

# Silylalkin- und Silylvinyliden-verbrückte Heterometallcluster

Harald Bantel, Anne K. Powell und Heinrich Vahrenkamp\*

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

Eingegangen am 4. September 1989

**Key Words:** Cluster capping / Alkyne and vinylidene ligands / Silyl migration

## Silylalkyne- and Silylvinylidene-Bridged Mixed Metal Clusters

Attempts to incorporate silylalkynes into  $\text{FeCo}_2$  or  $\text{RuCo}_2$  clusters by means of cluster buildup or capping reactions are reported. From  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$  and  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CMe}$  were obtained  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CMe})$  (**5**) and its more stable isomer  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{C}(\text{Me})\text{SiMe}_3)$  (**6**). Of the latter the isonitrile derivative **8** was characterized by structure determination.

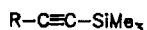
The silylalkyne-bridged cluster **5** is very prone to desilylation forming  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-HC}\equiv\text{CMe})$  (**11**). The silylvinylidene-bridged cluster **6** undergoes cluster expansion with  $\text{CpRh}(\text{CO})_2$  to form  $\text{RuCo}_2\text{RhCp}(\text{CO})_8(\mu_4\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CMe})$  (**12**), which again bears the silylalkyne ligand.

Die Tatsache, daß Mehrfachbindungssysteme sich leicht als verbrückende Liganden an Organometall-Cluster anbinden lassen, wird in zunehmendem Maße zu Umwandlungen in der Ligandensphäre dieser Systeme genutzt<sup>1, 2</sup>. Besonders vorteilhaft sind hierzu Alkine, mit denen zahlreiche Cluster-Synthesen und -Umwandlungen beschrieben sind<sup>3</sup>. Unser Beitrag zu dieser Thematik besteht in der Auffindung von Wegen, mit denen sich terminale Alkine in Cluster einbringen lassen, die sich dann in verbrückende Vinylidenliganden umlagern lassen<sup>4, 5</sup>. Erste Ergebnisse zur Derivatisierung der C-H-funktionellen  $\mu_3$ -Alkin- und  $\mu_3$ -Vinylidenliganden wurden schon mitgeteilt<sup>6</sup>.

Die vorliegende Arbeit berichtet über Versuche, die entsprechenden Arbeiten auf silylsubstituierte Alkine auszuweiten. Anlaß dazu war einmal die Annahme, daß die Silylgruppe als funktioneller Substituent neuartige Reaktionen auf dem Cluster zuläßt. Zum anderen sollte auch ihre Wanderungstendenz bei Alkin-Vinyliden-Umlagerungen erprobt werden. Denn obwohl die Wanderungstendenz von Silylgruppen, auch zwischen C-Atomen, bekannt ist<sup>7</sup>, verlangt ihre Wanderung entlang der C-C-Dreifachbindung extreme Temperaturbedingungen<sup>8</sup>.

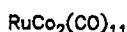
## Darstellungsversuche

Primäres Synthesziel waren Silylalkin-verbrückte  $\text{RuCo}_2$ - und  $\text{FeCo}_2$ -Cluster der allgemeinen Zusammensetzung  $(\mu_3\text{-RC}\equiv\text{CSiMe}_3)\text{MCo}_2(\text{CO})_9$ . Zu ihrer Gewinnung sollten die von uns ausgearbeiteten Synthesewege für die analogen Komplexe terminaler Alkine<sup>4, 5</sup> genutzt werden. Die eingesetzten Silylalkine waren **1a** und **b**, Ausgangsver-

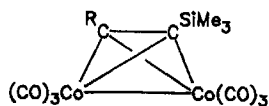


**1a:** R = Me

**b:** R = SiMe<sub>3</sub>



**2**



**3a:** R = Me

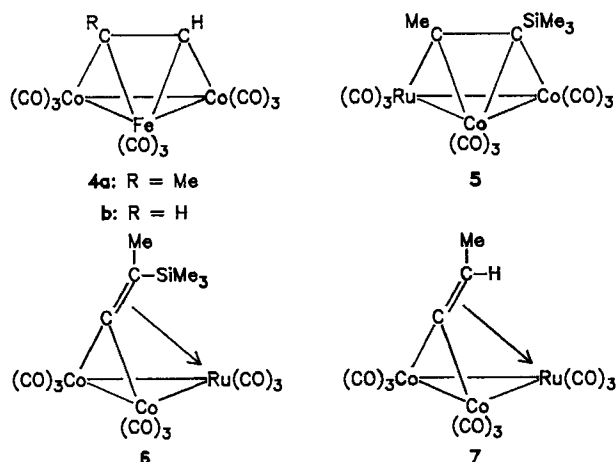
**b:** R = SiMe<sub>3</sub>

bindung für die  $\text{RuCo}_2$ -Cluster war wie üblich **2**, während der Weg zu den  $\text{FeCo}_2$ -Clustern über die Dicobalt-Intermediate **3a** und **b**<sup>9</sup> führen sollte.

