

Alkin \rightleftharpoons Vinyliden-Umwandlungen auf Vierkernclustern

Thomas Albiez, 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: Alkyne ligands / Vinylidene ligands / Cluster expansion / Rearrangement of ligands

Alkyne \rightleftharpoons Vinylidene Rearrangements on Tetranuclear Clusters

The expansion of vinylidene-bridged FeCo_2 and RuCo_2 clusters **1a–d**, **2d** with (cyclopentadienyl)rhodium building blocks **3a, b** mainly yields alkyne-bridged FeCo_2Rh and RuCo_2Rh clusters (**4b–d**, **5a, b**, **6d**), which exist as two isomers **A** and **B**. Additionally, in a few cases tetranuclear clusters **7**, **8** containing one more CO group and bearing a μ_4 -vinylidene ligand are formed. The two cluster types can be interconverted by CO transfer. Starting from both types of FeCo_2Rh clusters (**4b, d**, **8b**), metal exchange with $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ produces a

product mixture in which the major tetranuclear complex is the novel tetrahedral FeCoRhMo compound (**11b, d**, **12b**) with a μ_3 -vinylidene ligand. Thus it is shown that the shape as well as the mode of attachment of the CCHR ligand are controlled by the number and electronic structure of the organometallic building blocks. The structural assignments have been confirmed by four X-ray structure determinations [**4b(A)**, **4b(B)**, **8a**, **11b**].

Für die Komplexchemie terminaler Alkine gilt allgemein, daß der Alkinligand leicht der Tautomerisierung zum Vinylidenliganden unterliegt¹⁾. Dies wurde mehrfach für ein-kernige²⁾ und zweikernige Komplexe³⁾ gezeigt, und wir konnten an zahlreichen Dreikernclustern die Umwandlung des μ_3 -Alkin- in den μ_3 -Vinyliden-Liganden beobachten⁴⁾. Mit der Tautomerisierung ist im Falle der Cluster auch eine Verschiebung der Reaktivität der C_2 -Einheit vom terminalen Alkin-C-Atom⁵⁾ zur vinylidenischen CHR-Gruppe⁶⁾ verbunden.

Wir sind bemüht, diesen Spezialfall einer metallkontrollierten organischen Reaktivitätssteuerung auszunutzen und die Bedingungen für die Bevorzugung der μ_3 -Vinyliden- bzw. μ_3 -Alkin-Form auszuloten. Beim Studium entsprechender Silylalkin \rightarrow Silylvinyliden-Umlagerungen unter Silylgruppenwanderung⁷⁾ wurden wir dabei auf die Möglichkeit aufmerksam, daß in Vierkernclustern wieder die Alkin-Form gegenüber der Vinyliden-Form bevorzugt ist.

Wir wandten uns daher noch einmal den vinylidenverbrückten Basis-Clustern **1** und **2**⁴⁾ zu mit der Absicht, sie zu

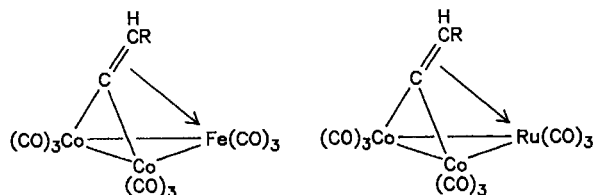
Vierkernclustern zu expandieren und so weiteres Material zur Alkin-Vinyliden-Tautomerie zu gewinnen. Nach einigen Vorversuchen erwies sich dann die Rhodiumverbindungen **3** als gute Expansionsreagenzien, die den Einstieg in die hier beschriebenen Reaktionen und Produkte eröffneten.

Cluster-Expansionen

Die drei Cluster **1b–d** ließen sich mit **3a** durch Erhitzen in Toluol in die Vierkerncluster **4b–d** überführen. Die Ausbeuten waren mäßig bis gering, die Produkte thermisch und oxidativ recht stabil. Mit der Cluster-Expansion ging regelmäßig eine Umlagerung des Vinyliden- zum Alkinliganden einher. Auf die gleiche Weise gingen **1a** und **b** mit **3b** in die Cluster **5a** und **b** über, und das exemplarisch untersuchte RuCo_2 -System **2d** bildete mit **3a** analog den Vierkerncluster **6d**.

Alle sechs Vierkern-Cluster **4–6** fielen in Form von zwei Isomeren an, die wie **A** und **B** zugeordnet wurden (s.u.). Im Falle von **4c(A)**, **5a(A)**, **5a(B)** und **5b(B)** war wegen der geringen Substanzmenge oder der öligen Konsistenz nur eine spektroskopische Identifizierung möglich. **4c(B)** und **6d(A)** wurden nur durch eine in minimaler Menge auftretende chromatographische Fraktion wahrscheinlich gemacht. Die Isomeren unterscheiden sich außer durch die Lage der Metallatome auch durch die Disposition der CO-Liganden. Die DC-Verfolgung einiger Reaktionsansätze zeigte, daß Isomer **A** das Primärprodukt ist, während die Menge an Isomer **B** später zunimmt. Eine quantitative Umwandlung eines Isomeren **A** durch Erhitzen in **B** gelang jedoch nicht.

