

Ortsspezifische Substitutionen an Heterometall-Clustern

Harald Bantel, Wolfgang Bernhardt, Anne K. Powell und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 30. Dezember 1987

Es wurde das Substitutionsverhalten gegenüber Phosphanliganden von $(\mu_3\text{-2-Butin})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ und von Clustern $(\mu_3\text{-X})\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ mit $\text{X} = \text{Alkin, Vinyliden, Schwefel und Phosphiniden}$ untersucht. Im Falle des FeCo_2 -Clusters wurde ausschließlich Co-Substitution beobachtet. Bei den RuCo_2 -Clustern waren sowohl Co- als auch Ru-substituierte Produkte isolierbar, von denen durchweg das Co-substituierte kinetisch bevorzugt und das Ru-substituierte thermodynamisch bevorzugt ist. In mehreren Fällen war die thermisch induzierte Co-Ru-Wanderung des Phosphanliganden realisierbar; die Wanderungstendenz sinkt in der Reihenfolge $\text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3$. Konkurrenzexperimente mit $(\mu_3\text{-2-Butin})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$, $(\mu_3\text{-2-Butin})\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ und PPh_3 ergaben eine höhere Substitutionslabilität des FeCo_2 -Clusters und eine Phosphanübertragung vom FeCo_2 - auf den RuCo_2 -Cluster. Bei einigen der Phosphanreaktionen trat auch Disubstitution (an gleichen oder verschiedenen Metallatomen) ein. Kristallstrukturanalysen von $(\mu_3\text{-HC}\equiv\text{CMe})\text{RuCo}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{P}-\text{Co})$ (**9d**), $(\mu_3\text{-C}=\text{CHMe})\text{RuCo}_2(\text{CO})_8(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{P}-\text{Ru})$ (**19b**), $(\mu_3\text{-S})\text{RuCo}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{P}-\text{Co})$ (**23d**) und $(\mu_3\text{-S})\text{RuCo}_2(\text{CO})_8(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{P}-\text{Ru})$ (**24b**) bestätigen die spektroskopischen Konstitutionszuordnungen. Insgesamt ergibt sich für die hier betrachteten Metalle in Clustern eine Substitutionsbereitschaft in der Reihenfolge $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ru}$.

Wenn sich die Reaktivität von Organometall-Clustern prinzipiell von derjenigen einkerniger Organometall-Komplexe unterscheiden soll, so kann dies nur auf der gleichzeitigen Reaktion an mehreren Metallatomen (Multimetall-Reaktivität) oder auf der spezifischen Reaktion mehrerer Substrate an verschiedenen Metallatomen (Heterometall-Reaktivität) beruhen. Für letzteres bieten sich die von uns bevorzugt untersuchten Heterometall-Cluster an. Bis in die jüngste Zeit sind jedoch kaum gezielte Untersuchungen zur Heterometall-Reaktivität an Clustern vorgenommen worden^{1,2)}, etwas mehr schon an Hetero-Zweikernkomplexen³⁻⁵⁾.

Selbst über das einfachste Studienobjekt, die ortsspezifische CO-Substitution in Clustern, gibt es bisher nur wenige Arbeiten^{1,2)}, von denen drei⁶⁻⁸⁾ auch mechanistische Aussagen machen. Wir wurden auf diese Thematik aufmerksam, als wir bei Substitutionen am Cluster $(\mu_3\text{-S})\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ isomere Produkte beobachteten⁹⁾. Substitutionsreaktionen am analogen Cluster $(\mu_3\text{-MeP})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$, die über Addition und Eliminierung mit intermediärer Cluster-Öffnung verlaufen⁷⁾, deuteten dann ebenfalls an, daß Phosphanliganden im Cluster von einem Metallatom zum anderen wandern können. Wir nahmen dies zum Anlaß zu einer vergleichenden Studie der Phosphan-Substitution an einer Serie μ_3 -verbrückter Cluster mit FeCo_2 - und RuCo_2 -Gerüst. Als

Site Specific Substitutions at Mixed Metal Clusters

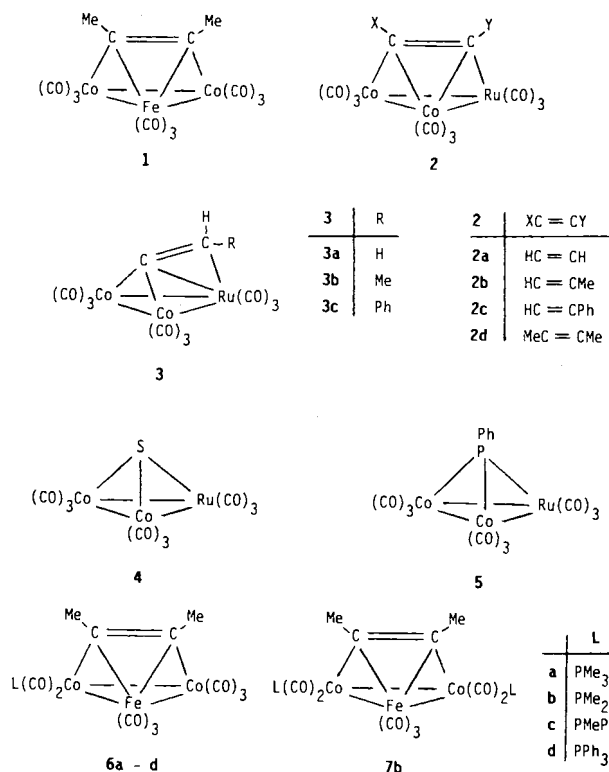
The phosphane substitution chemistry was investigated for $(\mu_3\text{-2-butyne})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ and for the clusters $(\mu_3\text{-X})\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ with $\text{X} = \text{alkyne, vinylidene, sulfur, and phosphinidene}$. In the case of the FeCo_2 cluster Co-substitution was observed exclusively. For the RuCo_2 clusters Co- as well as Ru-substituted products were isolated, of which in all cases the Co-substituted one is kinetically favoured and the Ru-substituted one thermodynamically favoured. The thermally induced Co-Ru migration of the phosphane ligands could be realized in several cases; the migratory aptitude decreases in the sequence $\text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PPh}_3$. Competition experiments with $(\mu_3\text{-2-butyne})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$, $(\mu_3\text{-2-butyne})\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ and PPh_3 demonstrated a higher substitutional lability of the FeCo_2 cluster and a phosphane transfer from the FeCo_2 to the RuCo_2 cluster. Some of the phosphane reactions led also to disubstitution (at the same or at different metal atoms). Crystal structure analyses of $(\mu_3\text{-HC}\equiv\text{CMe})\text{RuCo}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{P}-\text{Co})$ (**9d**), $(\mu_3\text{-C}=\text{CHMe})\text{RuCo}_2(\text{CO})_8(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{P}-\text{Ru})$ (**19b**), $(\mu_3\text{-S})\text{RuCo}_2(\text{CO})_8(\text{PPh}_3)(\text{P}-\text{Co})$ (**23d**), and $(\mu_3\text{-S})\text{RuCo}_2(\text{CO})_8(\text{PMe}_2\text{Ph})(\text{P}-\text{Ru})$ (**24b**) confirmed the constitutional assignments deduced from the spectra. Altogether the metals considered here show a tendency for substitution in the order $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ru}$.

deren Ergebnis erhofften wir eine Hierarchie der drei Metalle bezüglich ihrer Substitutionslabilität und Aussagen zur Mobilität der Phosphanliganden im Cluster.

Gegenstand der vergleichenden Betrachtung sollten die Systeme $(\mu_3\text{-X})\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ und $(\mu_3\text{-X})\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ mit den vier μ_3 -Liganden Alkin, Vinyliden, Schwefel und Phosphiniden sein. Von diesen ist die Substitutionschemie des SFeCo_2 ⁶⁾ und des RPFcCo_2 -Systems⁷⁾ schon beschrieben. Für das Vinyliden- FeCo_2 -System ergab sich die ungewöhnliche Addition von Phosphanliganden am Vinyliden-Baustein¹⁰⁾. Zur Untersuchung verblieben damit der Alkin- FeCo_2 -Cluster **1** und die vier Typen von RuCo_2 -Clustern **2-5**¹¹⁾.

Reaktionen

Der Cluster **1** zeigte das einfachste Substitutionsverhalten und reagierte dabei vollkommen analog wie sein SFeCo_2 -Analogon⁶⁾. Alle vier angebotenen Phosphanliganden, $\text{PMe}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2$ und PPh_3 , substituierten eine CO-Gruppe am Cobalt unter Bildung von **6a-d**. Mit PMe_2Ph wurde auch Zweitsubstitution am zweiten Cobaltatom zu **7b** beobachtet. Die Unterscheidung von Eisen und Cobalt geschieht damit eindeutig zugunsten des reaktiveren Cobalt-Bausteins, und thermische Umlagerung zu Eisen-substitu-

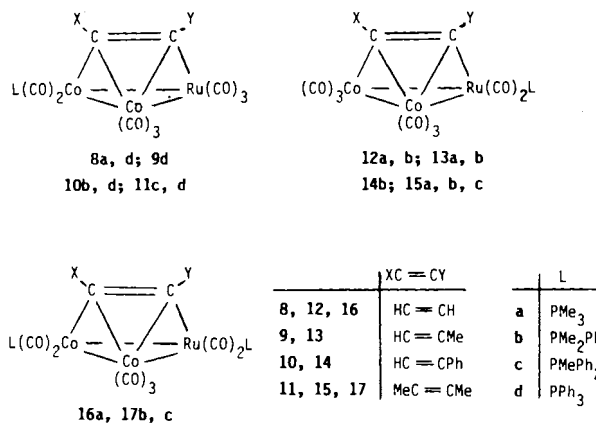


ierten Derivaten ist nicht möglich. Analoges wurde auch schon für andere Fe-Co-Cluster beobachtet^{12,13}. Die NMR-Vermessung der Komplexe **6** und **7** (s. unten) ergab ein erwähnenswertes Detail zur Struktur dieser Verbindungen. Während die schnelle Rotation des Alkinliganden in Clustern wie **1** bis herab zu ca. -100°C nicht eingefroren werden kann, zeigen **6** und **7** durch breite NMR-Resonanzen für den Alkinliganden bei Raumtemperatur die deutliche Verlangsamung von dessen Rotation an.