Bis jetzt gelang es nicht, die gewünschten  $\text{FeCo}_2$ -Cluster zu erhalten. Zwar war das Ergebnis der Umsetzungen von **3a** und **b** mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  als Quelle von  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmenten die Anfügung der Eisencarbonyl-Einheiten, doch waren in den isolierten Produkten **4a** und **b**<sup>9</sup> die Silylgruppen verlorengegangen und durch H-Atome ersetzt. Die Herkunft der H-Atome und der Verbleib der Silylgruppen wurden nicht aufgeklärt, doch es wurde durch rigorose Trocknung aller an der Reaktion beteiligten Spezies eine hydrolytische Spaltung unwahrscheinlich gemacht. Da sich diese Desilylierung bei  $\text{Fe}(\text{CO})_n$ -Umsetzungen isolierter Silylalkin-Komplexe wiederholte (s. u.), nehmen wir an, daß die Affinität der Silylgruppen zu den O-Atomen der Fe-gebundenen CO-Liganden die Spaltung auslöst.

Nicht zum Ziel führten auch die Umsetzungen von **2** mit **1b** im Sinne einer Überdachungsreaktion. Zwar deuteten auch hier die isolierten Produkte, der  $\text{Co}_2$ -Alkin-Komplex **3b** und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , die richtige Kombination der Komponenten an, doch verlief das Auseinanderbrechen des Produkts diesmal unter Spaltung von Metall-Metall-Bindungen.

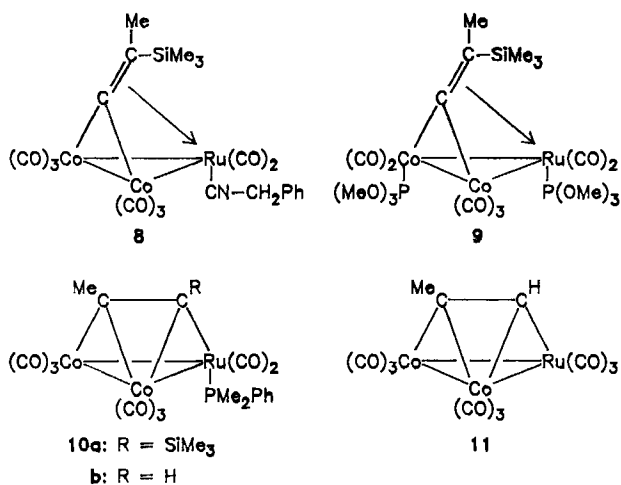
Einzig mit **2** und **1a** wurde in Form von **5** ein Silylalkin-verbrückter Cluster erhalten. **5** war begleitet von seinem Umlagerungsprodukt **6**. Damit war belegt, daß in diesen Mehrkernkomplexen die Silylgruppe wie ein H-Atom<sup>4, 5</sup> das wandernde Teilchen einer leicht verlaufenden Alkin-Vinyliden-Umlagerung sein kann. **5** und **6** sind ölig und thermisch nicht belastbar. Hieran scheiterte ihre Gewinnung in analytischer Reinheit. Auch die direkte **5**→**6**-Isomerisierung war deshalb nicht zu verwirklichen. Zwar ist das nach dem Erhitzen von **5** erhaltene **7**<sup>4</sup> das Produkt einer Alkin-Vinyliden-Umlagerung, doch ist bei seiner Bildung (aus **5** oder **6**) wieder Desilylierung eingetreten.



Mit diesen Versuchen war klar, daß die von den Silyllalkinen abgeleiteten Clusterverbindungen viel schwieriger zu handhaben sind als die Derivate terminaler Alkine. Damit war auch die Zahl möglicher Folgereaktionen auf einige elementare Umsetzungen beschränkt.

### Umsetzungen

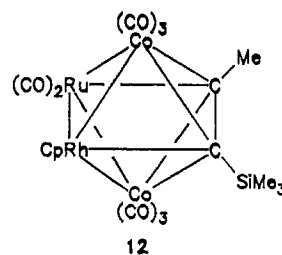
Um vollständig charakterisierte Produkte in die Hand zu bekommen und um weiteres Material zur Ortsspezifität von CO-Substitutionen<sup>10</sup> zu erhalten, sollten die Cluster **5** und **6** mit Donorliganden derivatisiert werden. Dies gelang an **6** mit Benzylisocyanid unter Monosubstitution zu **8** und mit Trimethylphosphit unter Disubstitution zu **9**. Die Substitutionsorte (primär an Ru, sekundär an Co) entsprachen dabei der Erfahrung<sup>10</sup>.