Die eigentlich als Primärprodukte der Clusterexpansion zu erwartenden Vierkerncluster mit Vinyliden-Verbrückung traten nur in drei Fällen auf: aus **1b** und **3a** sowie **1a** und **3b** entstanden in ebenfalls geringer Ausbeute die Cluster **7b**



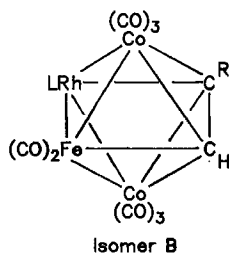
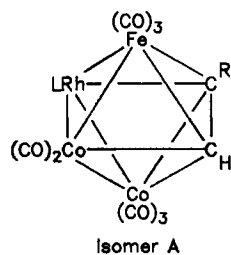
1a: R = H
b: R = Me
c: R = Ph
d: R = *t*Bu

$\text{CpRh}(\text{CO})_2$
3a: Cp = C_5H_5

2d: R = *t*Bu

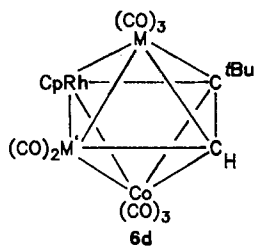
$\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$
3b: $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$

und **8a**; aus **1b** und **3b** war dagegen **8b** mit sehr guter Ausbeute das Hauptprodukt. Anscheinend begünstigt der sperrige C_3Me_3 -Ligand das offenere Molekülgerüst dieser Verbindungen.

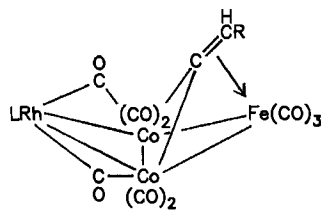


4b, c, d, 5a, b

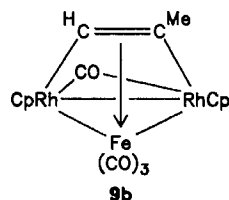
	L	R
4b	Cp	Me
c	Cp	Ph
d	Cp	<i>t</i> Bu
5a	Cp*	H
b	Cp*	Me



Isomer A: M = Ru, M' = Co
Isomer B: M = Co, M' = Ru



	L	R
7b	Cp	Me
8a	Cp*	H
b	Cp*	Me



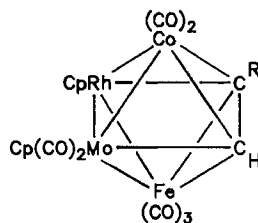
Bei allen Reaktionsansätzen zwischen den Komplexen **1** und **3** war der Verlust der Produkte durch Zersetzung vergleichbar schnell wie die Umsetzung der Edukte. Dies ist der Hauptgrund für die z.T. sehr niedrigen Ausbeuten. Als charakteristisches Zersetzungsprodukt entstand aus **1b** und **3a** in geringer Menge der alkinverbrückte Cluster **9b**, dessen Entstehung auf zweifachen $Co(CO)_3/RhCp$ -Metallaustausch zurückzuführen ist. Für diese Substanz ist bemerkenswert, daß sie im Unterschied zu allen bisher bei uns untersuchten Dreikernkomplexen dieser Art in der Alkin-Form stabiler ist.

Vierkerncluster-Umwandlungen

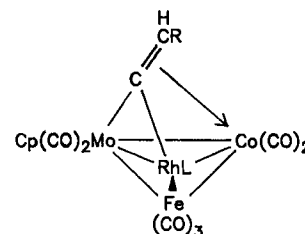
Zur Aufklärung des Verlaufs der hier beschriebenen Expansionsreaktionen bot sich die Untersuchung der Umwandlung zwischen den alkinverbrückten (**4–6**) und den vinylidenverbrückten (**7, 8**) Vierkernclustern an. Die Verfolgung der Reaktionen durch DC-Tests ergab in allen Fällen das unerwartete Ergebnis, daß **7, 8** später auftauchen als **4–6**, womit die vinylidenverbrückten Vierkerncluster als Primärprodukte der Expansionsreaktionen ausgeschlossen werden. Die gegenseitige Umwandlung der beiden Typen ließ sich jedoch an dem Komplexpaar **8b/5b** realisieren:

Durch Behandeln mit Me_3NO ließ sich aus **8b** gezielt eine CO -Gruppe entfernen, wobei **5b** (Isomer A) als einziges Produkt entstand. Umgekehrt führte die Behandlung von **5b(A)** mit CO unter Normaldruck bei Raumtemperatur zu weitgehender Zersetzung, aber als isolierbarem Produkt wieder zu **8b**. Auffällig dabei sind die milden Bedingungen, die die erheblichen Umlagerungen im Metallatomgerüst wie im C_2 -Liganden zwischen **5b** und **8b** zulassen.

