

Neue μ_3 -Alkyldin-Heterometallcluster mit $\text{Ru}(\text{CO})_3$ - und $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Baugruppen

Hans-Thomas Schacht und Heinrich Vahrenkamp

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

Eingegangen am 31. Mai 1989

Key Words: Clusters, alkyldyne-bridged / Metal exchange

Ausgehend von den Grundkörpern $(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_3(\text{CO})_9$ wurden über ihre bekannten Metallaustauschprodukte $(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_2\text{MCp}(\text{CO})_8$ mit $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ (**1a–c**, **2a–c**) neue Cluster der Typen $(\mu_3\text{-RC})\text{RuCoMCp}(\text{CO})_8\text{H}$ (**3a–c**, **4a–c**) und $(\mu_3\text{-RC})\text{OsCoMCp}(\text{CO})_8\text{H}$ (**5a**, **6a**) gewonnen. Hierzu wurde neben $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ erstmals das Metallaustausch-Reagens $\text{Na}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ eingesetzt. Als Nebenprodukt der Metallaustauschreaktionen wurden die Cluster $(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})\text{Co}_2\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_8$ mit $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ (**7**, **8**) isoliert und für $\text{M} = \text{Mo}$ (**7**) kristallstrukturanalytisch abgesichert. Phosphansubstitutionen an den Clustern $(\mu_3\text{-MeC})\text{M}^1\text{CoM}^2\text{Cp}(\text{CO})_8\text{H}$ ($\text{M}^1 = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{M}^2 = \text{Mo}, \text{W}$) ergaben wider Erwarten eine völlige Substitutionsinertheit am Cobalt, und thermische CO-Substitution war nur für $\text{M}^1 = \text{Ru}$ zu erzielen (\rightarrow **9a–d**, **10a–d**).

Der μ_3 -Alkyldin-Ligand als hoch funktionalisierte organische Spezies ist in Form vieler Organometall-Clusterverbindungen verfügbar. Nach der Synthese und Reaktivitätsuntersuchung der Stammverbindung $(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_3(\text{CO})_9$ durch Seyferth¹⁾ wurden von Stone²⁾ und von uns³⁾ die meisten der möglichen Variationen im Metallatomgerüst verwirklicht. Als Weiterentwicklung des Gebiets bietet sich neben dem Studium der Reaktivität der $\mu_3\text{-RC}$ -Gruppe die Einführung funktioneller Liganden an den Metallatomen an. Mit deren Hilfe sollten sich weitere Substrate in den Cluster einbringen lassen, die dann eventuell mit dem $\mu_3\text{-RC}$ -Liganden zu verknüpfen sind, oder für deren metallorganische Reaktivität der $\mu_3\text{-RC}$ -Ligand dem Cluster eine ausreichende Inertheit verleihen kann.

Die von uns zur Synthese der Heterometall-Cluster angewendete Methode des Metallaustauschs erlaubt mit vertretbarem Aufwand die Einführung von Hydridliganden in μ_3 -verbrückte Cluster. Mit Hilfe des erstmals von Geoffroy⁴⁾ benutzten Metallaustausch-Reagens $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ konnte der $\text{HFe}(\text{CO})_3$ -Baustein anstelle des $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Bausteins in Cluster mit $\mu_3\text{-RGe}$ -⁵⁾ und $\mu_3\text{-RC}$ -Verbrückung⁶⁾ eingebracht werden. Auch das unbequemere zugängliche $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ließ sich auf diese Weise zur Einführung von $\text{HRu}(\text{CO})_3$ -Bausteinen nutzen³⁾, was über die Reaktivität des Rutheniums von wesentlichem Nutzen (diastereoselektive Hydrometallierung⁷⁾, Katalyse⁸⁾) war. Es erschien deshalb lohnend, zur besseren Ausnutzung der damit gegebenen Möglichkeiten weitere Heterometallcluster mit $\text{HRu}(\text{CO})_3$ -Bausteinen zu

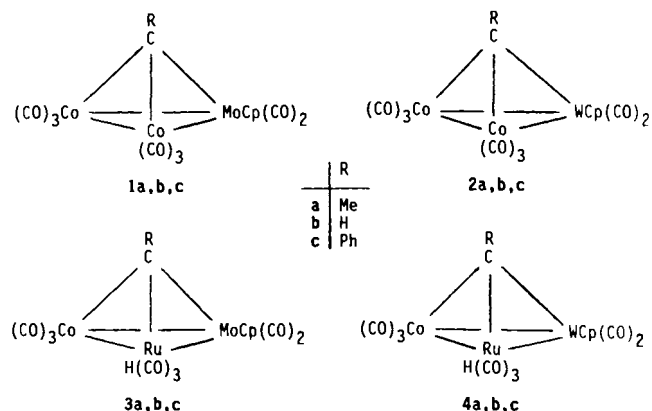
New μ_3 -Alkyldyne Heterometal Clusters with $\text{Ru}(\text{CO})_3$ and $\text{Os}(\text{CO})_3$ Building Blocks

Starting from the parent compounds $(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_3(\text{CO})_9$ via the known metal exchange products $(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_2\text{MCp}(\text{CO})_8$ (**1a–c**, **2a–c**) with $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ new clusters of the types $(\mu_3\text{-RC})\text{RuCoMCp}(\text{CO})_8\text{H}$ (**3a–c**, **4a–c**) and $(\mu_3\text{-RC})\text{OsCoMCp}(\text{CO})_8\text{H}$ (**5a**, **6a**) were obtained. They were formed with the metal exchange reagents $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ and $\text{Na}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ of which the latter was used for the first time. The metal exchange reactions yielded as by-products the clusters $(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-MeC}\equiv\text{CMe})\text{Co}_2\text{M}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_8$ with $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ (**7**, **8**) of which the Mo containing compound **7** was characterized by a crystal structure analysis. Phosphane substitutions on the clusters $(\mu_3\text{-MeC})\text{M}^1\text{CoM}^2\text{Cp}(\text{CO})_8\text{H}$ ($\text{M}^1 = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{M}^2 = \text{Mo}, \text{W}$) unexpectedly demonstrated that cobalt is completely substitution-inert in these compounds. Thermal CO substitution was possible only for $\text{M}^1 = \text{Ru}$ (\rightarrow **9a–d**, **10a–d**).