Substitutionsversuche an **5** führten erneut zur Desilylierung. Mit PMe<sub>2</sub>Ph wurde ein Gemisch aus **10a** und **b**<sup>5</sup> erhalten, das nur spektroskopisch identifiziert wurde. Mit CN-CH<sub>2</sub>Ph wurde nur der desilylierte Cluster **11**<sup>4</sup> isoliert. Auch bei Versuchen zur Clusterexpansion an **5** mit Eisen-carbonylen war das in geringen Mengen isolierte Produkt stets **11**. Gleichmaßen ging Chromatographie von **5** über Kieselgel immer mit hydrolytischer Desilylierung zu **11** einher und ließ sich nur durch scharfe Trocknung des Kieselgels in Grenzen halten. Eine saubere und praktisch quantitative

Abspaltung der Silylgruppe trat durch Methanol im Verlauf einiger Tage ein, wobei das zu **11** gehörende Koppelprodukt Me<sub>3</sub>SiOMe NMR-spektroskopisch identifiziert wurde. In Analogie zu Ergebnissen von Bullock<sup>11</sup> scheint der Si/H-Austausch damit die bevorzugte Reaktion metallgebundener Silyllalkine zu sein.

Ausgehend von **6** fanden wir zwei Reaktionen, bei denen der Silylvinylden-Ligand wieder in das Silyllalkin übergeht. Die oxidative Zerstörung des Komplexes mit Iod, die sehr langsam verlief, lieferte nicht ein silylsubstituiertes Olefin, sondern das Ausgangs-Alkin **1a** zurück. Überraschender noch war das Ergebnis der Cluster-Expansion von **6** mit CpRh(CO)<sub>2</sub>. Dabei entstand in guten Ausbeuten der neue Hetero-Vierkern-Cluster **12**, in dem der C<sub>2</sub>-Ligand in der für solche Komplexe üblichen Form, nämlich als Alkin in der Furche der M<sub>4</sub>-Schmetterlingsanordnung, angeordnet ist. Diese Beobachtung war der Auslöser für die in den nachstehenden Arbeiten beschriebenen Untersuchungen<sup>12, 13</sup> zur Expansion Alkin- und Vinyliden-verbrückter Cluster und den damit verbundenen mehrfachen Übergängen zwischen der Alkin- und der Vinyliden-Form des Liganden<sup>12</sup>.



### Konstitution der Produkte

Tab. 1 faßt die spektroskopischen Daten der neuen Verbindungen zusammen. Für **5**, **6** und **10a** beruht die Konstitutionszuordnung allein darauf. Sie wird gestützt durch die spektroskopischen Verwandtschaften **5**/RuCo<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ-MeC≡CMe)<sup>4</sup>, **6**/**7**<sup>4</sup> und **10a**/**10b**<sup>5</sup>. Für **8** belegt die Strukturanalyse (s. u.) die Konstitution einschließlich der Substitution an Ru. Für **9** zeigt das Auftreten von zwei P(OMe)<sub>3</sub>-

Tab. 1. IR- (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, cm<sup>-1</sup>) und <sup>1</sup>H-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>, ppm, int. TMS) der neuen Komplexe

	ν(CO)			δ	
5	2100 s	2065 sst	2050 sst	2.64/2.54(Me)	0.26(SiMe <sub>3</sub> )
	2040 sst	2003 m	1890 s,br		
6	2099 s	2060 sst	2043 sst	2.13(Me)	0.26(SiMe <sub>3</sub> )
	2035 sst	2018 s			
	8 <sup>a</sup> )	2082 st	2035 sst	2002 st	7.36(M,Ph)
	1994 st	1978 s	1925 s,br	2.00(Me)	0.16(SiMe <sub>3</sub> )
9	2050 s	2008 sst	1990 sst	3.66 <sup>b</sup> ) (OMe)	3.58 <sup>b</sup> ) (OMe)
	1975 m	1960 s		2.03 <sup>c</sup> ) (Me)	0.16(SiMe <sub>3</sub> )
	10a	2075 m	2026 sst	2015 Sch	7.40(M,Ph)
	1986 s	1975 s	1860 ss, br	1.96 <sup>e</sup> )/1.88 <sup>e</sup> ) (PMe)	0.28(SiMe <sub>3</sub> )
12	2070 s	2042 sst	1990 st	4.85(Cp)	2.51(Me)
	1865 s	1847 s		0.24(SiMe <sub>3</sub> )	

<sup>a</sup>) ν(CN) = 2192. — <sup>b</sup>) J = 11.7 Hz. — <sup>c</sup>) J = 5.2 Hz. — <sup>d</sup>) Drei breite Singulets, Gesamtintensität 3 H. — <sup>e</sup>) J = 9.9 Hz.