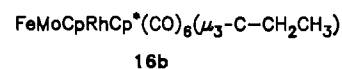
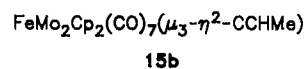
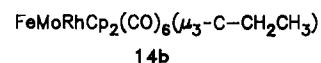
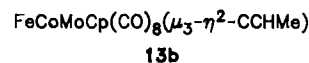
Als Variante zur Untersuchung der Bevorzugung von Alkin- oder Vinylidenliganden auf diesen Clustern wendeten wir den Metallaustausch an. Hierzu wählten wir **4b** und **d** (jeweils Isomer A) und **8b** als Ausgangsverbindungen und $NaMoCp(CO)_3$ als Reagenz zum Austausch von $Co(CO)_3$ - durch $MoCp(CO)_2$ -Bausteinen⁹ aus. In allen drei Fällen traten keine sauberen Reaktionen ein, sondern es entstand ein breitgefächertes Produktspektrum. Die darin vorliegenden und vom Metallaustausch herrührenden Vierkerncluster waren ausgehend von **4b** die Komplexe **10b** und **11b**, ausgehend von **4d** die Komplexe **10d** und **11d** und ausgehend von **8b** der Komplex **12b**. Von diesen war nur **10b** analysenrein, aber **11b** gut genug kristallisierend für eine Strukturanalyse (s.u.). Da auch von dem zu **10b** und **d** analogen Cluster $RuCoMoRhCp_2(CO)_7(Me_2C_2)$ eine Strukturanalyse vorliegt⁹, können über Spektrenvergleich die Konstitutionen aller Cluster **10–12** als gesichert gelten. **11b,d** und **12b** repräsentieren im hier gegebenen Zusammenhang den dritten Typ der Anbindung des C_2 -Liganden auf einem Vierkerncluster.



10b: R = Me
d: R = *t*Bu



11b: L = Cp, R = Me
d: L = Cp, R = *t*Bu
12b: L = Cp*, R = Me



Die Nebenprodukte dieser Umsetzungen waren ausgehend von **4b** die Cluster **13b**^{4b)} und **14b** und ausgehend von **8b** die Cluster **13b, 15b** und **16b**. In geringen Mengen fielen weitere unidentifizierte Komplexe zusammen mit Zersetzungsprodukten an. Die Cluster **13–16** sind jeweils die Produkte von Clusterabbau- und Metallaustausch-Reaktionen. In **13b** und **15b** liegt der verbrückende Ligand wieder in der Vinyliden-Form vor, was der Bevorzugung dieser Form bei Dreikernclustern entspricht⁴. In **14b** und **16b** ist Hydrierung des verbrückenden Liganden zur Alkyldin-Form eingetreten. Zusammensetzung und Struktur aller Produkte **10–16** unterstreichen wieder die Labilität und Mobilität

dieser Spezies im Metallatomgerüst wie im Bereich des C₂-Liganden.

Produktidentifizierung

Das wesentliche Instrument zur Identifizierung der Cluster-Gerüstformen und zur Klarstellung der Isomerieverhältnisse waren die vier Strukturanalysen (s. u.). Durch Spektrenvergleich untereinander (siehe Tab. 1 und 2) sowie mit den im gleichen Zusammenhang entstandenen analogen Alkin- und Vinylidenkomplexen^{7,9)} war dann eine zweifelsfreie Konstitutionszuordnung aller hier neu erhaltenen Komplexe möglich. Eine zusätzliche Absicherung ergab sich durch die EI-Massenspektren für **4b**, **6d**, **7b**, **8a, b**, **9b** und **15b**.

Tab. 1. IR-Daten (C₆H₁₂, cm⁻¹) der neuen Komplexe

Komplex	CO-Valenzschwingungen in cm ⁻¹								
4b(A)	2072st	2040sst	2028sst	2015st	1985st	1970st	1955s	1870s,br	
4b(B)	2060m	2040sst	2030st	1990st	1975s	1858s	1842s		
4c(A)	2060m	2038sst	2020sst	1995m	1982s	1968s	1950ss	1860ss	
4d(A)	2080m	2050st	2030sst	2015sst	1992m	1973m	1960ss	1865s	
4d(B)	2065m	2038sst	2020sst	1995sst	1975s	1860s	1845s		
5a(A)	2065m	2028sst	2010st	1995m	1975m	1960s	1825s		
5a(B)	2062st	2038sst	2018	1985sst	1965s	1808s,br			
5b(A)	2062st	2030sst	2015st	1990m	1975m	1960s	1830s		
5b(B)	2058st	2040sst	2020st	1985sst	1965m	1805ss			
6d(B)	2075m	2035sst	2010m	1990st	1865m	1845m			
7b	2068st	2040sst	2035sst	2015m	1965m	1878m	1855s		
8a	2080st	2033sst	1992m	1960s,br	1865m	1840s			
8b	2070st	2032sst	2030sst	1989m	1957m	1863m	1837s,br		
9b	2020sst	1950st,br	1825m						
10b	2040s	2025m	2010m	1998sst	1982m	1958m	1930s	1805s	
10d	2040s	2025m	2005m	1998sst	1988m	1960m	1955m	1930s	1805s
11b	2052st	2020sst	2005sst	1982m	1960m	1855s,br	1828s,br	1750s,br	
11d	2040sst	2000sst	1995st	1985s	1960s	1830s	1795s	1725s,br	
12b	2040sst	1980sst	1950st	1850m					
14b	2040m	1982st	1975sst	1968m	1928m	1785s			
15b	2040st	1980st	1975m,br	1880s	1875s	1850s			
16b	2030sst	1975sst	1965m	1950m	1920m	1765s			