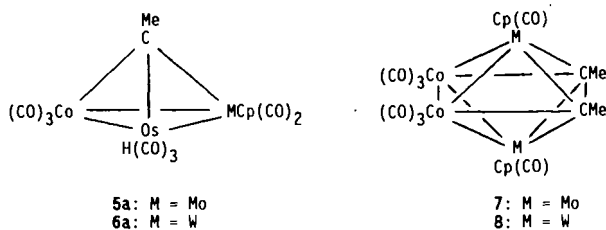
gewinnen. Zur Abrundung des Systems und zum Vergleich der Reaktivitäten sollte dann auch der Einbau von $\text{HOs}(\text{CO})_3$ -Bausteinen durchgeführt werden, wobei das dazu nötige $\text{Na}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ bisher nicht als Metallaustausch-Reagens eingesetzt worden war.

Synthesen, Nebenreaktionen

Von den alkyldinverbrückten Clustern mit $\text{HRu}(\text{CO})_3$ -Einheit waren, ausgehend von **1a** und **2a**, schon die Verbindungen **3a** und **4a** zugänglich gewesen³⁾. (Hier und im folgenden wird der vermutlich verbrückende Hydridligand formal dem Ruthenium bzw. Osmium zugeordnet.) Bei diesen Synthesen hatte sich schon gezeigt, was jetzt wiederum beobachtet wurde, daß ausgehend vom Grundkörper $(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_3(\text{CO})_9$ der Ru-Einbau zu $(\mu_3\text{-RC})\text{RuCo}_2(\text{CO})_8\text{H}$ nur in Spuren verläuft. Dies ist der wesentliche Grund dafür, daß alle hier vorgestellten Cluster mit $\text{HRu}(\text{CO})_3$ - und $\text{HOs}(\text{CO})_3$ -Einheiten drei verschiedene Metalle enthalten. In analoger Weise wie **3a** und **4a** wurden nun die Cluster **3b**, **3c**, **4b** und **4c** gewonnen. Hierzu wurden **1b**, **c** bzw. **2b**, **c** mit $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ bei -70°C umgesetzt und anschließend durch Ansäuern mit H_3PO_4 oder HBF_4 die Hydridometall-Produktcluster erzeugt. Die Isolierung von **3b**, **c** und **4b**, **c** in guten Ausbeuten belegt, daß das aggressive Reagens $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ die apikalen Substituenten H und Ph, die gegenüber dem Methylsubstituenten empfindlicher sind, nicht angreift.



Das Metallaustausch-Reagens $\text{Na}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ ⁹⁾, das ebenso wie $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ¹⁰⁾ durch Reduktion des Metallcarbonyls $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ mit Natrium in flüssigem Ammoniak dargestellt wird, ist als noch aggressiver bekannt. Für den Metallaustausch an **1a** und **2a** ließ es sich aber gut nutzen und lieferte in hohen Ausbeuten die neuen osmiumhaltigen Cluster **5a** und **6a**. Wie für das schwerere Element Osmium zu erwarten, sind **5a** und **6a** thermisch beständiger und weniger reaktiv als ihre Ru-Homologen **3a** und **4a**.



Wie bei anderen Metallaustauschreaktionen zuvor, so konnten wir auch hier beim Einsatz von $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ und $\text{Na}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ beobachten, daß intermediär auftretende Organometall-Bruchstücke sich zu unerwarteten Clustern zusammenfinden. In der Regel wurden bei der chromatographischen Aufarbeitung spätere Fraktionen mit unidentifizierten Clusterverbindungen aufgefangen. Für den Fall der Umsetzungen von **1a** und **2a** gehörten die in der dritten Fraktion erhaltenen Produkte nach Aussage ihrer Spektren dem gleichen Clustertyp an, der auch schon früher³⁾ von uns beobachtet worden war. **1a** lieferte so mit beiden Metallaustausch-Reagenzien das Produkt **7** und **2a** analog das Produkt **8**. Parallel von uns durchgeführte Untersuchungen in der Cluster-Alkin-Chemie¹¹⁾ machten wahrscheinlich, daß es sich bei **7** und **8** um alkinverbrückte Tetrametallcluster vom Schmetterlingstyp handelt, was dann durch Strukturbestimmung (s. u.) bestätigt wurde. Zu ihrer Bildung muß man annehmen, daß als Nebenreaktion des Metallaustauschs aus **1a** und **2a** eine $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit verlorengeht und dann das verbleibende $(\mu\text{-RC})\text{CoMo}$ -Bruchstück dimerisiert, wobei aus zwei Alkyldinliganden ein Alkinligand wird.

Charakterisierung der neuen Cluster

Die IR- und ¹H-NMR-Daten der neuen Cluster **3–6** (Tab. 1) sind in Übereinstimmung mit den angenommenen

Konstitutionen und zeigen Verwandtschaft zu den Spektren der von uns synthetisierten Analogverbindungen^{3,5–7)}. In den ¹H-NMR-Spektren der wolframhaltigen Spezies **4b**, **4c** und **6a** wird eine Kopplung zwischen dem Wolframatom und dem Hydridliganden beobachtet. Ihre nahezu konstante und von der Art der anderen Metallatome unabhängige Größe läßt darauf schließen, daß der Hydridligand in einer Brückenposition sitzt, an der das Wolframatom beteiligt ist. Der Konstitutionsbeweis durch Strukturanalyse ergab sich für **3a**, **4a** und **6a** über die Produkte ihrer Olefin-Insertionen^{12,13)}. Von **4b** und **6a** wurden EI-Massenspektren erhalten, die das Molekül-Ion und das komplette CO-Abspaltungsmuster zeigen.