Die vier alkinverbrückten RuCo₂-Cluster **2** zeigten ein sehr variantenreiches Substitutionsverhalten gegenüber den vier Phosphanliganden. Unter den entstehenden Monosubstitutionsprodukten waren sowohl solche, die den Liganden nur am Cobalt tragen können, wie solche, die ihn nur am Ruthenium tragen können, als auch solche, die beide Isomere (Co–L und Ru–L) zeigen. In zwei Fällen war dabei auch die thermische Umwandlung von der Co–L- in die Ru–L-Form realisierbar. Nur in der Co–L-Form fielen an **8d** (aus **2a** und PPh₃), **9d** (aus **2b** und PPh₃), **10d** (aus **2c** und PPh₃) und **11d** (aus **2d** und PPh₃). Nur in der Ru–L-Form fielen an **12b** (aus **2a** und PMe₂Ph), **13a** und **b** (aus **2b** und PMe₃ bzw. PMe₂Ph) und **15a** und **b** (aus **2d** und PMe₃ bzw. PMe₂Ph). In beiden Formen fielen an **8a/12a** (aus **2a** und PMe₃), **10b/14b** (aus **2c** und PMe₂Ph) sowie **11c/15c** (aus **2d** und PMePh₂). Hierbei trat **8a** nur in spektroskopisch identifizierbaren Spuren neben **12a** auf. **10b** und **14b** fielen bei normaler Reaktionsführung (ca. 5°C) in vergleichbaren Mengen an; reines **10b** ging bei Raumtemperatur in Lösung in 3 Stunden quantitativ in **14b** über. **11c** und **15c**, die chromatographisch in derselben Fraktion auftraten, konnten durch mechanische Auslese getrennt werden. Ihre thermische Umwandlung war ebenfalls nur in der Richtung **11c** → **15c** möglich, sie verlangte jedoch eintägiges

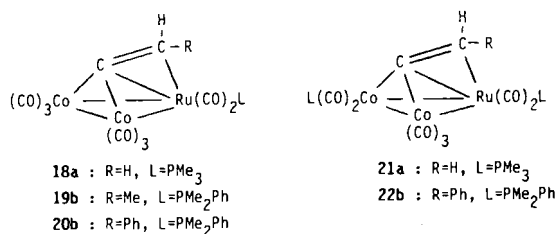
Erhitzen in Lösung auf 60°C , was überwiegende Zersetzung zur Folge hatte.

Zur Abrundung der Beobachtungen bei den alkinverbrückten RuCo₂-Clustern trugen drei Disubstitutionsprodukte bei: **16a** wurde durch Umsetzung von **12a** mit weiterem PMe₃ dargestellt, während **17b** und **c** neben den zugehörigen Monosubstitutionsprodukten **15b** bzw. **11c/15c** anfielen. Auf Grund der spektroskopischen Indizien (s. u.) ist hier wahrscheinlich je ein Ligand am Ruthenium und Cobalt gebunden.



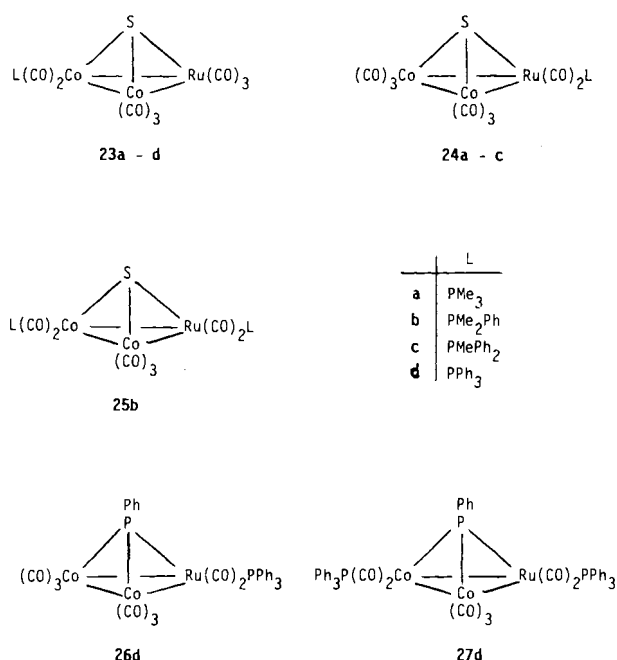
Die bei diesen Umsetzungen beobachtete Wanderungstendenz des Phosphanliganden zeigte sich sehr typisch auch bei zwei FeCo₂/RuCo₂-Konkurrenzexperimenten. Wurden die zwei μ_3 -Butin-verbrückten Cluster **1** und **2d** mit PPh₃ im Molverhältnis 2:2:1 umgesetzt, so tauchte als erstes bemerkbares Reaktionsprodukt das von **1** abgeleitete **6d** auf, das aber im Verlauf der Reaktion zugunsten des einzig verbleibenden **11d** verschwand, das sich von **2d** ableitet. Die daraus zu schließende Übertragung des Liganden von einem Cluster auf den anderen ließ sich dann leicht verifizieren: in Lösung bei Raumtemperatur ging **6d** mit **2d** langsam in **11d** und **1** über.

Aus den Umsetzungen der μ_3 -Alkin-verbrückten RuCo₂-Cluster **2a**–**c** ergab sich eine natürliche Beziehung zu denen der entsprechenden μ_3 -Vinyliden-verbrückten Cluster **3a**–**c**, da bei thermischer Belastung in diesen Systemen immer auch Alkin-Vinyliden-Umlagerung eintritt¹⁴. Dies war auch hier an den drei ausgewählten Vertretern **12a**, **13b** und **14b** der Fall, die beim Erhitzen in **18a**, **19b** und **20b** übergingen. Die Ausbeuten waren dabei allerdings ebenso mäßig wie bei den Umlagerungen der Ausgangsverbindungen **2** in **3**. Leichter waren **18a**, **19b** und **20b** durch Phosphansubstitution der Vinyliden-verbrückten Cluster **3a**–**c** zu erhalten. Auch



zwei disubstituierte Produkte, **21a** und **22b**, fielen bei diesen Reaktionen an, entweder bei den Umlagerungen **12a** → **18a** bzw. **14b** → **20b** aus Nebenreaktionen oder direkt durch Umsetzung von **18a** bzw. **20b** mit den entsprechenden Phosphanliganden.

Die eindeutigsten Aussagen bezüglich der Labilität und Stabilität der Cluster ergaben sich bei der Phosphansubstitution am SRuCo₂-Cluster **4**. Bei Kühlung fielen mit allen vier Phosphanliganden als Primärprodukte die Co-substituierten Cluster **23a–d** an. Von diesen gingen **23a–c** beim Erwärmen in die Ru-substituierten Cluster **24a–c** über, während **23d** unverändert blieb. In einem Fall, mit PMe₂Ph, fiel auch das Disubstitutionsprodukt **25b** an. Von diesen Produkten haben wir **23b**, **24b** und **25b** schon beschrieben, aber mit falscher Konstitutionszuordnung⁹⁾.



Phosphansubstitutionen am μ₃-Phosphiniden-verbrückten Cluster **5** verliefen sehr unbefriedigend. Es wurden schwer trennbare Produktgemische erhalten, deren Spektren die Vermutung erlauben, daß ähnlich wie bei MePF₂Co₂(CO)₉⁷⁾ Addition mehrerer Liganden unter Clusteröffnung eintritt. Mit PPh₃ ließen sich daraus die mono- und disubstituierten Cluster **26d** und **27d** isolieren. Dabei stellt **26d** insofern eine Besonderheit dar, als es der einzige der hier isolierten PPh₃-substituierten Cluster mit Ru-gebundenem PPh₃-Liganden ist.

Spektren und Konstitution

Die Basis aller hier gemachten Konstitutionsaussagen sind die Kristallstrukturanalysen (s. u.). Über die Spektren der Substanzen ließ sich damit für die meisten der erhaltenen Produkte eine befriedigende Konstitutionsaussage gewinnen. Der Wert der IR-Daten lag dabei vorwiegend in ihrem Nutzen für Vergleiche und zum Hinweis auf vorhandene

CO-Brücken (vgl. Anmerkung¹¹⁾). Die ¹H-NMR-Spektren erhärteten die Konstitutionszuordnungen in der Regel durch Symmetrieaussagen. Die ³¹P-NMR-Spektren waren wertvoll dadurch, daß sie mit einer Ausnahme immer für Co-gebundenen Phosphor ein breites und für Ru-gebundenen Phosphor ein scharfes Signal zeigten. Tab. 1 und 2 fassen die spektroskopischen Ergebnisse zusammen.

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

	ν (CO)					δ / J (Zuordnung)	
6a	2078st	2034sst	2023sst	2012sch	1988s	1978m	2.46 (C ₂ Me ₂) 1.39/9.2 (PMe ₃)
	1968m	1960m	1934s				
6b	2080st	2039sst	2025sst	2015sch	1983sch	1980m	2.30 (CMe) 1.73/9.6 (PMe) 2.00 (CMe) 1.63/9.2 (PMe)
	1969m	1963m	1940s				
6c	2080st	2040sst	2025sst	2000st	1975m	1960m	2.30 (CMe) 1.88/8.2 (PMe) 1.90 (CMe)
	1935ss						
6d	2078st	2055m	2035sst	2020st	2012m	1976m	2.25 (CMe) 1.85 (CMe)
	1960m	1943s					
7b	2080s	2055st	2045s	1998sst	1985sst	1975sst	2.05 (C ₂ Me ₂) 1.70/7.8 (PMe ₂)
	1958m	1950m	1933m				
8a	2081m	2042sst	2022st	2010sch	1990m	1976s	-
	1878 ss,br						
8d	2083m	2048sst	2022st	2015sch	1992s	1978s	9.55 (CH), anderes CH unter C ₆ H ₅
	1842ss, br						
9d	2082m	2043sst	2020sst	2012sch	1988m	1974s	2.27 (CMe), CH unter C ₆ H ₅
	1968s	1865ss					
10b	2079m	2040sst	2018sst	2008sch	1990m	1975s	1.92/9.6 (PMe ₂), CH unter C ₆ H ₅
	1965s	1870ss					
10d	2080m	2045sst	2020st	2015sch	1992s	1980s	CH unter C ₆ H ₅
	1970s	1870ss,br					
11c	2087st	2050sst	2029sst	2014m	1990m	1975m	2.25 (C ₂ Me ₂) 1.86/8.0 (PMe)
	1855s,br						
11d	2085st	2050sst	2027sst	1987m	1972s	1960s	2.15 (CMe) 1.75 (CMe)
	1862s						
12a	2078s	2022sst	2018sch	1985s	1979s	1860ss	9.67, 7.67 (C ₂ H ₅) 1.59/10.2 (PMe ₃)
12b	2075m	2025sst	2015sch	1990s	1982ss	1860ss,br	9.70 (CH) 1.91/10.2 (PMe ₂)
13a	2068m	2021sst	2010sch	1987m	1976s	1863ss	7.23, 7.05 (CH) 1.61/11.2 (PMe ₃) 2.57 (CMe)
13b	2075m	2026sst	2015sch	1986s	1975s	1860ss,br	6.95, 6.76 (CH) 1.90/9.0 (PMe ₂) 2.52 (CMe)
14b	2071m	2024sst	2010m	1991s	1980s	1855ss	1.91/10.8 (PMe ₂), CH unter C ₆ H ₅
15a	2070st	2028sst	2015sch	1984m	1973m	1965m	2.36 (C ₂ Me ₂) 1.63/10.0 (PMe ₃)
	1850m						
15b	2077st	2030sst	1985m	1975m	1965Sch	1845m	2.28 (C ₂ Me ₂) 1.93/10.0 (PMe ₂)
15c	2070st	2030sst	1988m	1978m	1845s		2.23 (C ₂ Me ₂) 2.15/10.0 (PMe)
16a	2050sch	2045s	1994sst	1982st	1969m	1947Sch	8.68 (CH) 1.54/10.4 (PMe ₃) 7.53 (CH) 1.39/8.0 (PMe ₂)
17b	2048st	2015sst	1980m	1965m	1944m	1807s	2.28 (CMe) 1.50-1.95/M (PMe ₂) 2.00 (CMe)
17c	2050sst	2018sst	1986m	1975st	1950m		1.7-2.3/M (CMe und PMe)
18a	2080m	2032sch	2030sst	1999st	1970s	1952ss	4.35, 4.28 (CH ₂) 1.64/10.0 (PMe ₃)
19b	2070m	2024sst	1996m	1986ss	1969ss	1946ss	4.60/M (CH) 1.99/9.6 (PMe) 1.78, 1.76 (CMe) 1.93/10.0 (PMe)
20b	2074m	2022sst	2008m	1990ss	1970ss	1955ss	6.32, 6.22 (CH) 1.99/9.2 (PMe) 1.96/10.0 (PMe)
21a	2050s	2010st	1998sst	1980m	1972m		4.17, 3.91 (CH) 1.62/10.0 (PMe ₃) 1.46/9.1 (PMe ₂) 1.80/M (PMe ₂)
22b	2042s	2000sst	1981m	1975m	1965Sch	1945ss	CH unter C ₆ H ₅ , 1.80/M (PMe ₂)
23a	2090m	2066sst	2035st	2025st	1975s	1965s	1.52/10.0 (PMe ₃)
23b	2085m	2051sst	2030st	2020st	1985s	1970s	1.78/10.0 (PMe ₂)
23c	2092m	2059sst	2032sst	2025sst	1990ss	1974s	1.99/9.2 (PMe)
23d	2092m	2060sst	2033sst	2028sst	1990s	1975s	-
24a	2090m	2045sst	2022m	1995m	1967s	1865s	1.59/10.6 (PMe ₃)
24b	2085m	2045sst	2020m	1999m	1970s	1865s	1.85/10.2 (PMe ₂)
24c	2090m	2050sst	2028m	1997Sch	1970s	1865ss	2.13/10.0 (PMe)
25b	2060m	2055m	2026sst	1988Sch	1978m	1955Sch	1.80/9.8, 1.70/9.0 (PMe ₂)
26d	2070st	2031sst	2022sst	2005m	1998st	1986s	-
	1974ss	1943s					
27d	2042st	2011sst	2002sst	1983st	1948Sch	1943s	-