Tab. 2. ¹H-NMR-Daten (CDCl₃, i. TMS, ppm, Hz) der neuen Komplexe

Komplex	δ /J (H)	δ /J (R)	δ (L)
4b(A)	8.25/2.4 D	3.00	5.12 (Cp)
4b(B)	7.19/2.4 D	2.92	5.00 (Cp)
4c(A)	8.58/1.8 D	7.30 M	4.80 (Cp)
4d(A)	8.12/2.4 D	1.27	4.98 (Cp)
4d(B)	7.29/2.3 D	1.16	4.90 (Cp)
5b(A)	8.41	2.79	1.82 (Cp [*])
5b(B)	-	2.70	1.78 (Cp [*])
6d(B)	7.83/2.9 D	1.18	4.94 (Cp)
7b	5.00/6.0 Q	2.20/6.0 D	5.88 (Cp)
8a	4.22 br	-	1.77 (Cp [*])
8b	5.42/6.4 Q	2.20/6.4 D	1.80 (Cp [*])
9b	9.28, 9.20	2.50	5.35 (Cp)
10b	8.20	3.40	5.10 (MoCp), 4.90 (RhCp)
10d	8.37	1.47	5.15 (MoCp), 4.76 (RhCp)
11b	5.42/6.3 Q	1.64/6.3 D	4.99 (MoCp), 4.63 (RhCp)
11d	6.00	1.17	5.60 (MoCp), 5.07 (RhCp)
12b	5.80/6.3 Q	2.08/6.3 D	5.54 (MoCp), 1.72 (Cp [*])
14b	4.36 M ^a , 4.12 M ^a	1.73/7.1 T	5.34 (MoCp), 5.24 (RhCp)
15b	5.37/6.1 Q	1.80/6.1 D	5.24 (MoCp), 5.21 (RhCp)
16b	4.31 M ^a , 3.97 M ^a	1.65/6.8 T	5.04 (MoCp), 1.80 (Cp [*])

^a) Pro Multipllett 16 Linien.

Die Unterscheidung der beiden Isomeren der Komplexe **4–6** ergibt sich am leichtesten durch das Auftreten von einer (Isomer **A**) bzw. von zwei (Isomer **B**) IR-Banden im CO-Brücken-Bereich. Die Unterscheidung von Alkin- und Vinyliden-verbrückten Komplexen erfolgt am leichtesten anhand der ¹H-NMR-Signallage für das vormalige einzelne acetylenische H-Atom, welche für die Alkin-verbrückten Systeme sehr stark tieffeldverschoben ist. Die NMR-Spektren sind in der Regel einfach zuzuordnen. Signalaufspaltungen durch das Rhodium treten mehrfach auf. Zusammen mit Diastereotopie-Effekten bei **14b** und **16b** ergaben sich daraus Probleme bei der Auffindung von Signalen, und im Falle von **5b(B)** ist das Signal des einzelnen H-Atoms möglicherweise von der Resonanz des restlichen CHCl₃ verdeckt.

Auffällig ist, daß anscheinend bei allen alkinverbrückten Vierkernclustern das Rhodium in der Mitte der Metallatom-Schmetterlingsanordnung sitzt und daß die R-Gruppe des HC₂R-Liganden immer auf derselben Seite wie das Rhodium steht. IR-Spektren und Strukturanalysen zeigen weiterhin, daß in den Vierkernclustern durchgehend CO-Brücken vorliegen. Der Einfachheit halber und wegen der allgemein stark wechselnden Lage dieser Brücken wurde dies in den Formelbildern für **4–8** und **10–12** nicht berücksichtigt.

Die Strukturanalysen von **4b(A)** und **4b(B)** (vgl. Abb. 1 und 2 sowie Tab. 3) legten die Art der Isomerie als Schweratom-Gerüstisomerie fest. Wegen der kristallographischen Ununterscheidbarkeit von Eisen und Cobalt verbleibt ein Rest von Willkür bei der Zuordnung der beiden Isomeren. Sie wurde getroffen aufgrund der Tatsache, daß bei **4b(B)** eine kristallographische Spiegelebene das Molekül in der FeRhC₂-Ebene schneidet. Abbildungen und Tabelle zeigen, daß die Molekülformen der beiden Isomeren sich sehr wenig