Tab. 1. IR- (C_6H_{12} , cm^{-1}) und ¹H-NMR-Daten (C_6D_6 , int. TMS, ppm) der neuen Cluster

	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{R})$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{H})^{\text{a)}$
3b	2078st 2066m 2042st 2030sst 2018sst	11.33 S	4.39 S	-14.97 S
	1994st 1978m 1970m 1961m 1945s			
3c	2090m 2086m 2049st 2038sst 1998st	7.38 S	4.33 S	-14.74 S
	1986m 1979sst 1969m 1951m 1902s			
4b	2081m 2061s 2032st 2020sst 2012s	10.89 S	4.47 S	-16.34 (24.0)
	1983m 1973m 1966m 1953ss			
4c	2077m 2036m 2029st 2018m 1998m	7.36 M	4.29 S	-15.83 (24.2)
	1981st 1972m 1964m 1949s			
5a	2080m 2041m 2024st 2010st 1985sst	4.06 S	4.41 S	-14.90 S
	1973st 1940m 1915m			
6a	2085m 2036m 2026st 2017st 1970sst	4.14 S	4.41 S	-16.30 (23.9)
	1940m			
7	2081m 2042sst 2036st 1996m 1986st	2.15 S	4.64 S	-
	1973m 1946 1046m 1857s 1831m			
8	2079m 2062m 2030sst 2010st 1995m	3.40 S	4.36 S	-
	1979m 1972m 1856s 1824s			

^{a)} In Klammern $J(\text{W,H})$ in Hz.

Für den Cluster **7** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt, deren Details im experimentellen Teil wiedergegeben sind. Abb. 1 gibt eine vereinfachte Darstellung der Molekülstruktur, Tab. 2 nennt die wesentlichen Abstände und Winkel. Die Moleküle von **7** liegen auf einer kristallographischen Spiegelebene, die die Mo-Atome enthält und die Co–Co- bzw. Alkin–C–C-Bindungen in der Mitte schneidet.

Der Cluster **7** gehört zu der nicht mehr kleinen Gruppe von Tetrametall- μ -Alkin-Clustern mit der Anordnung der Metallatome in einem Schmetterlingsgerüst und einer Wechselwirkung des Alkins mit allen vier Metallatomen. Der älteste Vertreter dieses Strukturtyps, dessen *closo*- M_4C_2 -Skelett den Wade-Regeln für ein Oktaeder genügt, ist der Komplex $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{Et}_2)^{14)}$. Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel¹⁵⁾ diskutiert den Strukturtyp im Zusammenhang.

Die Metall-Metall- und Metall-C(Alkin)-Abstände in **7** (Tab. 2) bewegen sich im üblichen Rahmen¹⁵⁾. Ein direkter

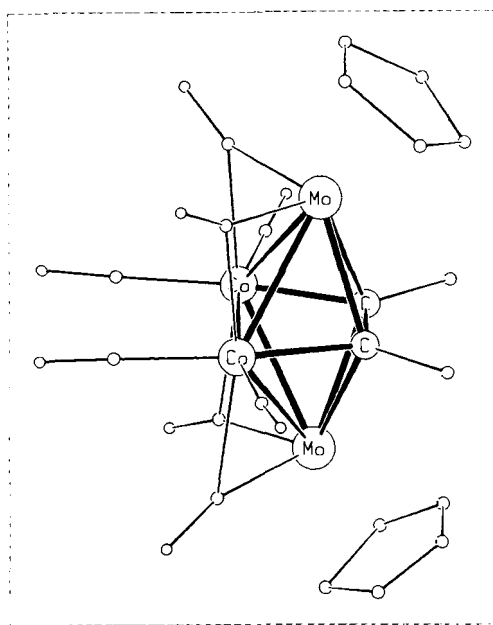


Abb. 1. Schematische Darstellung der Molekülstruktur von 7. Kleine Kreise: C- und O-Atome

Tab. 2. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel für 7

Abstand [pm]		Winkel [Grad]	
Mo-Co	269.9(1) / 268.2(1)	Co-Mo-Co	56.5(1) / 56.8(1)
Co-Co	255.4(5)	Co-MoC (Alkin)	45.4(1) / 45.7(1)
Mo-C (Alkin)	229.0(6) / 229.4(6)	C-Mo-C (Alkin)	37.4(3) / 37.3(1)
Co-C (Alkin)	196.4(6)	Mo-Co-C (Alkin)	56.2(2) / 56.7(2)
C-C (Alkin)	147(1)	Mo-C(Alkin)-Co	78.4(2) / 77.7(2)
C (Alkin)-CH ₃	153(1)		

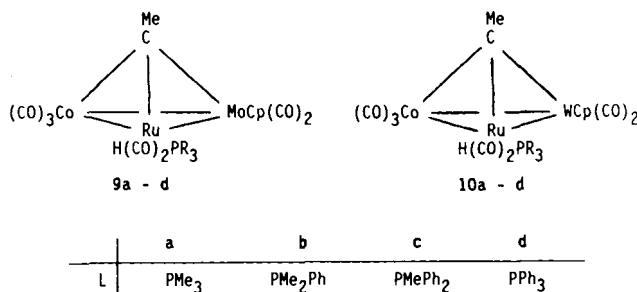
Vergleich ergibt sich mit $\text{Co}_4(\text{CO})_{10}(\text{C}_2\text{Et}_2)^{14)}$ mit dem gleichen Co-Co- und Co-C-Abstand wie in 7. Am nächsten verwandt mit 7 ist der Cluster $\text{Ir}_2\text{W}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_8(\text{C}_2\text{Ph}_2)$, dem aufgrund spektroskopischer Daten die Position der W-Atome in den „Flügelspitzen“ der Schmetterlingsstruktur zugewiesen wurde¹⁶⁾. Der Alkin-C-C-Abstand in 7 liegt mit 147 pm an der oberen Grenze der für solche (μ_3 - η^2)-Alkin-komplexe beobachteten C-C-Abstände¹⁵⁾ und kommt damit dem Wert der C-C-Einfachbindung sehr nahe. Das $\text{Co}_2\text{Mo}_2\text{C}_2$ -Oktaeder ist aufgrund seiner stark schwankenden Kantenlängen sehr verzerrt. Es läßt erkennen, daß der Alkinligand in die Furche des Co_2Mo_2 -Bicyclobutangerüsts eingebettet ist. Die spiegelbildliche Gestalt des Moleküls von 7 unterstützt die These, daß dieser Cluster durch Dimerisation von CoMoC -Molekülfragmenten entstanden ist.