Tab. 2. ³¹P-NMR-Daten (Benzol, ext. H₃PO₄) ausgewählter Verbindungen

δ	δ	δ
6b 12.3 br.	15c 10.1	23d 56.1 br.
9d 51.5 br.	16a 1.2, 1.7	24a 6.1
10b 20.0 br.	19b 8.7	24b 12.3
11c 35.0 br.	23a 12.2 br.	25b 8.0, 13.9 br.
13b 11.7	23b 23.3 br.	26d 52.1
14b 10.5	23c 39.5 br.	392.3 br. (μ ₃ -P)

Für die einzelnen Clustertypen lassen sich jeweils durch Quervergleiche Beziehungen zu bekannten Strukturen herstellen. So läßt sich über die bekannte Struktur von **9d** (s. u.) die Konstitution der Cluster **8–11** und **6** festlegen, in erster Linie durch die Ähnlichkeit der IR-Spektren, aber auch durch das gemeinsame Merkmal breiter ^{31}P -NMR-Signale. Die Gruppe der Cluster **12–15** setzt sich IR- und NMR-mäßig deutlich davon ab und läßt sich der Gruppe **18–20** zuordnen, bei mäßiger IR- und guter NMR-Verwandtschaft, wobei **19b** hier den Strukturbeweis lieferte. Auch die IR-Spektren der Cluster **23** sind grob mit denen von **8–11** verwandt, speziell wenn man berücksichtigt, daß die scheinbar fehlenden Brücken-CO-Banden in den Spektren ihrer KBr-Preßlinge auftauchen. Die ^{31}P -NMR-Spektren trennen wieder die Gruppen **23** auf der einen und **24** bzw. **26** auf der anderen Seite, wobei die Spektreninterpretation konsistent mit den Strukturbestimmungen an **23d** und **24b** (s. u.) ist.

In der Gruppe der disubstituierten Cluster hebt sich das symmetrische **7b** durch sein IR-Muster und durch sein einfaches NMR-Spektrum von allen anderen Vertretern ab. Diese (**16**, **17**, **21**, **22**, **25**, **27**) zeigen Verwandtschaft ihres IR-Musters, wenn auch nicht ihrer IR-Intensitäten. **16a**, **17b**, **21a**, **22b** und **25b** lassen ^1H -NMR-spektroskopisch verschiedene gebundene Phosphanliganden erkennen, in Übereinstimmung mit den ^{31}P -NMR-Spektren von **16a** und **25b**, von denen letzteres besonders typisch ein scharfes und ein breites Signal zeigt. Insgesamt kann für diese Klasse auch ohne beweisende Strukturanalyse die Konstitution mit einer Ru–P- und einer Co–P-Einheit als gesichert gelten.

In den ^1H - wie in den ^{31}P -NMR-Spektren ergeben sich typische Abfolgen der chemischen Verschiebungen. So liegen die ^1H -Methylresonanzen für den Liganden PMe_3 bei 1.4–1.6 ppm, für PMe_2Ph bei 1.7–1.9 ppm und für PMePh_2 bei 1.8–2.1 ppm, ein Trend, der sich in größerem Maße bei den ^{31}P -NMR-Daten wiederfindet. Wichtiger als analytisches Merkmal war, daß in vergleichbaren Verbindungen die P-Methyl-Resonanzen bei Co–P-Verknüpfung ausnahmslos bei höherem Feld liegen als bei Ru–P-Verknüpfung, vgl. etwa **6a/15a** oder **23a/24a**. Dies ist für die ^{31}P -Resonanzen gerade umgekehrt, aber wieder ohne Ausnahme vgl. etwa **10b/14b** oder **23b/24b**. Diese Beobachtung sollte zukünftige Zuordnungen erleichtern.

Für drei Aspekte ergaben sich Zusatzinformationen aus Signalaufspaltungen im ^1H -NMR-Spektrum. So werden die meisten der hier beschriebenen Cluster durch Koordination eines Phosphanliganden chiral. Mit PMe_2Ph als Ligand sollte das zu Diastereotopie und damit Signalverdoppelung für die Methylgruppen führen. Von den 14 hier erhaltenen PMe_2Ph -Komplexen zeigten jedoch nur drei (**6b**, **19b**, **20b**) eindeutig und zwei (**17b**, **22b**) unter Multipllettstrukturen verborgen dieses Phänomen. Weiterhin sind bei den Vinyliden-verbrückten Clustern **18–22** zwei Orientierungen durch Vertauschung der Vinyliden-Substituenten H und R möglich. Wie auch zuvor schon beobachtet¹⁴⁾, war dies hier durch 1:1-Aufspaltungen in den ^1H -NMR-Spektren von **18a**, **19b**, **20b** und **21a** festzustellen. Und schließlich sollte behinderte Rotation des Alkinliganden über dem Metall-

dreieck zu Signalaufspaltungen für diesen Liganden führen. Dieses Phänomen ließ sich für den Butinliganden tatsächlich in allen Varianten beobachten. Dieser liefert bei Raumtemperatur und 60 MHz in **6a**, **7b**, **15a** und **15b** nur ein scharfes ^1H -NMR-Signal, für **6b**, **6c**, **11c**, **15c** und **17b** ein stark verbreitertes Einzelsignal und für **6d** und **11d** ein verbreitertes Doppelsignal, während bei **17c** die Signalaufspaltung sich in einer Multipllettstruktur verbirgt. Eine analoge Aufspaltung tritt für das Alkin-H-Signal bei **13a** und **13b** auf. Für den Spezialfall von **6d**, bei dem das 60-MHz-NMR-Spektrum eines bei 40°C operierenden Geräts gerade die Signalform des Koaleszenzpunktes zeigt, während sich aus einem 250-MHz-NMR-Spektrum der Abstand der hier scharfen Signale entnehmen läßt, ließ sich so näherungsweise die freie Aktivierungsenthalpie für die Alkinrotation ermitteln¹⁶⁾. Mit $T_c = 313 \pm 20$ K, $\delta = 25$ Hz und $\nu = 60$ MHz errechnet sie sich zu 66 ± 5 kJ/mol, was etwa den Werten entspricht, die wir für unsubstituierte RuCo_2 -Alkin-Systeme ermittelt haben¹⁵⁾.

Strukturanalysen

Die prinzipielle Bedeutung der Heterometall-Reaktivität und die Absicherung der spektroskopischen Konstitutionszuordnungen verlangten mehrere Strukturanalysen der hier erhaltenen Komplexe. Sie wurden an den Verbindungen **9d**, **19b**, **23d** und **24b** durchgeführt. Alle Details dazu enthält der experimentelle Teil. Die Abb. 1–4 geben die Molekülstrukturen wieder, Tab. 3 nennt ausgewählte Atomabstände.

Bei allen vier Komplexen hat die Phosphansubstitution keine wesentlichen Veränderungen des Schweratom-Grundgerüsts und der Ligandenanordnungen hervorgerufen. Die Ru–Co- und Co–Co-Abstände liegen in der Nähe der für Heterometall-Cluster üblichen Werte von 265 und 250 pm¹⁾, und die Schwankung der Ru–Co-Abstände in **9d** ist durch die Art der Anbindung des Alkinliganden begründet¹⁵⁾. Die ungesättigten Brückenliganden in **9d** und **19b** sind wie bei den $(\mu_3\text{-X})\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ -Grundkörpern angebunden und orientiert¹⁵⁾. Die Metall-Schwefel-Abstände in **23d** und **24b**