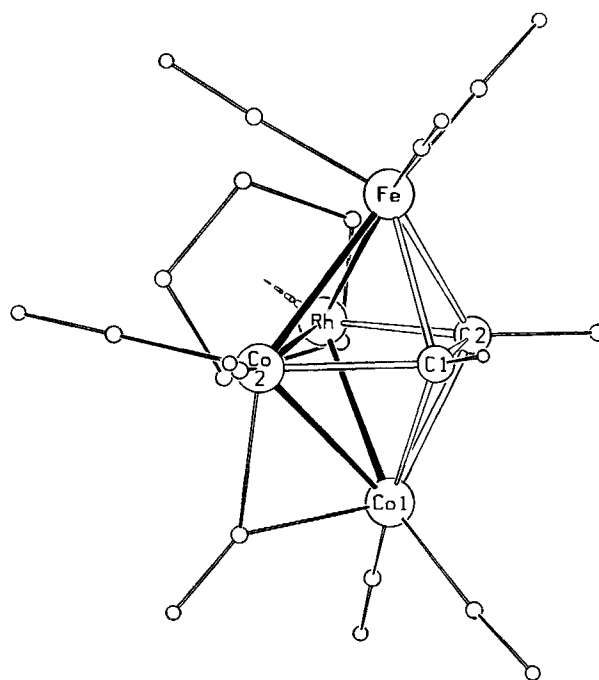


Abb. 1. Molekülstruktur von **4b** (Isomer A). Kleine Kreise: C- und O-Atome

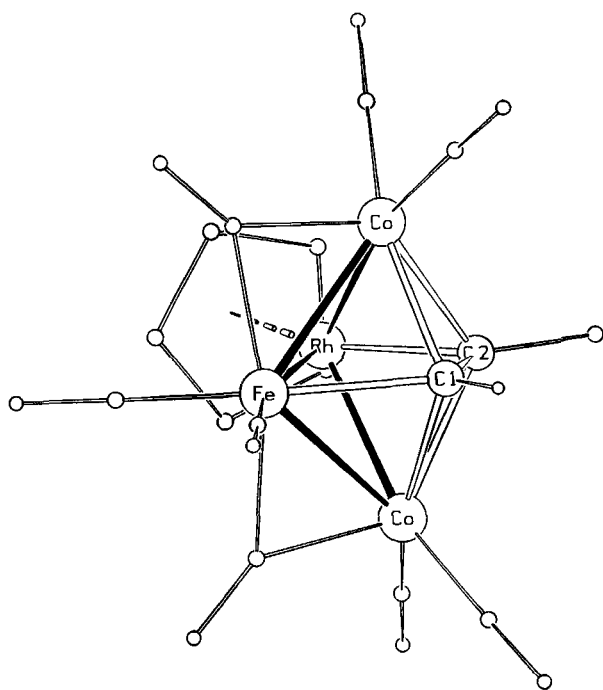


Abb. 2. Molekülstruktur von **4b** (Isomer **B**). Kleine Kreise: C- und O-Atome

Tab. 3. Atomabstände [pm] in den beiden isomeren Clustern **4b(A)** (M1 = Fe, M2 = Co₂) und **4b(B)** (M1 = Co, M2 = Fe)

	4b(A) ^{a)}		4b(B)
Rh-M1	254.8(1)	253.5(1)	251.6(1)
Rh-M2	256.8(1)	255.2(1)	260.8(1)
M1-M2	248.3(2)	248.8(1)	246.7(1)
Rh-Co	250.8(1)	250.8(1)	251.6(1)
M2-Co	241.8(1)	243.2(2)	246.7(1)
Rh-C2	200.5(7)	201.1(7)	200.5(8)
M1-C2	206.0(7)	208.1(7)	210.1(9)
Co-C2	212.4(8)	212.8(7)	210.1(9)
M2-C1	198.3(8)	198.9(8)	211.4(9)
M1-C1	199.6(8)	199.5(8)	198.3(9)
Co-C1	202.0(8)	200.8(8)	198.3(9)
C1-C2	141.2(10)	142.8(10)	140.4(10)

^{a)} Zwei unabhängige Moleküle.

unterscheiden. Signifikant sind das Auftreten von zwei CO-Brücken in Isomer **B** gegenüber einer in Isomer **A** sowie der damit zusammenhängende große Unterschied der M2-C1-Bindungslängen.

Die beiden Strukturbestimmungen ordnen sich ein in eine relativ große Serie von Strukturermittlungen ähnlicher M₄C₂-Komplexe^{9,10}. Zwei wichtige Gemeinsamkeiten werden dabei in **4b(A)** und **4b(B)** gewahrt: Die innere Metall-Metall-Bindung (hier Rh-M2) ist die längste im Molekül, und die Alkin-C-C-Bindung hat eine Länge (hier ca. 141 pm), die etwa in der Mitte zwischen den Werten für die C-C-Doppel- und Einfachbindungen liegt.

Die Strukturbestimmung von **8a** (vgl. Abb. 3 und Tab. 4) verifiziert den seltenen Strukturtyp des offenen Vierkern-

clusters mit einem zwischen den Metallatomen eingebetteten Vinylidenliganden, für den bisher nur die Strukturanalysen von HRu₃NiCp(CO)₉(μ-CCHtBu)¹¹ und FeCo₃Cp(CO)₉(CCH₂)¹² vorliegen. Speziell mit letzterem Komplex herrscht große Verwandtschaft, sowohl was die Bindungslängen als auch was die Position der Cp-Metall-Baugruppe und die Orientierung des CCH₂-Liganden betrifft.

