4)					
H53	0.6392(6)	0.4393(8)	0.3872(4)	22(4)					
H54	0.7385(6)	0.2803(8)	0.5197(4)	22(4)					
H55	0.6674(6)	0.1635(8)	0.5936(4)	22(4)					
H56	0.4968(6)	0.2058(8)	0.5349(4)	22(4)					

^{a)} Populationsparameter: Ru 0.7, Co 0.3. — ^{b)} Populationsparameter: Co 0.7, Ru 0.3.

Tab. 6. An Besonderheiten sind zu vermerken, daß die asymmetrische Einheit bei **2c** zwei nahezu ideal spiegelbildsymmetrische Moleküle enthält, daß bei **3c** der C40–H40- und bei **4d** der C50–H50-Abstand auf 96 pm fixiert wurde, während er sich bei **4c** nach Verfeinerung zu 107 pm ergab. Bei **4d** konnte der *R*-Wert von 0.068 auf 0.053 gesenkt und die U_{ij} -Werte für Ru und Co1 konnten deutlich verbessert werden, indem eine 70%/30%-Fehlordnung auf diesen beiden Positionen in Rechnung gestellt wurde. Bei den Verfeinerungen wurden die Phenyl- und *tert*-Butylgruppen stets als frei bewegliche starre Körper behandelt. Alle H-Atome wurden isotrop, alle anderen Atome anisotrop verfeinert. Die endgültigen Atomparameter sind in Tab. 7–10 wiedergegeben.

- 1) A. J. Deeming, in B. F. G. Johnson (Hrsg.), *Transition Metal Clusters*, S. 391, Wiley, New York 1980.
- 2) H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 169 (1983).
- 3) E. Roland und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118**, 1133 (1985).
- 4) E. Roland und H. Vahrenkamp, *Organometallics* **2**, 1048 (1983).
- 5) E. Sappa, A. Tiripicchio und P. Braunstein, *Chem. Rev.* **83**, 203 (1983).
- 6) E. Roland und H. Vahrenkamp, *J. Mol. Catal.* **21**, 233 (1983); W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **96**, 139 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 141 (1984).
- 7) P. Braunstein, J. Rosé und O. Bars, *J. Organomet. Chem.* **252**, C 101 (1983).
- 8) J. Wolf, H. Werner, O. Serhadli und M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **95**, 428 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 414 (1983), und darin zitierte Arbeiten.
- 9) K. R. Birdwhistell, S. J. Nieter Burgmayer und J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7789 (1983).
- 10) J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce und P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* **83**, 135 (1983).
- 11) P. Brun, G. M. Dawkins, M. Green, R. M. Mills, J. Y. Salaün, F. G. A. Stone und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 966.
- 12) M. A. Andrews und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7238 (1979).
- 13) C. J. Cooksey, A. J. Deeming und I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1718.
- 14) A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.* **150**, 123 (1978).
- 15) G. Jaouen, A. Marinetti, B. Mentzen, R. Mutin, J.-Y. Saillard, B. G. Sayer und M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1**, 753 (1982), und darin zitierte Arbeiten.
- 16) H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 229, Thieme Verlag, Stuttgart 1983.
- 17) S. Aime, L. Milone, D. Osella, A. Tiripicchio und A. M. Manotti Lanfredi, *Inorg. Chem.* **21**, 501 (1982).
- 18) A. Mavridis und I. Moustakali-Mavridis, *Acta Crystallogr., Sect. B* **33**, 3612 (1977).
- 19) J. Haase und W. Zeil, *Z. Naturforsch., Teil A* **24**, 1844 (1969).
- 20) A. J. Deeming und M. Underhill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 277.
- 21) A. J. Deeming und M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1415.
- 22) I. T. Horvath, G. Palyi, L. Markó und G. D. Andreotti, *Inorg. Chem.* **22**, 1049 (1983).
- 23) B. R. Penfold und B. H. Robinson, *Acc. Chem. Res.* **6**, 73 (1973).
- 24) M. A. Andrews und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7255 (1979).
- 25) M. A. Andrews, G. v. Buskirk, C. B. Knobler und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7245 (1979).
- 26) M. Catti, G. Gervasio und S. A. Mason, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2260.
- 27) M. A. Andrews, C. B. Knobler und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7260 (1979).
- 28) R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).

[240/84]