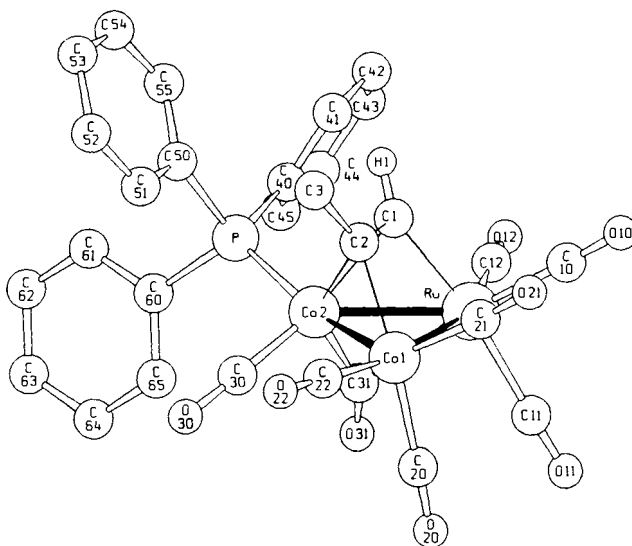


Abb. 1. Molekülstruktur von **9d**

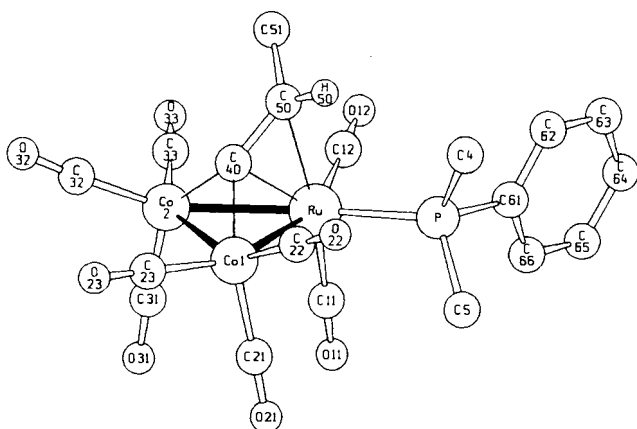


Abb. 2. Molekülstruktur von 19b

Tab. 3. Ausgewählte Bindungslängen (pm) der phosphan-substituierten Cluster

	9d	19b	23d	24b
Ru-Co1	270.3(2)	265.0(1)	266.3(1)	266.7(1)
Ru-Co2	258.2(3)	264.3(1)	263.4(2)	266.5(1)
Co1-Co2	249.0(2)	249.1(1)	250.6(2)	250.4(2)
Ru- μ_3 X	212(1)	213/236(1)	233.8(2)	236.4(2)
Co1- μ_3 X	200(1)	188(1)	217.1(3)	217.3(3)
Co2- μ_3 X	206/210(1)	187(1)	219.9(3)	220.2(3)
M-P	220.8(3)	232.5(2)	219.1(2)	232.0(3)
Ru-C (term)	196 \pm 5(1)	188 \pm 1(1)	192 \pm 1(1)	192 \pm 1(1)
Co-C (term)	183 \pm 5(1)	179 \pm 3(1)	179 \pm 2(1)	179 \pm 2(1)
Ru-C (br)	237(1)	-	242(1)	231(1)
Co-C (br)	186(1)	-	179(1)	186(1)
P-C	3*184(1)	2*181(1)	182.7 \pm 1.4(0.5)	2*184(1)
C-C (μ_3 X)	133(2)	139(1)	-	1*183(1)

Tab. 4. Kristallographische Details

	9d	19b	23d	24b
kristallisiert aus	Hexan/CH ₂ Cl ₂	Hexan	Hexan	Hexan
Kristall-Länge [mm]	0.60	0.70	0.25	0.72
-Breite [mm]	0.25	0.60	0.20	0.23
-Dicke [mm]	0.20	0.30	0.11	0.10
Farbe	dunkelrot	dunkelrot	rot	braun
Raumgruppe	P6h	P1	P2 ₁	P2 ₁ /c
Z	8	2	2	4
a [pm]	1059.1 (3)	930.6 (3)	857.7 (3)	711.7 (3)
b [pm]	1823.5 (5)	1444.5 (5)	1299.7 (4)	1087.0 (2)
c [pm]	3039.0 (5)	905.2 (2)	1300.3 (3)	2778.8 (6)
α [Grad]	90	96.53 (2)	90	90
β [Grad]	90	98.42 (2)	98.91 (2)	101.05 (3)
γ [Grad]	90	71.66 (3)	90	90
Zellvolumen [nm ³]	5.869	1.140	1.432	2.110
d _{ber.} [g/cm ³]	1.69	1.81	1.71	1.93
d _{gef.} [g/cm ³]	1.71	1.80	1.69	1.90
μ [cm ⁻¹]	16.2	22.3	17.3	23.3
Absorpt.-Korr.	nein	nein	nein	nein
2 θ - Bereich [Grad]	2 - 46	2 - 38	2 - 48	2 - 52
Lösungsmethode	Patterson	Direkt	Patterson	Direkt
Reflexe	3034	3034	3928	2786
Variable	342	296	316	257
R-Wert	0.056	0.046	0.037	0.041
Restelektronen	+ 0.6	+ 0.9	+ 0.6	+ 0.9
dichte [10 ⁻⁶ e/pm ³]	- 1.6	- 1.5	- 0.8	- 1.0

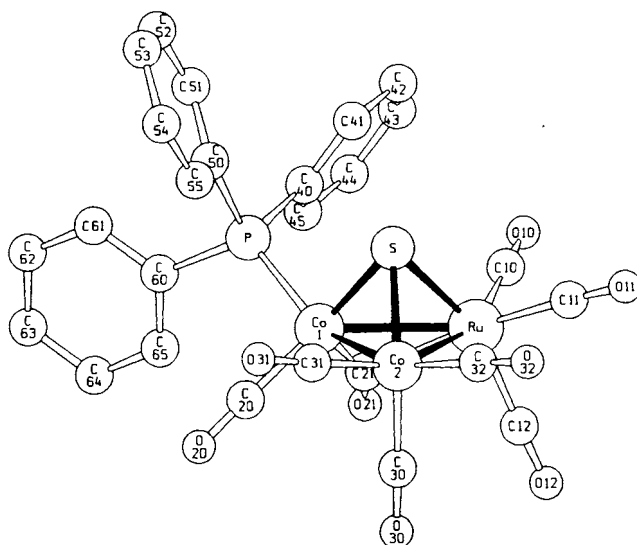


Abb. 3. Molekülstruktur von 23d

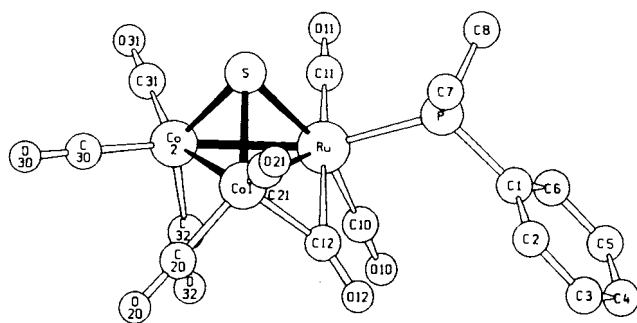


Abb. 4. Molekülstruktur von 24b

lassen sich auf die in SF₆Co₂(CO)₉ bzw. SCo₃(CO)₉ (ca. 215 pm)¹⁷ und die in SRu₃(CO)₁₀ bzw. SRuMo₂(CO)₇Cp₂ (ca. 235 pm)¹⁸ beziehen.

Bezüglich der Anordnung der externen Liganden an den drei Metallatomen gilt in allen Fällen grob, daß jeweils ML₃-Einheiten vorliegen, wobei zwei L äquatorial und ein L axial angeordnet sind, wie es auch die (μ_3 -X)M₃(CO)₉-Grundkörper vorgeben. Verzerrungen ergeben sich durch das Auftreten der CO-Brücken in 9d, 23d und 24b. In allen drei Fällen

sind die betroffenen CO-Liganden aber in erster Linie terminale Liganden des Cobalts, die nur in schwacher Wechselwirkung mit dem Ruthenium stehen (siehe Tab. 3), so daß die Grobausage des Vorliegens von drei ML₃-Einheiten aufrechterhalten werden kann. In der semiverbrückenden Natur dieser CO-Liganden mag der Grund liegen, warum die IR-Spektren nicht immer CO-Brückenbanden zeigen.

Der Phosphanligand ist in allen vier Fällen in äquatorialer Position. Dies entspricht der generellen Bevorzugung dieser

Position in Co_3 ¹⁹⁾ und Hetero-Trimetallclustern²⁰⁾. Eine bevorzugte Orientierung der drei R-Gruppen am Phosphor relativ zu den anderen Liganden ist nicht zu erkennen. Gleiches gilt bezüglich der Frage, ob eine Anbindung des Phosphors am Cobalt oder am Ruthenium geometrisch günstiger sei. Speziell der Vergleich von **23d** und **24b** zeigt hier, daß die Umgebung der Phosphanliganden sehr ähnlich ist: sie sind beide leicht aus der Ebene des Metalldreiecks in Richtung auf das Schwefelatom herausgerückt, sie stehen beide auf der Seite des verbrückenden CO-Liganden, und sie drücken beide die äquatoriale CO-Gruppe am benachbarten Metallatom deutlich zur Seite weg. Die Diskriminierung von Cobalt und Ruthenium als Substitutionsort ist damit aus den Strukturbestimmungen *nicht* abzuleiten.

Diskussion

Bei den einfachen Metallcarbonylen nimmt die Substitutionsbereitschaft in der Regel von unten nach oben im Periodensystem und von links nach rechts im Periodensystem zu, vgl. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}/\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_6/\text{Fe}(\text{CO})_5$. Es ist bis jetzt nicht klar, ob derartige Regelmäßigkeiten auch bei Heterometallkomplexen gelten. Denn hierbei kann ein Metallatom sein benachbartes elektronisch beeinflussen, und es können kinetische Faktoren über thermodynamischen dominieren. So wurde bei Zweikern-Metallcarbonylen der Kombination Fe–Mn bevorzugte Reaktion am Mn³⁾, bei der Kombination Ru–Co am Ru⁴⁾ und bei der Kombination Fe–Rh am Rh²¹⁾ gefunden. Bei Clustern sind mehrfache elektronische und sterische Beeinflussungen möglich, deren Ausmaß und Natur sich bisher nicht abschätzen lassen. Die vorliegende Arbeit ist dementsprechend ein Beitrag zur Ansammlung empirischen Materials zu dieser Thematik, wobei Wert darauf gelegt wurde, durch die Variation der beteiligten Spezies innerhalb gewisser Grenzen ein Standardproblem der Clusterchemie, nämlich Fehlschlüsse aus untypischen Einzelergebnissen, zu vermeiden.

In diesem Rahmen hat sich ein konsistentes Bild für μ_3 -verbrückte FeCo_2 - und RuCo_2 -Cluster ergeben. Es gilt, daß von den drei Metallen Fe, Ru und Co am Cobalt die höchste Substitutionslabilität herrscht und am Ruthenium die thermodynamisch günstigste Position für den Liganden ist. Dementsprechend treten in den FeCo_2 -Clustern nur Co-gebundene Monosubstitutionsprodukte auf, während in den RuCo_2 -Clustern der Ligand immer am Cobalt einzutreten scheint und dann je nach Situation zum Ruthenium weiterwandern kann. Die Substitutionstendenz der Metalle in den hier untersuchten Clustern steigt demnach eindeutig in der Reihenfolge $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ru}$.

Die $\text{FeCo}_2/\text{RuCo}_2/\text{PPh}_3$ -Konkurrenzexperimente mit **1** und **2d** haben zudem belegt, daß die kinetische und thermodynamische Produktkontrolle auch für dasselbe Metall in zwei verschiedenen Clustern wirksam werden können: das Cobaltatom in **1** bindet den Liganden als erstes, muß ihn dann aber an das Cobaltatom in **2d** abgeben, das ihn stabiler bindet. Gleichermäßen wird das Rutheniumatom durch einen Phosphanliganden abgesättigt, so daß der zweite am Cobalt gebunden wird: in keinem der hier untersuchten RuCo_2 -Cluster wurden zwei CO-Gruppen am gleichen Me-

tallatom (Ru) substituiert, im Gegensatz zu anderen Ru-Co-Systemen⁴⁾. Im Kontrast dazu und in Übereinstimmung mit der $\text{Fe} < \text{Co} < \text{Ru}$ -Abstufung werden im FeCo_2 -Cluster beide Phosphanliganden an die Cobaltatome gebunden. Der bevorzugte Reaktionsangriff am Cobalt in all diesen Clustern findet eine Parallele im bevorzugten Verlust des Cobalts bei Metallaustauschreaktionen²²⁾.