Phosphansubstitutionen

Die Phosphansubstitutionen der Cluster (μ_3 -RC) $\text{Co}_3(\text{CO})_9$ sind gut untersucht^{17,18)}. Sie boten eine Basis zur einfachsten Form des Studiums der Heterometall-Reaktivität in solchen Verbindungen. Denn in den Clustern 3–6 sind jeweils drei verschiedene Metallatome vorhanden, die prinzipiell den Angriff von Phosphanliganden erlauben. Während dies für

die elektronenreichen $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}$ - und $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}$ -Einheiten jedoch unwahrscheinlich ist, sind $\text{Co}(\text{CO})_3$ - und $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Einheiten gegenüber Donorliganden vergleichbar reaktiv^{19–21)}. Bei Untersuchungen Ru- und Co-haltiger Heterometallcluster mit μ_3 -S-, μ_3 -Alkin- und μ_3 -Vinyliden-Brückenliganden hatten wir gefunden, daß Substitution am Cobalt kinetisch bevorzugt und Substitution am Ruthenium thermodynamisch günstiger ist¹⁹⁾. Um weiteres Material zur Hierarchie der Metalle bezüglich der Substitutionsbereitschaft in Clustern zusammenzutragen, wurden deshalb jetzt die Cluster 3a, 4a und im Vergleich dazu exemplarisch deren Homologe (μ_3 -MeC)FeCoWCp(CO)₈ und 6a mit Phosphanliganden umgesetzt.

Das Ergebnis war überraschend: Es reagierten nur die Ru-haltigen Cluster, und es ließ sich nur eine PR_3 -Gruppe einführen. Mit den vier Organophosphanen PMe_3 , PMe_2Ph , PMePh_2 und PPh_3 bildeten sich so bei oder unterhalb Raumtemperatur aus 3a und 4a die Produkte 9a–d und 10a–d.



Die einfachste Erklärung für diese Beobachtungen liegt darin, daß in Komplexen wie 3–6 nur am Ruthenium ausreichende Substitutionslabilität besteht. Daß in ähnlichen Komplexen auch am Cobalt Phosphansubstitution möglich ist, wurde von uns schon festgestellt²²⁾. Für 3a und 4a scheint dies nicht der Fall zu sein, denn bei weiterem Erhitzen der Komplexe 9 oder 10 in Gegenwart der Organophosphane trat nur Zersetzung ein. Daß in 9 und 10 der PR_3 -Ligand am Ruthenium gebunden ist, geht aus den scharfen ³¹P-NMR-Signalen von 9d und 10d in charakteristischer Lage (26.2 bzw. 22.8 ppm bezüglich ext. H_3PO_4 in C_6D_6) hervor. Bei Co-Substitution müßten die ³¹P-NMR-Signale durch das Quadrupolmoment des Cobalts verbreitert sein und bei etwas niedrigerem Feld liegen¹⁹⁾.

Zur gleichen Interpretation (nur Substitution am Ruthenium) führten die PR_3 -Umsetzungen der zu 4a homologen Eisen- bzw. Osmiumcluster (μ_3 -MeC)FeCoWCp(CO)₈H bzw. 6a. Beide reagierten unterhalb ihrer Zersetzungstemperaturen nicht. Eine Substitution an dem eisenhaltigen Cluster konnte durch Variation der Bedingungen bis jetzt nicht erzielt werden, während sich für 3a, 4a (Ru-Substitution) und für 6a (Os-Substitution) ein indirekter Weg fand (siehe nachstehende Arbeiten^{12,13)}): Die Insertion aktivierter Olefine in die Ru-H- bzw. Os-H-Funktion geht mit dem Ersatz eines Ru-CO- bzw. Os-CO-Liganden durch das Sauerstoffatom einer Ketogruppe einher. In dem so labilisierten Cluster läßt sich das Olefin durch PPh_3 ersetzen. Neben der Bestätigung der angenommenen Ru-P-Verknüpfung in 9

und **10** ist damit auch ausgehend von **6a** die Os–P-Verknüpfung gelungen¹³. Warum aber im Gegensatz zur Erwartung keinerlei Substitution am Cobalt eintritt, wird durch alle diese Beobachtungen nicht geklärt.

Tab. 3. IR- (C_6H_{12} , cm^{-1}) und 1H -NMR-Daten (C_6D_6 , int. TMS, ppm, Hz) der Phosphansubstitutionsprodukte

	$\nu(CO)$	$\delta/J(C-Me)$	$\delta(Cp)$	$\delta/J(H)$	$\delta/J(P-R)$	
9a	2045st 1953st 2021sst 1938m 2005sst 1896m 1980sst 1842s	3.98/D	3.5	4.73 -14.07/D	8.4 1.10/D	9.0 (PMe)
9b	2049st 1951st 2019sst 1942st 2007sst 1893m 1981sst 1841s	3.97/D	3.3	4.71 -13.72/D	7.9 1.47/D	8.2 (PMe) 7.19 M (PPh)
9c	2043st 1952m 2021sst 1941m 2009sst 1895m 1971sst 1842s	3.94/D	3.6	4.70 -13.43/D	8.1 1.88/D	7.0 (PMe) 7.37 M (PPh)
9d	2042st 1950m 2015sst 1938m 2003sst 1885m 1972st 1840s	3.93/D	3.5	4.70 -13.11/D	8.2 7.38 M	(PPh)
10a	2044st 1979st 2018sst 1947m 2008sst 1938m 1993s 1894m	4.13/D	3.6	4.57 -15.30/D	7.6 1.09 M	(PMe) J_{HW} : 20.5
10b	2045st 1976sst 2018sst 1945st 2006sst 1934m 1989s 1892m	4.13/D	3.7	4.59 -15.06/D	7.0 1.50/D	8.1 (PMe) 7.20 M (PPh) J_{HW} : 22.9
10c	2051m 1980sst 2023sst 1952st 2021sst 1937m 1991s 1895m	4.12/D	4.4	4.58 -14.72/D	7.5 1.92/D	7.3 (PPh) 7.33 M (PPh) J_{HW} : 23.5
10d	2049st 1978sst 2024sst 1956st 2009sst 1939m 1993s 1896m	4.07/D	4.3	4.56 -14.32/D	7.0 7.36 M	(PPh) J_{HW} : 24.3