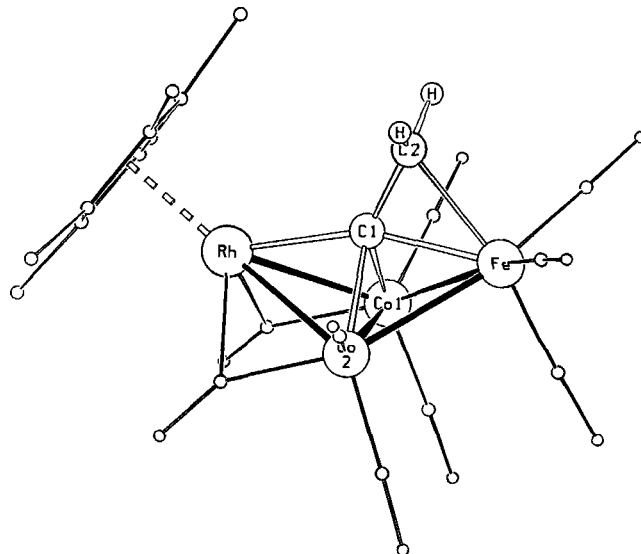


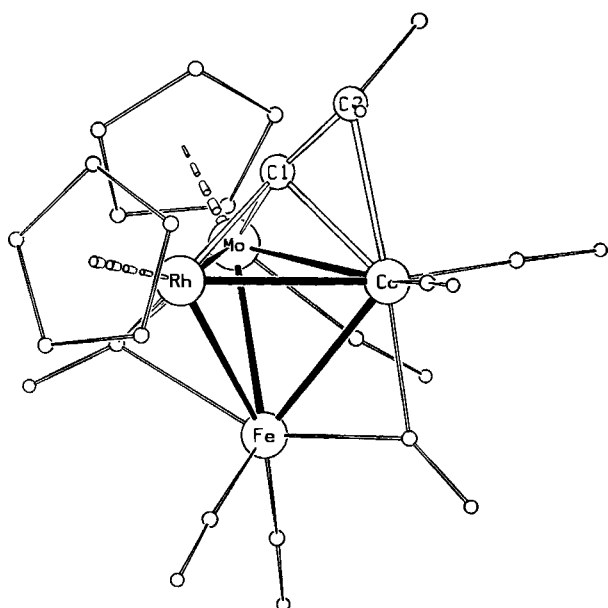
Abb. 3. Molekülstruktur von **8a**. Kleine Kreise: C- und O-Atome

Tab. 4. Atomabstände [pm] in **8a**

Co1-Rh	258.9(1)	Rh-C1	210.2(7)
Co2-Rh	259.8(1)	Co1-C1	191.8(5)
Co1-Fe	258.1(2)	Co2-C1	191.0(7)
Co2-Fe	259.8(2)	Fe-C1	199.8(7)
Co1-Co2	250.0(1)	Fe-C2	209.6(8)
		C1-C2	141.5(10)

Man sieht der Molekülstruktur von **8a** an, daß der nahezu unveränderte Ausgangscluster **1a** als Molekülbestandteil vorliegt, an den seitlich die Cp*Rh-Einheit ankondensiert ist. Damit ist auch impliziert, daß der Vinylidenligand nur an eines der beiden äußeren Metallatome koordiniert ist, mit den charakteristischen Unterschieden der Fe-C-Bindungslängen Fe-C1 (200 pm) und Fe-C2 (210 pm). Das innere C-Atom allerdings befindet sich etwa symmetrisch zwischen allen vier Metallatomen und ähnelt damit den C-Atomen der von den Carbido-Clustern abgeleiteten Komplexe wie Fe₄(CO)₁₂C-CO₂R²⁻¹³. Der Vinyliden-C-C-Abstand in **8a** von 142 pm liegt nahe bei dem der Vergleichskomplexe mit Ru₃Ni¹¹) und FeCO₃-Gerüst¹²). Er ist aber deutlich länger als der in den vinylidenverbrückten Dreikernclustern (Durchschnitt 137 pm^{4,7}). Darin zeigt sich, daß wie bei den Alkinliganden mit steigender Zahl der angebotenen Metallatome die C-C-Bindungsordnung sinkt (Reduktion durch Koordination).

Der Cluster **11b** ist ein weiteres Glied unserer Serie tetraedrischer Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen. Seine Gerüstform (vgl. Abb. 4 und Tab. 5) und die Position

Abb. 4. Molekülstruktur von **11b**. Kleine Kreise: C- und O-AtomeTab. 5. Atomabstände [pm] in **11b** (zwei unabhängige Moleküle)

Mo-Rh	272.1(1)	272.9(1)	Rh-C1	202(1)	201(1)
Mo-Fe	268.3(2)	269.5(2)	Mo-C1	200(1)	197(1)
Mo-Co	282.6(2)	284.9(2)	Co-C1	195(1)	193(1)
Rh-Fe	255.5(2)	255.4(2)	Co-C2	225(1)	225(1)
Rh-Co	261.7(2)	261.5(2)	C1-C2	138(1)	142(1)
Fe-Co	255.9(2)	255.7(2)			

des Vinyliden-Liganden lassen die Herkunft aus **4d** nicht mehr erkennen. Im Gegensatz zu den zahlreichen vinylidenverbrückten Dreikernclustern repräsentiert **11b** auch einen bisher nicht beobachteten Strukturtyp.