Die bei den RuCo_2 -Clustern gegebene Wanderungsneigung des Phosphanliganden vom Cobalt zum Ruthenium läßt sich weniger eindeutig systematisieren. Bei Betrachtung des μ_3 -Brückenliganden scheint sie in der Reihenfolge $\text{S} < \text{Alkin} < \text{PR}$ zuzunehmen. So waren für $\mu_3\text{-X} = \text{Schwefel}$ alle vier möglichen Produkte mit Co–P-Verknüpfung isolierbar, während sich bei den Alkin-verbrückten Clustern ein heterogenes Bild bezüglich der Co–P- bzw. Ru–P-Produkte ergibt und für $\mu_3\text{-X} = \text{Phosphiniden}$ das einzige sauber isolierte Monosubstitutionsprodukt eine Ru–P-Verknüpfung hat. Hierzu muß jedoch einschränkend gesagt werden, daß die Schwefel-verbrückten Cluster auch bei den mildesten Bedingungen Substitution eingehen und die Phosphiniden-verbrückten Cluster möglicherweise nach einem anderen Mechanismus reagieren⁷⁾. Eindeutiger ist die Abfolge der $\text{Co} \rightarrow \text{Ru}$ -Wanderungstendenz für die vier verschiedenen Phosphanliganden. Sie nimmt in der Reihenfolge $\text{PPh}_3 < \text{PMePh}_2 < \text{PMe}_2\text{Ph} < \text{PMe}_3$ zu. So waren die Co–P-verknüpften PMe_3 -Derivate am schwierigsten zu erhalten, während umgekehrt bis auf eine Ausnahme die Übertragung des PPh_3 -Liganden auf das Ruthenium nicht gelang. Hierin liegt der Grund, warum die vier für den Strukturvergleich ausgesuchten Cluster nicht alle den gleichen Phosphanliganden tragen. Denn die Umwandlung von **23b** in **24b** hat z. B. bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von etwa 20 Stunden, was die Gewinnung von gut kristallisiertem **23b** zu sehr beeinträchtigt.

Die bereits erwähnte Behinderung der Rotation des Alkinliganden über dem Metalldreieck, die bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen ist²³⁾, läßt sich ebenfalls in Abhängigkeit von den Metallatomen und den vorhandenen Liganden betrachten. Aus der Signalform in den NMR-Spektren der Butin-verbrückten Cluster läßt sich qualitativ entnehmen, daß die Rotation vom FeCo_2 -Cluster zum RuCo_2 -Cluster mal schneller (vgl. **6b/15b**) und mal langsamer wird (vgl. **7b/17b**), mithin kein ausgeprägter Effekt feststellbar ist. Dies ist im Kontrast zu den $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9$ - und $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ -Grundkörpern, wo die Alkin-Rotation im FeCo_2 -Fall viel schneller ist^{15,24)}. Bezüglich der Abhängigkeit von den Phosphanliganden ergibt sich aber eine erwartete Abfolge: mit zunehmender Größe und Zahl der Phosphanliganden wird die Alkin-Rotation immer langsamer, vgl. **15b/15c**, **6a/6b/6c/6d** oder **15b/17b**.

Insgesamt führt der Vergleich der hier aus den fünf Typen von Ausgangsclustern erhaltenen 38 Substitutionsprodukte zu einem recht konsistenten Bild. Die Abfolge der Substitutionslabilitäten und der bevorzugte Substitutionsort ließen sich für die drei Metalle Eisen, Ruthenium und Cobalt festlegen. Nichtsdestoweniger ist dies nur der Anfang zur Ermittlung einer Hierarchie der Reaktivitäten von Metallen in Heterometall-Clustern.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für Massenspektren, Herrn W. Deck für Hochfeld-NMR-Spektren und Herrn Dr. D. Mani für einige Analysen.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeitstechniken, Meßgeräte und Computerprogramme waren wie beschrieben²⁵⁾. Die Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Phosphanliganden wurden immer als 0.1 M Lösungen in Hexan eingesetzt. Als Hexan wird die von 50–70°C siedende Petrolether-Fraktion bezeichnet. Zu den verschiedenen Umsetzungen wird jeweils eine allgemeine Vorschrift gegeben. Alle Details dazu finden sich in Tab. 6. Tab. 5 gibt die Charakterisierung der erhaltenen Komplexe, Tab. 7 ihre Benennung.

Umsetzungen der alkinverbrückten Cluster 1 und 2: Zu der Ausgangsverbindung in 50 ml Hexan wurde bei –78°C die äquimolare

Menge Phosphanligand getropft. Dann ließ man auf Raumtemp. erwärmen. Nach der angegebenen Reaktionszeit wurde filtriert, i. Vak. zur Trockne eingengt, im Eluens aufgenommen und über eine 2 × 35-cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Die neuen Verbindungen wurden aus Hexan umkristallisiert.

Umwandlung 10b → 14b: 22 mg (0.030 mmol) **10b** in 10 ml Hexan wandelten sich in 3 h quantitativ um, wobei laut IR- und DC-Kontrolle nur **14b** entstand, das nach Einengen i. Vak. kristallin zurückblieb.

Umwandlung 11c → 15c: 45 mg (0.064 mmol) **11c** in 20 ml Hexan wurden 24 h auf 60°C erhitzt. Nach Filtrieren und Einengen i. Vak. verblieben 13 mg (29%) **15c**, das laut IR- und DC-Kontrolle rein war.

Konkurrenzexperimente

a) 150 mg (0.32 mmol) **1** und 168 mg (0.32 mmol) **2d** in 40 ml Hexan wurden mit 42 mg (0.16 mmol) PPh₃ in 1.6 ml Hexan versetzt. Sofort nach der Zugabe zeigte DC-Kontrolle die Bildung von

Tab. 5. Charakterisierung der neuen Komplexe

Komplex	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse			Komplex	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
			C	H	E				C	H	E
6a	105	C ₁₅ H ₁₅ Co ₂ FeO ₈ P (528.0)	Ber. 34.12 Gef. 33.85	2.86 2.86	Fe 10.58 Fe 10.35	17b	88	C ₂₇ H ₂₈ Co ₂ O ₇ P ₂ Ru (745.4)	Ber. 43.50 Gef. 43.78	3.75 3.92	Co 15.81 Co 16.14
6b	93	C ₂₀ H ₁₇ Co ₂ FeO ₈ P (590.0)	Ber. 40.71 Gef. 41.17	2.90 2.89	Fe 9.47 Fe 9.12	17c	211	C ₃₇ H ₃₂ Co ₂ O ₇ P ₂ Ru (869.5)	Ber. 51.11 Gef. 51.10	3.71 3.55	Co 13.56 Co 13.37
6c	119	C ₂₅ H ₁₉ Co ₂ FeO ₈ P (652.1)	Ber. 46.05 Gef. 46.28	2.93 2.92	Fe 8.56 Fe 8.77	18a	123	C ₁₃ H ₁₁ Co ₂ O ₈ PRu (545.1)	Ber. 28.64 Gef. 28.47	2.03 2.00	Co 21.62 Co 21.40
6d	214 (Zers.)	C ₃₀ H ₂₁ Co ₂ FeO ₈ P (714.2)	Ber. 50.45 Gef. 50.26	2.96 2.93	Fe 7.82 Fe 8.03	19b	126	C ₁₉ H ₁₅ Co ₂ O ₈ PRu (621.2)	Ber. 36.73 Gef. 36.73	2.43 2.19	Co 18.97 Co 18.81
7b	170	C ₂₇ H ₂₈ Co ₂ FeO ₇ P ₂ (700.2)	Ber. 46.31 Gef. 46.10	4.03 3.94	Fe 7.98 Fe 8.20	20b	137	C ₂₄ H ₁₇ Co ₂ O ₈ PRu (683.3)	Ber. 42.19 Gef. 42.57	2.51 2.34	Co 17.25 Co 16.94
8d	113	C ₂₈ H ₁₇ Co ₂ O ₈ PRu (731.4)	Ber. 45.98 Gef. 45.91	2.34 2.39	Co 16.12 Co 15.96	21a	139 (Zers.)	C ₁₅ H ₂₀ Co ₂ O ₇ P ₂ Ru (593.2)	Ber. 30.37 Gef. 30.46	3.40 3.30	Co 19.87 Co 19.47
9d	104 (Zers.)	C ₂₉ H ₁₉ Co ₂ O ₈ PRu (745.4)	Ber. 46.73 Gef. 46.83	2.57 2.57	Co 15.81 Co 15.71	22b	152 (Zers.)	C ₃₁ H ₂₈ Co ₂ O ₇ P ₂ Ru (793.4)	Ber. 46.93 Gef. 46.50	3.56 3.10	Co 14.86 Co 14.58
10b	95 (Zers.)	C ₂₄ H ₁₇ Co ₂ O ₈ PRu (683.3)	Ber. 42.19 Gef. 42.27	2.51 2.52	Co 17.25 Co 17.38	23a	47	C ₁₁ H ₉ Co ₂ O ₈ PRuS (551.2)	Ber. 23.97 Gef. 23.84	1.64 1.54	Co 21.38 Co 20.78
10d	138	C ₃₄ H ₂₁ Co ₂ O ₈ PRu (807.5)	Ber. 50.58 Gef. 50.78	2.62 2.67	Co 14.60 Co 14.38	23b	45	C ₁₆ H ₁₁ Co ₂ O ₈ PRuS (613.2)	Ber. 31.33 Gef. 31.04	1.81 1.55	Co 19.22 Co 18.95
11c	107	C ₂₅ H ₁₉ Co ₂ O ₈ PRu (697.3)	Ber. 43.06 Gef. 43.20	2.75 2.82	Co 16.90 Co 16.59	23c	69	C ₂₁ H ₁₃ Co ₂ O ₈ PRuS (675.3)	Ber. 37.35 Gef. 37.71	1.94 2.03	Co 17.45 Co 17.09
11d	138	C ₃₀ H ₂₁ Co ₂ O ₈ PRu (759.4)	Ber. 47.44 Gef. 47.64	2.78 2.91	Co 15.52 Co 15.29	23d	114	C ₂₆ H ₁₅ Co ₂ O ₈ PRuS (737.4)	Ber. 42.35 Gef. 42.51	2.05 2.05	Co 15.99 Co 16.35
12a	97	C ₁₃ H ₁₁ Co ₂ O ₈ PRu (545.1)	Ber. 28.64 Gef. 28.54	2.03 2.08	Co 21.62 Co 21.28	24a	73	C ₁₁ H ₉ Co ₂ O ₈ PRuS (551.2)	Ber. 23.97 Gef. 24.17	1.64 1.54	Co 21.38 Co 20.92
12b	88	C ₁₈ H ₁₃ Co ₂ O ₈ PRu (607.2)	Ber. 35.61 Gef. 36.15	2.16 2.56	Co 19.41 Co 18.84	24b	82	C ₁₆ H ₁₁ Co ₂ O ₈ PRuS (613.2)	Ber. 31.33 Gef. 31.46	1.81 1.63	Co 19.22 Co 18.80
13a	112	C ₁₄ H ₁₃ Co ₂ O ₈ PRu (559.2)	Ber. 30.07 Gef. 30.27	2.34 2.38	Co 21.08 Co 20.72	24c	86	C ₂₁ H ₁₃ Co ₂ O ₈ PRuS (675.3)	Ber. 37.35 Gef. 37.34	1.94 1.87	Co 17.45 Co 17.73
13b	95	C ₁₉ H ₁₅ Co ₂ O ₈ PRu (621.2)	Ber. 36.73 Gef. 36.20	2.43 2.85	Co 18.97 Co 18.63	25b	97	C ₂₃ H ₂₂ Co ₂ O ₇ P ₂ RuS (723.4)	Ber. 38.19 Gef. 38.26	3.06 3.16	Co 16.29 Co 16.48
14b	98	C ₂₄ H ₁₇ Co ₂ O ₈ PRu (683.3)	Ber. 42.19 Gef. 41.93	2.51 2.51	Co 17.25 Co 17.41	26d	153 (Zers.)	C ₃₂ H ₂₀ Co ₂ O ₈ P ₂ Ru (813.4)	Ber. 47.25 Gef. 47.21	2.48 2.27	Co 14.49 Co 14.70
15a	86	C ₁₅ H ₁₅ Co ₂ O ₈ PRu (573.2)	Ber. 31.43 Gef. 31.49	2.63 2.69	Co 20.56 Co 20.30	27d	125 (Zers.)	C ₄₉ H ₃₅ Co ₂ O ₇ P ₃ Ru (1047.1)	Ber. 56.18 Gef. 55.86	3.37 3.45	Co 11.25 Co 10.97
15b	62	C ₂₀ H ₁₇ Co ₂ O ₈ PRu (635.3)	Ber. 37.81 Gef. 37.93	2.70 2.73	Co 18.55 Co 18.60						
15c	91	C ₂₅ H ₁₉ Co ₂ O ₈ PRu (697.3)	Ber. 43.06 Gef. 43.23	2.75 2.70	Co 16.90 Co 16.65						
16a	146 (Zers.)	C ₁₅ H ₂₀ Co ₂ O ₇ P ₂ Ru (593.2)	Ber. 30.37 Gef. 30.36	3.40 3.28	Co 19.87 Co 19.53						