Die angenommene Konstitution der Komplexe **9** und **10** ist mit ihren Spektren in Übereinstimmung, vgl. Tab. 3. Die IR-Spektren sind alle sehr ähnlich, die 1H -NMR-Spektren zeigen das Hydridsignal bei hohem Feld als Dublett infolge P-H-Kopplung, und bei den Komplexen **10** trägt das Hydridsignal wie bei **4** und **6** die Satelliten durch W-H-Kopplung. Eindeutige Aussagen bezüglich einer Ru–P- oder Co–P-Verknüpfung lassen sich aber aus diesen Spektren nicht herauslesen. Stellvertretend für die Verbindungsgruppe wurde vom Cluster **10b** ein EI-Massenspektrum aufgenommen, das das Molekül-Ion und das komplette CO-Abspaltungsmuster zeigt.

Das wesentliche Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist die Gewinnung der Hydridmetallcluster **3–6**. Ihre brauchbaren Ausbeuten und die Variierbarkeit ihrer Metallatome haben die Ausnutzung der Hydridreaktivität gegenüber olefinischen Substraten und der damit verbundenen stereochemischen Aspekte möglich gemacht, die in den beiden folgenden Arbeiten^{12,13} beschrieben wird.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn *W. Deck* für Hochfeld-NMR-Messungen und Herrn *H. Bantel* für die Massenspektren.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeitstechniken, Meßgeräte und Computerprogramme waren wie beschrieben²³. Ausgangsverbindungen wurden nach den zitierten Literaturangaben synthetisiert. Die Phosphanliganden wurden als 0.1 M Lösungen in Hexan eingesetzt. Als Hexan wird die Petroletherfraktion 50–70°C bezeichnet. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 6 charakterisiert.

Metallaustausch mit $Na_2Ru(CO)_4$: Tab. 4 gibt die Details zu den Umsetzungen an. Bei –70°C wurde eine 0.1 M THF-Lösung von $Na_2Ru(CO)_4$ zu einer Lösung des Clusters in THF gegeben. Nach 30 min wurde die Kühlung entfernt, und nach 2 h war Raumtemp. erreicht. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der Dünnschichtchromatographie wurde das Verschwinden des Eduktes verfolgt. Sobald nur noch geringe Mengen des Eduktclusters vorlagen, wurde 2 N H_3PO_4 oder 54proz. etherische HBF_4 -Lösung (ungefähr 50% Überschuß) zugesetzt. Die Zugabe von HBF_4 wurde IR-spektroskopisch, die der Phosphorsäure dünnschichtchromatographisch verfolgt, um zu sehen, ob die Protonierung vollständig verlaufen ist. Ein zu großer Überschuß der Säure bringt starke Ausbeuteverluste mit sich. Nach dem weitgehenden Einengen der Solventien auf die Hälfte des Volumens i. Vak. wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und über eine 2.5×70 -cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Die für die Chromatographie verwendeten Lösungsmittelgemische wurden immer mit 1 ml Methanol auf 500 ml Hexan/Benzolmischung versetzt.

Als Vorfraktion (Hexan/Benzol 7:1, gelborange) wurden stets geringe Mengen einer unbekanntes Verbindung erhalten, in der 1. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, grün) wurde der Eduktcluster und in der 2. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, rot) das Produkt eluiert (Tab. 4). Bei den Umsetzungen mit den Clustern **1a** und **2a** wurden als 3. Fraktion (Benzol/Methanol 50:1, blau für Mo, graugrün für W) die Nebenprodukte **7** bzw. **8** erhalten.

Tab. 4. Umsetzungen mit $Na_2Ru(CO)_4$

Ausgangscluster Nr.	[g]		$Na_2Ru(CO)_4$		THF [ml]	Reakt.- dauer	1. Fraktion		2. Fraktion			
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]			Nr.	[g]	[%]	Nr.	[g]	[%]
1a	1.72	3.25	0.91	3.51	15	16h	1a	0.13	7%	3a	1.59	85% ^{a)}
1b	0.31	0.60	0.16	0.62	10	6h	1b	0.09	29%	3b	2.23	41%
1c	1.36	2.60	0.63	2.43	10	17h	1c	0.06	4%	3c	1.09	76%
2a	2.04	3.24	0.88	3.40	15	18h	2a	0.12	6%	4a	1.61	75% ^{b)}
2b	0.30	0.50	0.13	0.50	5	4h	2b	in Spuren		4b	0.15	46%
2c	1.61	2.37	0.62	2.39	15	16h	2c	0.07	4%	4c	1.19	69%

a) 3. Fraktion (blau): **7** (0.13 g, 0.22 mmol). — b) 3. Fraktion (graugrün): **8** (0.11 g, 0.14 mmol).