Signalen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Substitution an zwei symmetrievierten Metallatomen an, die mit großer Wahrscheinlichkeit  $\text{Ru}$  und  $\text{Co}$  sind. **12**, das durch ein EI-Massenspektrum abgesichert ist, ist ein Mitglied der jetzt großen Familie von  $\text{M}_4\text{C}_2$ -Clustern<sup>12, 13</sup>. Sein nächster Verwandter ist  $\text{RuCo}_2\text{RhCp}(\text{CO})_8(\mu_4\text{-MeC}\equiv\text{CMe})$ <sup>13</sup>, die ähnlichste durch Strukturanalyse abgesicherte Verbindung ist  $\text{RuCoMoRhCp}_2(\text{CO})_7(\mu_4\text{-MeC}\equiv\text{CMe})$ <sup>13</sup>.

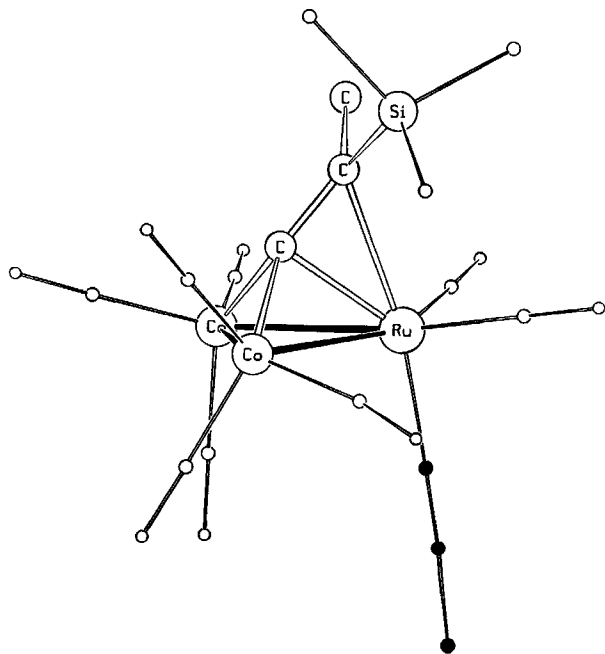


Abb. 1. Schematische Molekülstruktur von **8**. Kleine Kreise: C- und O-Atome, schwarze Kreise: C–N–C-Teil des CNR-Liganden

Von **8** als der am besten kristallisierenden Verbindung wurde die bestätigende Strukturanalyse durchgeführt. Abb. 1 und Tab. 2 zeigen deren wesentliche Ergebnisse. Das zentrale Molekülgerüst von **8** einschließlich der Metall-Metall- und Metall-C-Bindungslängen entspricht dem der drei Vergleichsverbindungen  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{CHR})$  mit  $\text{R} = \text{Ph}$  bzw.  $t\text{Bu}$ <sup>4</sup> und  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_8(\text{PMe}_2\text{Ph})(\mu_3\text{-C}=\text{CHMe})$ <sup>5</sup>. Die Vinyliden-C–C-Bindung in **8** ist wieder ca. 138 pm lang, was die Länge derartiger Bindungen wohl endgültig auf diesen Wert festlegt, und womit der für  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{CHPh})$  gemessene Wert von 125 pm<sup>4</sup> als vermutlicher Artefakt eliminiert wird.

Tab. 2. Ausgewählte Atomabstände [pm] in **8**

Co-Co	247.8(1)	$\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$	137.5(9)
Ru-Co	266.3(1)	$\text{C}_\beta\text{-C}_{\text{Me}}$	153.7(8)
	264.6(1)	$\text{C}_\beta\text{-Si}$	189.6(5)
Co-C $_\alpha$	190.2(6)	Si-C $_{\text{Me}}$	186.7±0.2(5)
	190.5(6)	Co-C $_{\text{CO}}$	178±1(1)
Ru-C $_\alpha$	209.7(5)	Ru-C $_{\text{CO}}$	188.5(5)
Ru-C $_\beta$	241.5(6)	Ru-C $_{\text{CNR}}$	196.9(6)