Tab. 6. Details zur Darstellung von 6-27

Ausgangsverb.	mg	mmol	Reagens ^{a)}	mg	Reakt. zeit(h)	Chromatographie Frakt. (Farbe, Eluens)	Produkt	
							mg	%
1	215	0.45	a	34	0.45	24	1 (braun, Hexan)	
							2 (rotbraun, Hexan/Benzol 4:1)	
1	130	0.27	b	37	0.27	24	1 23 18	
							2 (braungrün, Hexan/Benzol 4:1)	
							3 (grün, Hexan/Benzol 1:1)	
1	240	0.50	c	100	0.50	24	1 30 19	
							2 (rot, Hexan/Benzol 4:1)	
1	200	0.42	d	109	0.42	24	1 15 8	
							2 (braungrün, Hexan/Benzol 3:1)	
2a	319	0.64	a	49	0.64	3	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
2a	272	0.55	d	147	0.56	4	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
2b	453	0.89	d	236	0.90	8	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
2c	216	0.33	b	55	0.40	1	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
2c	392	0.68	d	184	0.70	8	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
2d	220	0.42	c	83	0.42	24	1 (rot, Hexan)	
							2 (rot, Hexan/Benzol 3:1)	
							3 (rot, Hexan/Benzol 1:1)	
2d	200	0.38	d	100	0.38	24	1 (rot, Hexan)	
							2 (rot, Hexan/Benzol 3:1)	
							3 (rot, Hexan/Benzol 1:1)	
2a	408	0.82	b	116	0.84	4	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
2b	328	0.64	a	49	0.64	6	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
2b	497	0.97	b	133	0.96	12	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
2d	175	0.33	a	23	0.33	24	1 (rot, Hexan)	
							2 (rot, Hexan/Benzol 3:1)	
							3 (rot, Hexan/Benzol 1:1)	
2d	290	0.55	b	76	0.55	24	1 (rot, Hexan)	
							2 (rot, Hexan/Benzol 3:1)	
							3 (rot, Hexan/Benzol 1:1)	
12a	96	0.18	a	15	0.20	3	1 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
12a	116	0.21				5	7 (dunkelrot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							8 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							9 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
13b	183	0.29				5	5 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							6 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							7 (dunkelrot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
14b	84	0.12				5	5 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							6 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							7 (dunkelrot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
3a	122	0.25	a	20	0.27	1	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (braun, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
3b	90	0.18	b	28	0.20	5	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
3c	84	0.16	b	21	0.15	48	1 (orange, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (braun, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
18a	53	0.10	a	8	0.10	2	1 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (braun, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
20b	47	0.07	b	11	0.08	2	1 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							2 (braun, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
							3 (rot, Hexan/CH ₂ Cl ₂ 10:1)	
4	315	0.63	a	38	0.50	2	23a 180 65	
							23b 127 48	
							23c 112 69	
4	265	0.53	b	58	0.42	3	23d 142 70	
							23e 27 84	
							23f 41 87	
4	100	0.40	c	48	0.24	1	23g 35 87	
							23h 4 6 3	
							23i 6 3 3	
4	138	0.27	d	70	0.27	24	23j 4 6 3	
							23k 113 44	
							23l 27 9	
23a	32	0.06				4	23m 5 60 25	
							23n 27 9	
							23o 50 15	
23b	47	0.08				4	23p 10 2	
							23q 10 2	
							23r 10 2	
23c	40	0.06				4	23s 10 2	
							23t 10 2	
							23u 10 2	
4	210	0.42	b	57	0.42	5	1 (braun, Hexan/Benzol 10:1)	
							2 (braun, Hexan/Benzol 5:1)	
							3 (braun, Hexan/Benzol 1:1)	
5	240	0.41	d	105	0.40	24	1 (braun, Hexan)	
							2 (rot, Hexan/Benzol 6:1)	
							3 (rot, Hexan/Benzol 3:1)	

a) a = PMe₃, b = PMe₂Ph, c = PMePh₂, d = PPh₃. — b) 11c und 15c wurden durch mechanische Auslese getrennt.

6d an. Nach 24 h wurde über eine 2 × 20-cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Die erste Fraktion (rotbraun, Hexan) enthielt 265 mg eines Gemisches aus 1 und 2d, die zweite Fraktion (rot, Hexan/Benzol 10:1) hinterließ 43 mg (35%) 11d.

b) 26 mg (0.050 mmol) 2d und 36 mg (0.050 mmol) 6d in 20 ml Hexan wurden 2 d bei Raumtemp. gerührt. Chromatographie über eine 2 × 20-cm-Kieselgel-Säule ergab in der ersten Fraktion (braunrot, Hexan) 20 mg eines Gemisches, das laut NMR-Spektrum aus 7 mg (30%) 2d und 13 mg (50%) 1 bestand. Die zweite Fraktion (rot, Hexan/Benzol 7:1) hinterließ 16 mg (49%) 11d.

Tab. 7. Benennung der neuen Komplexe

6 Octacarbonyl-(μ ₃ -2-butin)-(L)-dicobaltisen (Co–Co, 2Fe–Co)		
7 Heptacarbonyl-(μ ₃ -2-butin)-bis(L)-dicobaltisen (Co–Co, 2Fe–Co)		
8–15, 18–10, 23, 24, 26		
Octacarbonyl-(μ ₃ -X)-(L)-dicobaltruthenium (Co–Co, 2Ru–Co)		
16, 17, 21, 22, 25, 27		
Heptacarbonyl-(μ ₃ -X)-bis(L)-dicobaltruthenium (Co–Co, 2Ru–Co)		
μ ₃ -Brückenliganden X		
8, 12, 16 Acetylen	9, 13 Propin	
10, 14 Phenylacetylen	11, 15, 17 2-Butin	
18, 21 Ethenyliden	19 Propenyliden	
20, 22 Phenylethenyliden	23, 24, 25 Sulfido	
26, 27 Phenylphosphiniden		
Phosphanliganden L		
a Trimethylphosphan	b Dimethylphenylphosphan	
c Methylphenylphosphan	d Triphenylphosphan	