Metallaustausch mit $Na_2Os(CO)_4$: In einen 250-ml-Dreihalskolben mit Trockeneiskühler wurden bei –78°C etwa 25 ml NH_3 kondensiert. Darin wurden 360 mg (0.40 mmol) $Os_3(CO)_{12}$ suspendiert, und mit 70 mg (3.04 mmol) Natrium wurde reduziert (portionsweise Zugabe). NH_3 wurde bei Raumtemp. i. Vak. entfernt, der verbleibende Feststoff in 12 ml THF gelöst und bei –78°C zu einer Lösung von 659 mg (1.15 mmol) **1a** bzw. 711 mg (1.15 mmol) **2a** in 10 ml THF gegeben. Nach 10 min wurde die Kühlung entfernt und die Reaktionsmischung 14 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit 0.6 ml (4.50 mmol) 54proz. etherischer HBF_4 -Lösung (50% Überschuß) angesäuert. Die Zugabe der Säure wurde IR-spektroskopisch verfolgt (einerseits soll vollständige Protonierung des Clusters eintreten, andererseits vermindert ein zu großer Überschuß an Säure die Ausbeute). Nach Einengen auf die Hälfte des Volumens i. Vak. wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und über eine 2.5×50 -cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Dabei wurde auf 500 ml Lösungsmittelgemisch grundsätzlich 1 ml Methanol gegeben. Als Vorfraktion (Hexan/Benzol 7:1) wurde eine geringe Menge $Os_3(CO)_{12}$ erhalten, die 1. Fraktion (Hexan/Benzol 4:1 grün) enthielt geringe Mengen der Eduktcluster und aus der 2. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, orange) wurden nach Umkristallisieren aus Hexan/Benzol (2:1) 540 mg (71%) **5** bzw. 690 mg (80%) **6a** erhalten. Die 3. Fraktion (Benzol/

Methanol 50:1) ergab nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 50 mg (0.08 mmol) 7 bzw. Spuren von 8.

Tab. 5. Phosphansubstitutionen der Heterocobaltcluster

Nr.	Ausgangskuster		Ligand	C ₆ H ₆		Reakt.-zeit	Vari-ante	Produkt	Nr.	[mg] [%]	
	[mg]	[mmol]		[mg]	[mmol]					[ml]	[mg]
3a	130	0.22	PMe ₃	22	0.29	10	5 h	B	9a	29	15%
4a	113	0.17	PMe ₃	18	0.24	6	3 h	B	10a	23	19%
3a	99	0.17	PMe ₂ Ph	29	0.21	6	24 h	B	9b	31	27%
4a	85	0.13	PMe ₂ Ph	25	0.18	5	16 h	B	10b	24	24%
3a	97	0.17	PMePh ₂	50	0.25	5	2 d	B	9a	45	36%
4a	69	0.10	PMePh ₂	24	0.12	5	2 d	A	10c	44	53%
3a	82	0.15	PPh ₃	42	0.16	10	5 d	A	9d	76	67%
4a	93	0.14	PPh ₃	39	0.15	10	4 d	A	10d	82	65%

Tab. 6. Charakterisierung der neuen Komplexe

Nr.	Farbe (fest)	Schmp. [°C]	Summenformel Molmasse	Analyse	C			H			Co				
					Ber.	Gef.		Ber.	Gef.		Ber.	Gef.			
3b	rot	83 Zers.	C ₁₄ H ₇ CoMoO ₈ Ru 559.15	Ber.	30.07	1.26	10.54	Ber.	30.07	1.26	10.54	Ber.	30.07	1.26	10.54
				Gef.	30.46	1.38	10.19	Gef.	30.46	1.38	10.19	Gef.	30.46	1.38	10.19
3c	rot	165	C ₂₀ H ₁₁ CoMoO ₈ Ru 635.25	Ber.	37.82	1.75	9.28	Ber.	37.82	1.75	9.28	Ber.	37.82	1.75	9.28
				Gef.	37.96	1.84	8.87	Gef.	37.96	1.84	8.87	Gef.	37.96	1.84	8.87
4b	rot	121 Zers.	C ₁₄ H ₇ CoO ₈ RuW 647.06	Ber.	25.99	1.09	9.11	Ber.	25.99	1.09	9.11	Ber.	25.99	1.09	9.11
				Gef.	25.90	1.03	8.72	Gef.	25.90	1.03	8.72	Gef.	25.90	1.03	8.72
4c	rot	184	C ₂₀ H ₁₁ CoO ₈ RuW 723.16	Ber.	33.22	1.53	8.15	Ber.	33.22	1.53	8.15	Ber.	33.22	1.53	8.15
				Gef.	33.64	1.53	7.95	Gef.	33.64	1.53	7.95	Gef.	33.64	1.53	7.95
5a	rot	168	C ₁₅ H ₉ CoMoO ₈ Os 662.30	Ber.	27.20	1.37	8.90	Ber.	27.20	1.37	8.90	Ber.	27.20	1.37	8.90
				Gef.	27.36	1.47	8.79	Gef.	27.36	1.47	8.79	Gef.	27.36	1.47	8.79
6a	rot	189	C ₁₅ H ₉ CoO ₈ OsW 750.21	Ber.	24.02	1.21	7.86	Ber.	24.02	1.21	7.86	Ber.	24.02	1.21	7.86
				Gef.	23.89	1.17	7.56	Gef.	23.89	1.17	7.56	Gef.	23.89	1.17	7.56
7	schwarz	193	C ₂₂ H ₁₆ Co ₂ Mo ₂ O ₈ 598.00	Ber.	24.10	2.70	19.71	Ber.	24.10	2.70	19.71	Ber.	24.10	2.70	19.71
				Gef.	24.45	2.78	19.23	Gef.	24.45	2.78	19.23	Gef.	24.45	2.78	19.23
8	schwarz	200	C ₁₂ H ₁₆ Co ₂ O ₈ W ₂ 773.82	Ber.	18.63	2.08	15.23	Ber.	18.63	2.08	15.23	Ber.	18.63	2.08	15.23
				Gef.	18.57	2.03	14.89	Gef.	18.57	2.03	14.89	Gef.	18.57	2.03	14.89
9a	gelb-orange	124	C ₁₇ H ₁₈ CoMoO ₇ PRu 621.2	Ber.	32.87	2.92	9.49	Ber.	32.87	2.92	9.49	Ber.	32.87	2.92	9.49
				Gef.	33.01	3.05	9.02	Gef.	33.01	3.05	9.02	Gef.	33.01	3.05	9.02
9b	gelb-orange	137	C ₂₂ H ₂₀ CoMoO ₇ PRu 683.3	Ber.	38.67	2.95	8.62	Ber.	38.67	2.95	8.62	Ber.	38.67	2.95	8.62
				Gef.	38.74	3.09	8.13	Gef.	38.74	3.09	8.13	Gef.	38.74	3.09	8.13
9c	gelb-orange	148	C ₂₇ H ₂₂ CoMoO ₇ PRu 745.4	Ber.	43.51	2.97	7.91	Ber.	43.51	2.97	7.91	Ber.	43.51	2.97	7.91
				Gef.	43.47	3.08	7.67	Gef.	43.47	3.08	7.67	Gef.	43.47	3.08	7.67
9d	gelb-orange	176	C ₃₂ H ₂₄ CoMoO ₇ PRu 807.5	Ber.	47.60	3.00	7.30	Ber.	47.60	3.00	7.30	Ber.	47.60	3.00	7.30
				Gef.	47.73	2.97	6.89	Gef.	47.73	2.97	6.89	Gef.	47.73	2.97	6.89
10a	orange	144	C ₁₇ H ₁₈ CoO ₇ PRuW 709.2	Ber.	28.79	2.56	8.31	Ber.	28.79	2.56	8.31	Ber.	28.79	2.56	8.31
				Gef.	28.87	2.73	8.03	Gef.	28.87	2.73	8.03	Gef.	28.87	2.73	8.03
10b	orange	168	C ₂₂ H ₂₀ CoO ₇ PRuW 771.2	Ber.	34.26	2.61	7.64	Ber.	34.26	2.61	7.64	Ber.	34.26	2.61	7.64
				Gef.	34.17	2.66	7.89	Gef.	34.17	2.66	7.89	Gef.	34.17	2.66	7.89
10c	orange	174	C ₂₇ H ₂₂ CoO ₇ PRuW 833.3	Ber.	38.92	2.66	7.07	Ber.	38.92	2.66	7.07	Ber.	38.92	2.66	7.07
				Gef.	38.64	2.73	6.68	Gef.	38.64	2.73	6.68	Gef.	38.64	2.73	6.68
10d	orange	182	C ₃₂ H ₂₄ CoO ₇ PRuW 895.4	Ber.	42.93	2.70	6.58	Ber.	42.93	2.70	6.58	Ber.	42.93	2.70	6.58
				Gef.	42.88	2.76	6.21	Gef.	42.88	2.76	6.21	Gef.	42.88	2.76	6.21