Der Unterschied zwischen **8** und den drei genannten Vergleichsstrukturen besteht im Vorliegen der Silylgruppe anstelle eines H-Atoms und dem Vorliegen des Benzylisonitril-Liganden anstelle von CO bzw.  $\text{PR}_3$ . Als guter  $\pi$ -Akzeptor liegt der Isonitril-Ligand im Unterschied zu äquatorialen Phosphanliganden in  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_8(\text{PMe}_2\text{Ph})(\mu_3\text{-C}=\text{CHMe})$ <sup>5</sup> in axialer Position vor, weist aber sonst keine Besonderheiten auf. Die im Gegensatz zum H-Atom kristallographisch eindeutig zu lokalisierende Silylgruppe erlaubt erstmalig eine Diskussion der Stereochemie des  $\mu_3$ -Vinylidenliganden. Hier ist am äußeren C-Atom grob die  $\text{sp}^2$ -Geometrie verwirklicht: die Winkel an diesem Atom betragen  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-C}_{\text{Me}} = 119.6(5)^\circ$ ,  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-Si} = 125.9(4)^\circ$  und  $\text{C}_{\text{Me}}\text{-C}_\beta\text{-Si} = 110.8(5)^\circ$ . Die Abweichungen vom idealen  $120^\circ$ -Wert führen wir auf sterische Hinderung zwischen der Silylgruppe und den Carbonylliganden zurück, denn analog dazu weicht der C–Si–C-Winkel, an dem die in der Nähe der CO-Gruppen stehende Methylgruppe beteiligt ist, mit  $119^\circ$  als einziger der C–Si–C-Winkel deutlich vom Tetraederwert ab.

Das wesentliche Ergebnis der hier beschriebenen Untersuchungen ist die im Vergleich zu freien Silylalkinen extrem erhöhte Wanderungstendenz der Silylgruppe entlang der vormaligen C–C-Dreifachbindung und die ungewöhnlich leichte Spaltbarkeit der Silyl-Alkin-Verknüpfung im Komplex. Beides scheint unabhängig von der Zahl der beteiligten Metallatome allgemein für metallorganische Derivate von Silylalkinen zu gelten<sup>11</sup>.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Stiftung Volkswagenwerk* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken und die verwendeten Computerprogramme waren wie beschrieben<sup>14</sup>. Die Ausgangsverbindungen wurden nach den genannten Literaturvorschriften dargestellt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel wurde doppelt so intensiv wie sonst (24 h bei  $180^\circ\text{C}$ ) entwässert.

### Versuche zum Aufbau von $\text{FeCo}_2$ -Clustern

a) Eine Lösung von 527 mg (1.54 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 40 ml Hexan wurde mit der äquimolaren Menge **1a** als 0.1 M Maßlösung versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemp. konnten IR-spektroskopisch keine Banden mehr beobachtet werden, die  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zuzuordnen waren. Daraufhin wurden zu den Reaktionslösungen 3 ml THF und 540 mg (1.50 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  gegeben, und es wurde weitere 20 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. entfernt, der Rückstand wurde in wenig Hexan aufgenommen und über eine  $2 \times 45\text{-cm}$ -Kieselgelsäule mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (rotbraun): restliches **3a**. – 2. Fraktion (braun): 80 mg Gemisch (Trennung des Gemischs siehe unten). – 3. Fraktion (grün):  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , wenig. – 4. Fraktion (blau): nicht identifiziert.

Die Trennung des braunen Gemisches aus der 2. Fraktion war mit Hilfe einer auf  $10^\circ\text{C}$  gekühlten Kieselgelsäule ( $2 \times 60\text{ cm}$ ) mit Pentan als Elutionsmittel möglich: 1. Fraktion (braun): 18 mg (2%)  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{CHMe})$ <sup>5</sup>. – 2. Fraktion (braun): 57 mg (8%) **4a**.

b) Analog wurden 523 mg (1.53 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 1.53 mmol einer 0.1 M Maßlösung von **1b** und 540 mg (1.50 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  um-

gesetzt und aufgearbeitet. Aus der Chromatographie resultierten: 1. Fraktion (rotbraun): restliches **3b**. – 2. Fraktion (braun): wenig unidentifiziertes Produkt. – 3. Fraktion (braun): 29 mg (4%) **4b**.