Tab. 8. Atomparameter für 9d

ATOM	x	y	z	U _{eq}
Ru	0.2458(1)	-0.0703(1)	0.1393(0)	0.0368(5)
Co1	0.1226(2)	0.0513(1)	0.1119(1)	0.0386(9)
Co2	0.3492(1)	0.0576(1)	0.1334(1)	0.0304(8)
P	0.5564(3)	0.0694(2)	0.1291(1)	0.033(2)
C1	0.335(1)	-0.0202(7)	0.0845(4)	0.037(7)
H1	0.400(9)	-0.030(7)	0.063(3)	0.07(5)
C2	0.270(1)	0.0379(8)	0.0713(4)	0.045(8)
C3	0.284(1)	0.0807(9)	0.0281(4)	0.07(1)
H2	0.216(1)	0.1250(9)	0.0278(4)	0.0900(0)
H3	0.266(1)	0.0448(9)	0.0005(4)	0.0900(0)
H4	0.378(1)	0.1029(9)	0.0258(4)	0.0900(0)
C10	0.159(1)	-0.1400(8)	0.1019(5)	0.051(9)
O10	0.112(1)	-0.1806(6)	0.0804(3)	0.075(8)
C11	0.146(1)	-0.0995(7)	0.1937(5)	0.051(9)
O11	0.092(1)	-0.1166(7)	0.2223(4)	0.079(8)
C12	0.378(1)	-0.1370(7)	0.1539(5)	0.057(9)
O12	0.453(1)	-0.1764(6)	0.1638(5)	0.098(9)
C20	0.047(1)	0.0523(8)	0.1678(5)	0.058(9)
O20	0.006(1)	0.0524(7)	0.2011(3)	0.081(8)
C21	0.025(1)	-0.0053(8)	0.0762(5)	0.055(9)
O21	-0.030(1)	-0.0373(7)	0.0523(4)	0.089(8)
C22	0.075(1)	-0.1427(8)	0.0922(5)	0.061(9)
O22	0.043(1)	0.1976(7)	0.0803(5)	0.11(1)
C30	0.317(1)	0.1491(7)	0.1465(4)	0.044(7)
O30	0.297(1)	0.2099(5)	0.1551(3)	0.070(7)
C31	0.336(1)	0.0155(7)	0.1889(4)	0.047(8)
O31	0.343(1)	0.0148(6)	0.2253(3)	0.078(7)
C40	0.6495(8)	-0.0155(5)	0.1336(2)	0.037(7)
C41	0.6549(8)	-0.0647(5)	0.0985(2)	0.056(9)
C42	0.7242(8)	-0.1295(5)	0.1024(2)	0.07(1)
C43	0.7880(8)	-0.1450(5)	0.1415(2)	0.07(1)
C44	0.7825(8)	-0.0959(5)	0.1766(2)	0.07(1)
C45	0.7133(8)	-0.0311(5)	0.1727(2)	0.052(9)
H41	0.6055(8)	-0.0526(5)	0.0683(2)	0.0900(0)
H42	0.7284(8)	-0.1675(5)	0.0753(2)	0.0900(0)
H43	0.8416(8)	-0.1952(5)	0.1446(2)	0.0900(0)
H44	0.8319(8)	-0.1079(5)	0.2069(2)	0.0900(0)
H45	0.7091(8)	0.0069(5)	0.1999(2)	0.0900(0)
C50	0.6075(7)	0.1131(5)	0.0775(3)	0.034(7)
C51	0.5393(7)	0.1743(5)	0.0635(3)	0.059(9)
C52	0.5779(7)	0.2129(5)	0.0262(3)	0.08(1)
C53	0.6847(7)	0.1905(5)	0.0030(3)	0.07(1)
C54	0.7529(7)	0.1293(5)	0.0170(3)	0.07(1)
C55	0.7143(7)	0.0907(5)	0.0543(3)	0.056(9)
H51	0.4566(7)	0.1917(5)	0.0814(3)	0.0900(0)
H52	0.5251(7)	0.2603(5)	0.0153(3)	0.0900(0)
H53	0.7147(7)	0.2204(5)	-0.0259(3)	0.0900(0)
H54	0.8356(7)	0.1119(5)	-0.0010(3)	0.0900(0)
H55	0.7671(7)	0.0433(5)	0.0651(3)	0.0900(0)
C60	0.6303(7)	0.1292(5)	0.1702(2)	0.036(7)
C61	0.7520(7)	0.1553(5)	0.1623(2)	0.048(8)
C62	0.8117(7)	0.1998(5)	0.1933(2)	0.07(1)
C63	0.7496(7)	0.2183(5)	0.2322(2)	0.06(1)
C64	0.6279(7)	0.1922(5)	0.2402(2)	0.07(1)
C65	0.5682(7)	0.1477(5)	0.2092(2)	0.057(9)
H61	0.8001(7)	0.1410(5)	0.1322(2)	0.0900(0)
H62	0.9059(7)	0.2200(5)	0.1872(2)	0.0900(0)
H63	0.7958(7)	0.2528(5)	0.2562(2)	0.0900(0)
H64	0.5798(7)	0.2065(5)	0.2703(2)	0.0900(0)
H65	0.4740(7)	0.1275(5)	0.2153(2)	0.0900(0)

Alkin-Vinyliden-Umwandlungen: Die Lösung des Alkin-verbrückten Ausgangsclusters in 20 ml Toluol wurde 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Einengen i. Vak. zur Trockne wurde mit Hexan/CH₂Cl₂ (10:1) über eine 2 × 40-cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Die

Tab. 9. Atomparameter für **19b**

ATOM	X	Y	Z	Ueq
Ru	0.4850(1)	0.7393(1)	0.2420(1)	0.0381(5)
Co1	0.3394(1)	0.8679(1)	0.4448(1)	0.0514(7)
Co2	0.2448(1)	0.8910(1)	0.1754(1)	0.0471(7)
P	0.6956(2)	0.6437(1)	0.3860(2)	0.046(1)
C40	0.4293(9)	0.8934(5)	0.2872(9)	0.054(5)
C50	0.5790(8)	0.8748(5)	0.2581(9)	0.048(5)
H50	0.671(7)	0.863(4)	0.334(7)	0.04(2)
C51	0.626(1)	0.8981(7)	0.119(1)	0.067(7)
H511	0.544(1)	0.9036(7)	0.040(1)	0.06(2)
H512	0.714(1)	0.8472(7)	0.091(1)	0.07(3)
H513	0.649(1)	0.9590(7)	0.138(1)	0.09(3)
C62	0.9467(7)	0.5334(4)	0.2396(7)	0.070(6)
C63	1.0316(7)	0.4505(4)	0.1607(7)	0.096(9)
C64	0.9779(7)	0.3698(4)	0.1256(7)	0.11(1)
C65	0.8391(7)	0.3720(4)	0.1695(7)	0.11(1)
C66	0.7542(7)	0.4550(4)	0.2484(7)	0.091(9)
H62	0.8079(7)	0.5357(4)	0.2835(7)	0.056(5)
H63	0.9837(7)	0.5890(4)	0.2637(7)	0.16(5)
H64	1.1271(7)	0.4489(4)	0.1305(7)	0.12(4)
H65	1.0364(7)	0.3127(4)	0.0713(7)	0.18(6)
H66	0.8021(7)	0.3165(4)	0.1453(7)	0.24(7)
C4	0.6587(7)	0.4566(4)	0.2786(7)	0.05(2)
H41	0.8394(9)	0.6989(6)	0.474(1)	0.060(6)
H42	0.9260(9)	0.6539(6)	0.526(1)	0.06(2)
H43	0.7903(9)	0.7501(6)	0.544(1)	0.06(2)
H44	0.8724(9)	0.7268(6)	0.399(1)	0.08(3)
C5	0.648(1)	0.5950(8)	0.542(1)	0.072(7)
H51	0.586(1)	0.5581(8)	0.487(1)	0.11(4)
H52	0.600(1)	0.6305(8)	0.627(1)	0.17(4)
H53	0.746(1)	0.5514(8)	0.576(1)	0.08(3)
C11	0.3831(9)	0.6438(6)	0.2323(9)	0.058(6)
O11	0.3204(8)	0.5876(5)	0.2236(8)	0.093(6)
C12	0.567(1)	0.6899(6)	0.0627(9)	0.064(6)
O12	0.6172(9)	0.6618(5)	-0.0467(7)	0.108(6)
C21	0.256(1)	0.7792(8)	0.490(1)	0.076(8)
O21	0.203(1)	0.7249(6)	0.5203(9)	0.114(8)
C22	0.489(1)	0.8638(6)	0.590(1)	0.064(6)
O22	0.5822(8)	0.8636(5)	0.6862(7)	0.090(5)
C23	0.205(1)	0.9818(8)	0.502(1)	0.073(7)
O23	0.1228(8)	1.0526(5)	0.5401(9)	0.111(6)
C31	0.0988(9)	0.8345(6)	0.1812(8)	0.057(5)
O31	0.0094(7)	0.7969(5)	0.1864(7)	0.081(5)
C32	0.147(1)	1.0218(7)	0.173(1)	0.087(7)
O32	0.0916(9)	1.1018(5)	0.167(1)	0.125(7)
C33	0.282(1)	0.8618(6)	-0.013(1)	0.062(6)
O33	0.2994(8)	0.8453(5)	-0.1360(7)	0.089(6)

Tab. 10. Atomparameter für **23d**

ATOM	X	Y	Z	Ueq
Ru	0.1760(1)	0.0000(0)	0.2846(1)	0.0401(3)
Co1	0.1513(1)	0.1828(1)	0.1910(1)	0.0372(6)
Co2	-0.0782(1)	0.0611(1)	0.1587(1)	0.0450(6)
P	0.2470(3)	0.3226(2)	0.2714(2)	0.036(1)
S	0.0085(3)	0.1374(2)	0.3076(2)	0.043(1)
C10	0.350(1)	0.0054(8)	0.3968(7)	0.055(5)
C11	0.061(1)	-0.0980(8)	0.3533(8)	0.053(5)
C12	0.270(1)	-0.1036(8)	0.2073(8)	0.058(6)
C20	0.120(1)	0.2284(7)	0.0613(7)	0.056(6)
C21	0.330(1)	0.1116(7)	0.1907(7)	0.049(5)
C30	0.001(1)	0.0059(9)	0.0512(7)	0.062(5)
C31	-0.213(1)	0.1587(8)	0.0950(8)	0.058(6)
C32	-0.215(1)	-0.0370(8)	0.1887(9)	0.074(7)
O10	0.4523(9)	0.0088(7)	0.4625(6)	0.085(4)
O11	-0.0056(9)	-0.1587(6)	0.3913(7)	0.081(5)
O12	0.323(1)	-0.1654(6)	0.1638(7)	0.090(6)
O20	0.100(1)	0.2558(7)	-0.0224(6)	0.091(5)
O21	0.4530(8)	0.0971(5)	0.1712(6)	0.068(4)
O30	0.054(1)	-0.0273(6)	-0.0157(6)	0.098(6)
O31	-0.2928(9)	0.2213(6)	0.0575(6)	0.083(5)
O32	-0.301(1)	-0.0974(7)	0.2055(9)	0.115(7)
C41	0.3425(6)	0.2707(5)	0.4808(4)	0.049(5)
C42	0.4522(6)	0.2415(5)	0.5665(4)	0.059(6)
C43	0.6116(6)	0.2337(5)	0.5572(4)	0.058(6)
C44	0.6613(6)	0.2550(5)	0.4623(4)	0.058(6)
C45	0.5516(6)	0.2842(5)	0.3766(4)	0.049(5)
C40	0.3922(6)	0.2921(5)	0.3859(4)	0.039(4)
H41	0.2191(6)	0.2769(5)	0.4880(4)	0.0900(0)
H42	0.4137(6)	0.2250(5)	0.6400(4)	0.0900(0)
H43	0.6966(6)	0.2111(5)	0.6235(4)	0.0900(0)
H44	0.7848(6)	0.2489(5)	0.4551(4)	0.0900(0)
H45	0.5901(6)	0.3007(5)	0.3031(4)	0.0900(0)
C51	0.5055(5)	0.4738(4)	0.4028(4)	0.049(5)
C52	0.0405(5)	0.5414(4)	0.4340(4)	0.058(6)
C53	-0.1144(5)	0.5424(4)	0.3818(4)	0.071(7)
C55	-0.0493(5)	0.4080(4)	0.2672(4)	0.050(5)
C50	0.1055(5)	0.4070(4)	0.3194(4)	0.038(4)
H51	0.2704(5)	0.4730(4)	0.4432(4)	0.0900(0)
H52	0.0753(5)	0.5931(4)	0.4985(4)	0.0900(0)
H53	-0.1995(5)	0.5948(4)	0.4059(4)	0.0900(0)
H54	-0.2792(5)	0.4764(4)	0.2580(4)	0.0900(0)
H55	-0.0841(5)	0.3563(4)	0.2027(4)	0.0900(0)
C61	0.3577(7)	0.5155(4)	0.2142(4)	0.058(5)
C62	0.4424(7)	0.5804(4)	0.1575(4)	0.066(6)
C63	0.5216(7)	0.5397(4)	0.0808(4)	0.060(6)
C64	0.5162(7)	0.4342(4)	0.0608(4)	0.062(6)
C55	0.4315(7)	0.3694(4)	0.1175(4)	0.050(5)
C50	0.3523(7)	0.4101(4)	0.1941(4)	0.039(4)
H51	0.2964(7)	0.5470(4)	0.2735(4)	0.0900(0)
H62	0.4466(7)	0.6620(4)	0.1730(4)	0.0900(0)
H63	0.5872(7)	0.5899(4)	0.0369(4)	0.0900(0)
H64	0.5776(7)	0.4027(4)	0.0014(4)	0.0900(0)
H65	0.4273(7)	0.2877(4)	0.1020(4)	0.0900(0)