Phosphansubstitutionen: Tab. 5 gibt die Details der Umsetzungen an. Die angegebenen Mengen Cluster und Phosphanligand wurden bei Raumtemp. in Benzol gerührt. Nur die Substitutionsprodukte mit PPh₃ und teilweise mit PPh₂Me besaßen die Stabilität für eine Chromatographie über eine 2 × 40-cm-Kieselgelsäule (Variante A):

1. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, rotorange): wenig Edukt
2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:2, gelborange): in Tab. 5 angegebene Menge des Produkts

Die übrigen Substitutionsprodukte wurden durch Kristallisation gereinigt (Variante B): Die Reaktionslösung wurde filtriert, i. Vak. auf die Hälfte des Lösungsmittels eingengt, mit der doppelten Menge *n*-Pentan überschichtet und langsam auf -27°C abgekühlt. Die dabei erhaltenen Ausbeuten an phosphansubstituierten Clustern sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Versuch der Phosphansubstitution an (μ_3 -MeC)FeCoWCp(CO)₈H: Eine Lösung von 68 mg (0.11 mmol) des Komplexes in 10 ml Cyclohexan wurde bei 0°C mit 0.15 ml (0.15 mmol) einer 10proz. Lösung von PMe₃ in Benzol versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemp. wurde die Lösung 5 h gerührt, filtriert und i. Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand war in Hexan und Benzol unlöslich, weshalb auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet wurde.

Versuche der Phosphansubstitution an 6a:

a) Eine Lösung von 68 mg (0.09 mmol) 6a in 5 ml Benzol wurde mit 24 mg (0.09 mmol) PPh₃ versetzt und unter Rückfluß erhitzt. Als nach 5 d weder im IR-Spektrum noch im Dünnschichtchromatogramm eine Reaktion zu erkennen war, wurde die Reaktionslösung über Kieselgel filtriert, und nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden 57 mg (84%) 6a in Form eines orangefarbenen Pulvers zurückgewonnen.

b) Eine Lösung von 60 mg (0.08 mmol) 6a und 21 mg (0.08 mmol) PPh₃ in 5 ml CH₂Cl₂ wurde mit 8 mg (0.1 mmol) Me₃NO versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Als nach 3 d kein Substitutionsprodukt zu erkennen war (IR-Spektrum und DC), wurde der Versuch abgebrochen und das Edukt durch Filtration über Kieselgel zurückgewonnen.