#### Versuche zum Aufbau von RuCo<sub>2</sub>-Clustern

a) Zu einer Lösung von 200 mg (0.37 mmol) RuCo<sub>2</sub>(CO)<sub>11</sub> in 50 ml Hexan wurden bei –78°C 0.37 mmol einer 0.1 M Lösung von **1a** gegeben. Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und dann noch 2 h rühren. Nach Einengen i. Vak. auf 20 ml wurde über eine 2 × 50-cm-Kieselgelsäule mit Hexan chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, braun): 34 mg (24%) **3a**. – 2. Fraktion (Hexan, braun): 22 mg (10%) **6**. – 3. Fraktion (Hexan, rot): 116 mg (54%) **5**. – 4. Fraktion (Hexan, gelb): Spur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>.

b) Analog wurden 253 mg (0.48 mmol) RuCo<sub>2</sub>(CO)<sub>11</sub> und 0.48 mmol **1b** umgesetzt und aufgearbeitet. Die Chromatographie ergab: 1. Fraktion (Hexan, braun): 134 mg (61%) **3b**. – 2. Fraktion (Hexan, braun): wenig RuCo<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>). – 3. Fraktion (Hexan/Benzol 10:1, gelb): 32 mg (10%) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>.

*Thermolyse von 5:* 50 mg (0.08 mmol) **5** wurden 1 d in 20 ml Hexan auf 60°C erwärmt. Anschließend wurde direkt über eine Kieselgelsäule (1.5 × 30 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (braun): 8 mg (23%) **3a**. – 2. Fraktion (rot): 20 mg (46%) **7**.

*Darstellung von 8:* Eine Lösung von 70 mg (0.12 mmol) **6** in 30 ml Pentan wurde bei Raumtemp. mit 14 mg (0.12 mmol) Ph-CH<sub>2</sub>NC versetzt. Dann wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel auf wenige ml eingengt und die rote Lösung über eine Kieselgelsäule (2 × 25 cm) chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan/Benzol 6:1, rot): 10 mg (14%) **6**. – 2. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, rot): 46 mg (57%) **8**, rote Kristalle vom Schmp. 63°C.

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>8</sub>RuSi (672.4) Ber. C 39.30 H 2.85 N 2.08  
Gef. C 39.49 H 2.81 N 2.15  
Molmasse 645 [M<sup>+</sup> – CO] (EI-MS)

*Darstellung von 9:* Eine Lösung von 50 mg (0.08 mmol) **6** in 20 ml Pentan wurde bei Raumtemp. mit 24 mg (0.20 mmol) P(OMe)<sub>3</sub> versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden das Lösungsmittel und das restliche P(OMe)<sub>3</sub> im Ölpumpenvak. entfernt, der Rückstand wurde in Hexan/Benzol (6:1) aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (1.5 × 15 cm) chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan/Benzol 6:1, rot): Spur **6**. – 2. Fraktion (Hexan/Benzol 6:1, rot): Spur (nicht identifiziert). – 3. Fraktion (Hexan/Benzol 6:1, rot): 46 mg (70%) **9**, rote Kristalle vom Schmp. 111°C.

C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>13</sub>P<sub>2</sub>RuSi (775.4) Ber. C 29.43 H 3.90 Co 15.20  
Gef. C 29.56 H 3.79 Co 15.03

#### Umsetzungen von 5:

a) *Mit PMe<sub>2</sub>Ph:* Eine Lösung von 124 mg (0.21 mmol) **5** wurde bei –78°C mit 29 mg (0.21 mmol) PMe<sub>2</sub>Ph versetzt und 1 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvak. wurde der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (1.5 × 25 cm) chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, rot): Spur. – 2. Fraktion (Hexan/Benzol 4:1, rot): 103 mg Gemisch aus **10a** und **b**<sup>5</sup>.

b) *Mit PhCH<sub>2</sub>NC:* Zu 116 mg (0.20 mmol) **5**, gelöst in 20 ml Pentan, wurden bei –78°C 23 mg (0.20 mmol) PhCH<sub>2</sub>NC gegeben. Nachdem 1 d bei Raumtemp. gerührt wurde, wurde der gesamte Reaktionsansatz über eine Kieselgelsäule (1.5 × 20 cm) chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, rot): **11**, wenig. – 2. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, rot): wenig (IR:  $\tilde{\nu}$  = 2190 cm<sup>-1</sup> s, 2080 m, 2040 sst, 1997 st, 1987 st).

c) *Mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>:* 60 mg (0.10 mmol) **5** und 200 mg (0.55 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> wurden 1 d in 20 ml Hexan bei Raumtemp. gerührt. Nach