Tab. 11. Atomparameter für **24b**

ATOM	X	Y	Z	Ueq
Ru	0.2140(1)	0.4265(1)	0.1147(0)	0.0324(3)
Co1	0.1810(2)	0.3713(1)	0.2062(0)	0.0388(5)
Co2	0.2191(2)	0.1978(1)	0.1495(0)	0.0398(5)
P	0.3263(3)	0.6270(2)	0.1161(1)	0.038(1)
S	0.4401(3)	0.3350(2)	0.1780(1)	0.043(1)
C10	-0.013(1)	0.4612(8)	0.0666(3)	0.041(4)
C11	0.358(1)	0.3769(9)	0.0668(3)	0.048(5)
C12	0.024(1)	0.4857(9)	0.1689(3)	0.046(5)
C20	0.000(1)	0.2897(9)	0.2283(3)	0.047(5)
C21	0.274(1)	0.4533(9)	0.2609(3)	0.048(5)
C30	0.221(1)	0.0840(9)	0.1964(3)	0.048(5)
C31	0.335(1)	0.1087(9)	0.1086(4)	0.056(5)
C32	-0.028(1)	0.2055(9)	0.1174(4)	0.056(5)
O10	-0.1441(9)	0.4804(7)	0.0389(2)	0.061(4)
O11	0.444(1)	0.3467(8)	0.0387(2)	0.072(5)
O12	-0.1011(9)	0.5528(7)	0.1672(2)	0.061(4)
O20	-0.111(1)	0.2561(7)	0.2437(3)	0.069(5)
O21	0.330(1)	0.4991(8)	0.2970(3)	0.074(5)
O30	0.220(1)	0.0091(7)	0.2251(3)	0.077(5)
O31	0.410(1)	0.0512(8)	0.0837(3)	0.085(5)
O32	-0.180(1)	0.2040(8)	0.0983(3)	0.082(5)
C1	0.145(1)	0.7415(7)	0.0924(3)	0.041(4)
C2	0.041(1)	0.8053(9)	0.1226(4)	0.052(5)
H2	0.01(2)	0.77(1)	0.160(4)	0.0900(0)
C3	-0.103(2)	0.886(1)	0.1025(5)	0.068(7)
H3	-0.19(2)	0.93(1)	0.126(4)	0.0900(0)
C4	-0.141(2)	0.908(1)	0.0540(5)	0.070(7)
H4	-0.23(2)	0.98(1)	0.044(4)	0.0900(0)
C5	-0.044(2)	0.845(1)	0.0243(4)	0.076(7)
H5	-0.06(2)	0.87(1)	0.002(5)	0.0900(0)
C6	0.101(2)	0.763(1)	0.0418(4)	0.062(6)
H6	0.15(2)	0.72(1)	0.012(4)	0.0900(0)
C7	0.439(2)	0.682(1)	0.1772(3)	0.057(5)
C7	0.348(2)	0.669(1)	0.2037(3)	0.0900(0)
H8	0.477(2)	0.778(1)	0.1758(3)	0.0900(0)
H9	0.567(2)	0.627(1)	0.1877(3)	0.0900(0)
C8	0.514(1)	0.652(1)	0.0801(4)	0.063(6)
H10	0.469(1)	0.618(1)	0.0432(4)	0.0900(0)
H11	0.633(1)	0.598(1)	0.0988(4)	0.0900(0)
H12	0.559(1)	0.747(1)	0.0788(4)	0.0900(0)

erste Fraktion (orange) enthielt jeweils geringe Mengen einer unbekanntem Verbindung, die zweite Fraktion (gelb) geringe Mengen Ru₃(CO)₁₂, die dritte (orange) geringe Mengen des jeweiligen unsubstituierten Vinyliden-Komplexes (μ₃-C=CHR)RuCo₂(CO)₉, die vierte (braun) geringe Mengen eines Gemisches aus Co₄(CO)₁₂ und HRuCo₃(CO)₁₂, die fünfte (rot) den erwarteten alkinverbrückten Cluster. Ausgehend von **12a** und **14b** traten noch eine sechste (braun, unbekannt) und eine siebente Fraktion (dunkelrot) auf, die disubstituiertes Produkt enthielt. Weitere Details siehe Tab. 6.

Umsetzungen der vinylidenverbrückten Cluster 3: Die Cluster **3a**, **b** und **c** wurden in jeweils 15 ml Hexan, ihre Folgeprodukte **18a** und **20b** in jeweils 10 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Nach Zugabe des Phosphanliganden wurde die angegebene Zeit bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und mit Hexan/CH₂Cl₂ (10:1) über eine 2 × 40-cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Neue Komplexe wurden aus Hexan umkristallisiert.

Umsetzungen von 4: Der Ausgangscluster in 20 ml Pentan wurde bei 0°C langsam mit 0.1 M Lösung des Phosphanliganden versetzt. Nach Rühren bei 0°C für die angegebene Zeit wurde filtriert und auf -78°C gekühlt, wobei die Produkte **23** ausfielen.

Isomerisierung der Cluster 23: Die Lösung des jeweiligen Clusters **23** in 15 ml Hexan wurde 4 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtrieren und Kühlen auf -78°C fiel der jeweilige Cluster **24** aus.

Darstellung von 25b (Details siehe Tab. 6): Die Lösung von **4** in 40 ml Pentan wurde mit der äquimolaren Menge PMe₂Ph versetzt und 5 h auf 30°C erwärmt. Nach Filtrieren und Einengen i. Vak. zur Trockne wurde über eine 2 × 40-cm-Kieselgel-Säule chromatographiert.

Darstellung von 26d und 27d (Details siehe Tab. 6): Eine Lösung von **5** in 50 ml Hexan wurde mit der äquimolaren Menge PPh₃ versetzt und 24 h gerührt. Die anschließende Chromatographie mit Hexan/Benzol lieferte die Ausgangsverbindung in der ersten und die identifizierten Produkte in der dritten und vierten Fraktion. Die

zweite Fraktion (rot) enthielt geringe Mengen einer unbekanntem Substanz.

*Strukturanalysen*²⁶⁾: Alle kristallographischen Details sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Tab. 8–11 geben die Atomparameter für

die vier Strukturen. Bei den Verfeinerungen wurden die H-Atome mit fixem C–H-Abstand und gemeinsamen Temperaturfaktoren mit einbezogen sowie die C₆H₅- und CH₃-Gruppen als starre Körper behandelt. Alle Atome außer Wasserstoff wurden anisotrop verfeinert. Zu den Berechnungen dienten Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$.

CAS-Registry-Nummern

1: 105693-41-2 / **2a:** 98419-61-5 / **2b:** 105693-55-8 / **2c:** 105693-56-9 / **2d:** 98419-59-1 / **3a:** 88031-63-4 / **3b:** 98419-58-0 / **3c:** 88031-65-6 / **4:** 86272-87-9 / **5:** 91357-68-5 / **6a:** 113648-42-3 / **6b:** 113648-43-4 / **6c:** 113648-45-6 / **6d:** 113648-46-7 / **7b:** 113648-44-5 / **8a:** 113648-47-8 / **8d:** 113648-49-0 / **9d:** 113648-50-3 / **10b:** 113648-51-4 / **10d:** 113648-53-6 / **11c:** 113648-54-7 / **11d:** 113648-57-0 / **12a:** 113648-48-9 / **12b:** 113648-58-1 / **13a:** 113648-59-2 / **13b:** 113648-60-5 / **14b:** 113648-52-5 / **15a:** 113648-61-6 / **15b:** 113648-62-7 / **15c:** 113648-55-8 / **16a:** 113648-64-9 / **17b:** 113648-63-8 / **17c:** 113648-56-9 / **18a:** 113648-65-0 / **19b:** 113648-67-2 / **20b:** 113648-68-3 / **21a:** 113648-66-1 / **22b:** 113648-69-4 / **23a:** 113648-70-7 / **23b:** 113648-71-8 / **23c:** 113648-72-9 / **23d:** 113648-73-0 / **24a:** 113648-74-1 / **24b:** 113648-75-2 / **24c:** 113648-76-3 / **25b:** 113648-77-4 / **26d:** 113648-78-5 / **27d:** 113648-79-6 / PMe₃: 594-09-2 / PMe₂Ph: 672-66-2 / PMePh₂: 1486-28-8 / PPh₃: 603-35-0

¹⁾ W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 207.

²⁾ H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 169.

³⁾ H. J. Langenbach, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **112** (1979) 3773, und darin zitierte Arbeiten.

⁴⁾ S. Guesmi, N. J. Taylor, P. H. Dixneuf, A. J. Carty, *Organometallics* **5** (1986) 1964, und darin zitierte Arbeiten.

⁵⁾ P. Johnston, G. J. Hutchings, L. Denner, J. C. A. Boeyens, N. J. Coville, *Organometallics* **6** (1987) 1292, und darin zitierte Arbeiten.

⁶⁾ R. Rossetti, G. Gervasio, P. L. Stanghellini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 222.

⁷⁾ R. P. Planalp, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **6** (1987) 492.

⁸⁾ R. Shojaie, J. Atwood, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2199.

⁹⁾ E. Roland, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1039.

¹⁰⁾ T. Albiez, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **99** (1987) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 572.

¹¹⁾ Hier und im folgenden wird die Formelschreibweise der Cluster vereinfachend so gewählt, d. h. die delokalisierte und fluktuierende Natur der Moleküle so berücksichtigt, daß auf eine Zuordnung der Elektronen des μ_3 -Vierelektronenliganden zu den einzelnen Metallatomen und auf eine Lokalisierung der z. T. vorhandenen CO-Brücken verzichtet wird.

¹²⁾ B. T. Huie, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3059.

¹³⁾ C. G. Cooke, M. J. Mays, *J. Organomet. Chem.* **74** (1974) 449.

¹⁴⁾ T. Albiez, W. Bernhardt, C. v. Schnering, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 141.

¹⁵⁾ E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2858.

¹⁶⁾ H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 229, G. Thieme, Stuttgart 1983.

¹⁷⁾ D. L. Stevenson, C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6027.

¹⁸⁾ R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *Organometallics*, im Druck.

¹⁹⁾ M. D. Brice, B. R. Penfold, W. T. Robinson, S. R. Taylor, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 362; H. Beurich, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2542.

²⁰⁾ F. Richter, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3243.

²¹⁾ R. G. Ball, F. Edelmann, G. Y. Kiehl, J. Taktas, R. Drews, *Organometallics* **5** (1986) 829.

²²⁾ H. Vahrenkamp, *Comments on Inorg. Chem.* **4** (1985) 253.

²³⁾ Vgl. J. F. Halet, J. Y. Saillard, R. Lissilour, M. J. McGlinchey, G. Jaouen, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 218.

²⁴⁾ S. Aime, L. Milone, D. Osella, A. Tripicchio, A. M. Manotti Lanfredi, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 501.

²⁵⁾ W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.

²⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52798, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.