Tab. 7. Atomparameter für 7

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
Mo1	0.1599(1)	0.2500(0)	0.1094(1)	0.0305(4)
Mo2	0.2281(1)	0.2500(0)	-0.1866(1)	0.0286(4)
Co1	0.2839(1)	0.3479(1)	-0.0208(1)	0.0281(4)
C1	0.1403(5)	0.3063(5)	-0.0496(4)	0.031(3)
C2	0.0472(5)	0.3760(5)	-0.0701(6)	0.045(4)
H1	-0.0213(5)	0.3297(5)	-0.0822(6)	0.0900(0)
H2	0.0623(5)	0.4219(5)	-0.1349(6)	0.0900(0)
H3	0.0347(5)	0.4258(5)	-0.0075(6)	0.0900(0)
C10	0.2648(6)	0.1445(5)	0.1458(5)	0.042(4)
O10	0.3114(5)	0.0880(4)	0.1953(4)	0.060(3)
C20	0.2561(6)	0.4833(5)	-0.0322(5)	0.041(4)
O20	0.2356(5)	0.5661(4)	-0.0442(4)	0.070(4)
C30	0.3368(5)	0.1415(5)	-0.1776(5)	0.036(4)
O30	0.3969(4)	0.0816(4)	-0.2064(4)	0.048(3)
C40	0.4217(6)	0.3614(5)	0.0078(5)	0.042(4)
O40	0.5055(4)	0.3742(5)	0.0249(4)	0.069(4)
C201	0.0836(8)	0.2500(0)	-0.2890(7)	0.045(6)
C202	0.1415(7)	0.3406(7)	-0.3118(6)	0.065(5)
C203	0.2401(7)	0.304(1)	-0.3495(6)	0.108(8)
C101	0.109(1)	0.2500(0)	0.269(1)	0.17(1)
C102	0.061(1)	0.1668(9)	0.225(1)	0.13(1)
C103	-0.0024(8)	0.301(1)	0.1655(9)	0.17(1)

Strukturanalyse²⁴⁾: Ein Kristall von 7 der Größe 0.40 × 0.22 × 0.18 mm wurde aus Benzol/Hexan (2:1) bei -30°C erhalten: Raumgruppe *Pnma*, a = 1285.9(3), b = 1303.9(3), c = 1355.3(4)

pm, $Z = 4$, $V = 2.272 \text{ nm}^3$, $d_{\text{ber.}} = 1.75$, $d_{\text{gef.}} = 1.77 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 24.0 \text{ cm}^{-1}$, 2Θ -Bereich $2-40^\circ$, 1671 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, 160 Variable, $R = 0.028$, Restelektronendichten zwischen $+0.6$ und $-0.5 e \cdot 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$.

Der Datensatz wurde auf einem Nonius-CAD4-Diffraktometer erhalten. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst, nachdem der Datensatz einer empirischen Absorptionskorrektur²³⁾ unterworfen wurde. Die Wasserstoffatome der CH_3 -Gruppen wurden mit fixem C–H-Abstand (96 pm) und mit fixen Temperaturfaktoren (0.09) in die Berechnungen miteinbezogen, die der C_5H_5 -Liganden nicht. Alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert. Tab. 7 gibt die Atomparameter für die asymmetrische Einheit der Elementarzelle, d. h. für eine Molekülhälfte. Eine Abbildung des Moleküls mit der vollständigen Atomnumerierung wurde deponiert²⁴⁾.

CAS-Registry-Nummern

1a: 68185-42-2 / **1b:** 68185-39-7 / **1c:** 68185-45-5 / **2a:** 68185-43-3 / **2b:** 68185-40-0 / **2c:** 68185-46-6 / **3a:** 108036-60-8 / **3b:** 122116-68-1 / **3c:** 108036-61-9 / **4a:** 108036-68-6 / **4b:** 122116-69-2 / **4c:** 108036-62-0 / **5a:** 122116-72-7 / **6a:** 122144-65-4 / **7:** 122116-70-5 / **8:** 122116-71-6 / **9a:** 122116-73-8 / **9b:** 122116-75-0 / **9c:** 122144-66-5 / **9d:** 122116-78-3 / **10a:** 122116-74-9 / **10b:** 122116-76-1 / **10c:** 122116-77-2 / **10d:** 108036-66-4 / $(\mu_3\text{-MeC})\text{FeCoWCp}(\text{CO})_8\text{H}$: 122116-79-4 / $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$: 15696-40-9 / $\text{Na}_2\text{Os}(\text{CO})_4$: 27857-55-2 / $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$: 57398-60-4

¹⁾ D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 98.

²⁾ Jüngster Titel (Nr. 84) der Publikationsserie: D. D. Devore, J. A. K. Howard, J. C. Jeffery, M. U. Pilotti, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 303.

³⁾ Letzte Publikation zu diesem Thema: D. Mani, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3639.

- ⁴⁾ R. A. Epstein, H. W. Withers, G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 942.
- ⁵⁾ P. Gusbeth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1770.
- ⁶⁾ R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 683.
- ⁷⁾ D. Mani, H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **6** (1987) 1360.
- ⁸⁾ D. Mani, H. Vahrenkamp, *J. Mol. Cat.* **29** (1985) 305.
- ⁹⁾ J. P. Collman, D. W. Murphy, E. B. Fleischer, D. Swift, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 1.
- ¹⁰⁾ F. G. A. Stone, J. D. Cotton, M. I. Bruce, *J. Chem. Soc. A*, **1968**, 2162.
- ¹¹⁾ H. Bantel, T. Albiez, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- ¹²⁾ D. Mani, H. T. Schacht, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2245, nachstehend.
- ¹³⁾ H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2253.
- ¹⁴⁾ L. F. Dahl, D. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2450.
- ¹⁵⁾ E. Sappa, A. Tiripicchio, A. J. Carty, G. E. Toogood, *Prog. Inorg. Chem.* **35** (1987) 437.
- ¹⁶⁾ J. R. Shapely, C. H. McAteer, M. R. Churchill, L. V. Biondi, *Organometallics* **3** (1984) 1595.
- ¹⁷⁾ T. W. Matheson, B. H. Robinson, W. S. Tham, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1457.
- ¹⁸⁾ H. Beurich, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **114** (1981) 2542.
- ¹⁹⁾ H. Bantel, W. Bernhardt, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1247, sowie darin zitierte Arbeiten.
- ²⁰⁾ S. Guesmi, P. H. Dixneuf, G. Süß-Fink, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Organometallics* **8** (1989) 307, sowie darin zitierte Arbeiten.
- ²¹⁾ H. Matsuzaka, T. Kodama, Y. Ochida, M. Hidai, *Organometallics* **7** (1988) 1608.
- ²²⁾ H. Beurich, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2385.
- ²³⁾ W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- ²⁴⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53797, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- ²⁵⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

[170/89]