Tab. 3. Atomparameter von **8**

Atom	X	Y	Z	Ueq
Ru	0.1712(1)	0.2433(0)	0.1891(0)	0.0365(4)
Co1	0.4138(1)	0.2939(1)	0.0951(1)	0.0423(7)
Co2	0.4609(1)	0.1411(1)	0.2786(1)	0.0457(7)
Si	0.2845(2)	-0.0829(1)	0.2133(1)	0.052(2)
C1	0.3810(6)	0.1375(5)	0.1526(4)	0.041(5)
C2	0.2942(6)	0.0756(5)	0.1274(4)	0.041(5)
C3	0.2464(8)	0.1055(6)	0.0111(4)	0.059(6)
C4	0.3001(9)	-0.1272(6)	0.3593(5)	0.068(7)
C5	0.0963(9)	-0.0917(7)	0.1712(6)	0.080(9)
C6	0.4485(9)	-0.2010(6)	0.1833(6)	0.077(8)
C7	0.1039(7)	0.3872(5)	0.2342(4)	0.044(5)
N1	0.0655(6)	0.4738(4)	0.2576(4)	0.054(5)
C8	0.0247(9)	0.5833(5)	0.2823(5)	0.068(7)
C13	0.0488(5)	0.6482(3)	0.4331(3)	0.063(7)
C14	0.1265(5)	0.6341(3)	0.5258(3)	0.081(9)
C15	0.2662(5)	0.5363(3)	0.5678(3)	0.09(1)
C16	0.3281(5)	0.4526(3)	0.5171(3)	0.09(1)
C17	0.2503(5)	0.4667(3)	0.4243(3)	0.072(8)
C12	0.1107(5)	0.5645(3)	0.3823(3)	0.052(6)
C10	0.0286(7)	0.1716(5)	0.2659(5)	0.053(6)
O10	-0.0602(6)	0.1295(5)	0.3115(4)	0.089(6)
C11	0.0317(7)	0.3301(5)	0.0661(5)	0.049(6)
O11	-0.0510(6)	0.3799(4)	-0.0091(4)	0.074(5)
C20	0.3212(7)	0.3743(6)	-0.0371(5)	0.055(6)
O20	0.2657(6)	0.4308(4)	-0.1211(3)	0.077(5)
C21	0.6154(8)	0.2411(6)	0.0747(5)	0.061(7)
O21	0.7430(6)	0.2032(5)	0.0637(5)	0.094(7)
C22	0.3965(8)	0.4262(6)	0.1300(5)	0.060(7)
O22	0.3833(6)	0.5113(4)	0.1518(4)	0.084(6)
C30	0.3298(8)	0.1253(6)	0.3763(5)	0.064(7)
O30	0.2720(6)	0.1067(5)	0.4533(4)	0.092(6)
C31	0.5546(8)	0.2225(6)	0.3284(5)	0.064(7)
O31	0.6150(7)	0.2732(6)	0.3586(5)	0.105(8)
C32	0.6116(8)	-0.0028(7)	0.3018(5)	0.068(7)
O32	0.7063(7)	-0.0948(5)	0.3137(5)	0.109(7)

Abfiltrieren der Zersetzungsprodukte über eine G4-Fritte wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. entfernt, der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und die Lösung über eine Kieselgelsäule (2 × 35 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert: 1. Fraktion (rot): 42 mg (82%) **11**. – 2. Fraktion (grün): Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>.

d) *Mit CH<sub>3</sub>OH:* Eine Lösung von 40 mg (0.07 mmol) **5** in 1 ml CDCl<sub>3</sub> wurde mit einem Tropfen Methanol versetzt. Innerhalb von 3 d konnte das Verschwinden des Signals der Trimethylsilylgruppe des clustergebundenen Alkins (bei 2.51 und 0.28 ppm) und das gleichzeitige Anwachsen der Signale für Me<sub>3</sub>SiOMe (bei 3.34 und 0.06 ppm) beobachtet werden. Ebenso wurde das breite Signal der Methylgruppe des clustergebundenen Alkins allmählich schärfer, und die Signale für das acetylenische H-Atom des Propin-Liganden in **11** traten auf.

*Reaktion von 6 mit I<sub>2</sub>:* Eine Lösung von 35 mg (0.06 mmol) **6** in 1 ml CCl<sub>4</sub> wurde mit 5 mg (0.30 mmol) Iod versetzt. Die Reaktion wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch über 12 d verfolgt, wobei die Abnahme der Intensitäten der Signale der Methylgruppen des Vinyliden-Liganden (2.10 und 0.30 ppm) und das gleichzeitige Anwachsen der Intensitäten der Signale des freien Alkins MeC≡CSiMe<sub>3</sub> (1.82 und 0.10 ppm) beobachtet wurde. Daneben trat zunehmende Zersetzung von **6** auf.

**Darstellung von 12:** Zu 43 mg (0.070 mmol) **6** in 30 ml Toluol wurden 17 mg (0.07 mmol) CpRh(CO)<sub>2</sub> gegeben, und 20 h wurde auf 100°C erhitzt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, in wenig Hexan/Benzol (10:1) aufgenommen und über eine 2 × 25-cm-Kieselgel-Säule chromatographiert: 1. Fraktion (Hexan, braun): Spuren einer nicht identifizierten Substanz. — 2. Fraktion (Hexan/Benzol 10:1, braun): 19 mg (35%) **12** als schwarze Kristalle vom Zers.-P. > 240°C.