Der Vinylidenligand in **11b** ist in bezug auf Orientierung und Bindungsabstände recht ähnlich denen in Dreikernclustern^{4,7}: Seine C–C-Bindungslänge (Durchschnitt 140 pm) liegt am oberen Ende der Skala für Dreikernkomplexe, der drastische Unterschied der Co–C1- und Co–C2-Abstände entspricht der Erwartung, und die Neigung der C1–C2-Achse gegen die MoRhCo-Ebene ist mit 45° im typischen Bereich. Die Verteilung der Metall-Metall-Bindungslängen in **11b** entspricht grob den Radien der beteiligten Atome. Die CO-Liganden sind sehr variantenreich angebunden: terminal, verbrückend, semiverbrückend (über Mo–Fe) und dreifachverbrückend (über MoRhFe). In formaler Betrachtungsweise läßt sich **11b** als vinylidenverbrückter MoRhCo-Cluster ansehen, an den unten eine Fe(CO)₃-Gruppe angefügt ist. Chemisch ergibt sich allerdings keine Rechtfertigung für diese Formulierung, denn ein eventueller Abbau von **11b** zu **14b** geht nicht mit einem Verlust des Eisencarbonyl-Bausteins, sondern dem eines Cobaltcarbonyl-Bausteins einher.

Diskussion

Die vorliegende Arbeit demonstriert, daß für ein Reaktionssystem mehrfach der Wechsel zwischen der Alkin- und

der Vinyliden-Form des C₂HR-Liganden stattfinden kann. Bei der Darstellung des Vierkernclusters **11b** aus Co₂(CO)₈(μ-HC≡CMe) über **1b** und **4b** ist jeder Reaktionsschritt von einem Wechsel des C₂HR-Bindungsmodus begleitet. Sowohl die Zahl der Metallatome als auch (bei Vierkernclustern) die elektronische Struktur entscheiden darüber, welche Art der Verknüpfung verwirklicht wird. Unmittelbare Parallelen zur Oberflächenchemie drängen sich auf, wo die Reaktivität adsorbierter Substrate auch von der Oberflächenform und der Bedeckungsdichte abhängt.

Im einzelnen scheint bei Dreikernclustern eindeutig die Anbindung als Vinyliden bevorzugt zu sein. Bei den Vierkernclustern überwiegen die *closo*-M₄C₂-Gerüste mit Alkin-Anbindung. Beide Feststellungen gelten auch für C₂R(SiR₃)-Liganden, in denen die Silylgruppe genau so wanderungsfähig ist wie das H-Atom des C₂RH-Liganden⁷. Die Feststellung, daß bei den Vierkernclustern durch nur geringfügige Modifikation die Vinyliden-Anbindung wieder die bevorzugte wird, wird hier zum ersten Mal gemacht. Gleichmaßen wurde die reversible Umwandlung beider Formen am Beispiel von **5b(A)** und **8b** hier erstmals beobachtet.

Im Sinne der *Wade*-Regeln sind die Cluster **4–6** und **10** *closo*-M₄C₂-Gebilde mit der korrekten Zahl von 7 Skelettelektronenpaaren. Ihre Häufigkeit¹⁰ unterstreicht die Begünstigung ihrer Form und Elektronenzahl, obgleich sie nach der 18e-Regel ungesättigt sind. Die CO-Addition an **5b(A)** zu **8b** und dessen Decarbonylierung wieder zu **5b(A)** zeigen, daß die Erhöhung der Elektronenzahl nicht zu einer „Sättigung“ des M₄C₂-Clusters führt, sondern zu einer Gerüstumwandlung: Die vinylidenverbrückten offenen Vierkerncluster **7** und **8** lassen sich schlecht nach den *Wade*-Regeln formulieren, gehorchen dafür aber der 18e-Regel.

Die letztere Feststellung läßt sich möglicherweise dahingehend verallgemeinern, daß bei Vinylidenverbrückung die 18e-Regel zu gelten hat. Denn sie gilt auch für die Cluster **11** und **12**, die durch Metalltausch entstehen. Deren Gesamtelektronenzahl (60) ist dieselbe wie die der *closo*-M₄C₂-Cluster **10**, denen im Sinne der 18e-Regel zwei Elektronen fehlen. Der Clustertyp **11/12** wurde bisher von uns nur für diesen Spezialfall der Zusammensetzung (FeCoMoRh) gefunden. Wegen Zersetzungen bei thermischer Belastung konnten wir auch noch nicht eindeutig feststellen, ob Typ **10** oder Typ **11/12** der bevorzugte ist.