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>8</sub>RhRuSi (723.3) Ber. C 31.55 H 2.37 Co 16.30  
Gef. C 31.32 H 2.13 Co 16.15  
Molmasse 724 (EI-MS)

**Strukturanalyse**<sup>15)</sup> von **8**: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Co<sub>2</sub>NO<sub>8</sub>RuSi, *M<sub>r</sub>* 672.4, Einkristalle aus *n*-Pentan, 0,28 × 0,12 × 0,10 mm, *a* = 912.4(2), *b* = 1216.0(3), *c* = 1364.1(2), α = 69.18(2), β = 88.56(2), γ = 71.29(2)°, *V* = 1.333 nm<sup>3</sup>, Raumgruppe *P* $\bar{1}$ , *Z* = 2, *d*<sub>ber</sub> = 1.67, *d*<sub>gef.</sub> = 1.67 gcm<sup>-3</sup>, Mo-*K*<sub>α</sub>-Strahlung, μ = 19.6 cm<sup>-1</sup>, 2θ-Bereich 2–50°, 3584 Reflexe mit *I* ≥ 2σ(*I*), 305 Variable, *R* = 0.039, Restelektronendichten zwischen +0.6 und –0.5 · 10<sup>6</sup> e · pm<sup>-3</sup>.

Die Struktur wurde nach empirischer Absorptionskorrektur<sup>16)</sup> mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden mit fixen C–H-Abständen von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor miteinbezogen, der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Ring wurde als starrer Körper behandelt. Tab. 3 gibt die Atomparameter. Eine Abbildung des Moleküls mit der vollständigen Atomnumerierung wurde deponiert<sup>15)</sup>.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 6224-91-5 / **1b**: 14630-40-1 / **2**: 78456-89-0 / **3a**: 38599-39-2 / **3b**: 14767-82-9 / **4a**: 124153-37-3 / **4b**: 105727-36-4 / **5**: 124127-76-0 / **6**: 124127-77-1 / **7**: 98419-58-0 / **8**: 124127-78-2 / **9**: 124127-79-3 / **10a**: 124127-80-6 / **10b**: 113648-60-5 / **11**: 124127-81-7 / **12**: 124127-82-8 / Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>: 10210-68-1 / Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>: 15321-51-4 / FeCo<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>-C=CHMe): 101934-91-2 / RuCo<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>(μ<sub>3</sub>-C=CH<sub>2</sub>):

88031-63-4 / PhCH<sub>2</sub>NC: 10340-91-7 / P(OMe)<sub>3</sub>: 121-45-9 / PMe<sub>2</sub>-Ph: 672-66-2 / MeOH: 67-56-1 / I<sub>2</sub>: 7553-56-2 / CpRh(CO)<sub>2</sub>: 12192-97-1 / Ru: 7440-18-8 / Co: 7440-48-4

- <sup>1)</sup> R. D. Adams, I. T. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 127.
- <sup>2)</sup> H. Vahrenkamp in *Organometallics in Organic Synthesis*, (H. Werner, G. Erker, Hrsg.), S. 235 Springer, Heidelberg 1989.
- <sup>3)</sup> E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **83** (1983) 203; E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **65** (1985) 219.
- <sup>4)</sup> E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2858.
- <sup>5)</sup> T. Albiez, W. Bernhardt, C. v. Schnering, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 141.
- <sup>6)</sup> T. Albiez, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **99** (1987) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 572; W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 427.
- <sup>7)</sup> A. G. Brook, A. R. Bassindale in *Rearrangements in Ground and Excited States* (P. de Mayo, Hrsg.), Bd. 2, S. 149, Academic Press, New York 1980.
- <sup>8)</sup> M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **62** (1979) 1852; T. J. Barton, B. L. Groh, *Organometallics* **4** (1985) 575.
- <sup>9)</sup> U. Krüerke, W. Hübel, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2829; R. S. Dickson, H. P. Kirsch, *Aust. J. Chem.* **25** (1972) 1815.
- <sup>10)</sup> H. Bantel, W. Bernhardt, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1247.
- <sup>11)</sup> R. M. Bullock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 165.
- <sup>12)</sup> T. Albiez, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1990) 667, nachstehend.
- <sup>13)</sup> H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1990) 677.
- <sup>14)</sup> W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- <sup>15)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53956, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- <sup>16)</sup> N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

[279/89]