Die Geometrie des Metallatomgerüsts unterscheidet klar die drei Typen von Vierkernclustern: Die Tetraedergebilde **11** und **12**, die Oktaederabkömmlinge **4–6** und **10** und die Bicyclobutanabkömmlinge **7** und **8**. In allen dreien läßt sich der M₄-Kern als Schmetterlingsgerüst (zwei über eine gemeinsame Kante verknüpfte Dreiecke) klassifizieren. Dann reicht zur Beschreibung der Form eine einzige Variable, der Interplanarwinkel der beiden Dreiecke. Dieser ist in **11b** mit 78° erwartungsgemäß am kleinsten, da der „Schmetterling“ hier ein echtes Tetraeder ist. Die deutlich offenere Form von **4b(A)** und **4b(B)** zeigt sich in Interplanarwinkeln von 111 bzw. 113°. Am weitesten geöffnet ist das M₄-Gerüst dann in **8a** mit einem Interplanarwinkel von 125°, entsprechend der Tatsache, daß das innere C-Atom des Vinylidenliganden

Platz auf der Verbindungslinie des Eisen- und Rhodiumatoms beansprucht.

Eine andere Art der Veränderung der Gerüstform ist die durch Isomerie, wie bei den Clustern 4–6 beobachtet. Diese lassen sich als Oktaeder mit fünf verschiedenen Spitzen betrachten, was 15 Isomere zuläßt. Deren Vielfalt scheint dadurch eingeschränkt zu sein, daß das Rhodium immer einen Platz im Rumpf der Schmetterlingsanordnung einnimmt und daß der Alkin-Substituent R immer auf der Seite des Rhodiums steht. Mit dieser Einschränkung verbleiben tatsächlich nur die beiden beobachteten Isomeren (und deren Enantiomere). Für den analogen Fall von Vierkernkomplexen interner Alkine⁹⁾ beobachteten wir nicht diese Verwirklichung der Isomeriemöglichkeiten, dafür aber eine andere.

Als letztes verdient die C–C-Bindungslänge in den hier untersuchten Komplexen Beachtung. Sie liegt in alkinverbrückten Dreikernclustern bei 133–140 pm¹⁴⁾, in vinylidenverbrückten Dreikernclustern bei 135–139 pm⁴⁾ und in den *closo*-M₄C₂-Vierkernclustern bei 134–146 pm¹⁰⁾. Die Zahlen verdeutlichen ihre Aufweitung mit zunehmender Metallkoordination und den geringen Unterschied zwischen der Alkin- und der Vinyliden-Form. Die hier untersuchten vier Molekülstrukturen bestätigen diese Aussagen. Für die beiden alkinverbrückten Cluster 4b werden C–C-Abstände von 140–143 pm gefunden, für den offenen vinylidenverbrückten Cluster 8a 142 pm und für den tetraedrischen vinylidenverbrückten Cluster 11b 138 bzw. 142 pm. Die Abstände für die alkinverbrückten Cluster liegen nahe dem Durchschnittswert¹⁰⁾, die Abstände für die vinylidenverbrückten Cluster ordnen sich zusammen mit denen der zwei Vergleichskomplexe^{11,12)} in den Bereich von 138–144 pm

Tab. 6. Details der Clusterexpansionen

Ausgangsverb.	RhCp(CO) ₂		Reakt.	Chromatogr.	Produkt	Ausbeute				
	mg	mmol				mg	%			
1b	400	0.86	224	1.00	2d	A	braun	1b	50	13
						B	rot	4b(A)	180	34
						B	rot	4b(B)	50	10
						C	grün	9b	15	3
						D	braun	unbekannt	wenig	
E	grün	7b	30	6						
1c	530	1.04	246	1.1	1d	B	braun	1c	400	75
						C	orange	4c(A)	60	9
						C	orange	4c(B)	Spur	
1d	420	0.83	201	0.90	3d	A	braun	1d	80	19
						B	rot	4d(A)	70	13
						B	rot	4d(B)	180	33
1a	200	0.44	200	0.68	1d	C	braun	1a	150	75
						C	orange	3b	130	65
						C	rot	5a(A)	5	1
						C	rot	5a(B)	5	1
						C	grün	8a	20	7
1b	470	1.01	190	1.42	2h	C	braun	1b	100	21
						C	orange	5b(A)	22	3
						C	orange	5b(B)	5	1
						C	grün	8b	460	68
2d	550	1.00	180	1.34	4d	B	rot	2d	400	72
						C	gelb	6d(A)	Spur	
						C	orange	6d(B)	20	3

^{a)} Elutionsmittel A: Hexan, B: Hexan/Benzol (7:1), C: Hexan/Benzol (4:1), D: Hexan/Benzol (1:1), E: Benzol.

ein. Damit ist auch für Vierkerncluster kaum ein Unterschied zwischen Alkin- und Vinyliden-C–C-Abständen zu konstatieren. Die damit angedeutete gleiche Stärke der C–C-Wechselwirkung trotz unterschiedlichen Bindungstyps bedarf noch einer theoretischen Bearbeitung.

Die Arbeit wurde vom *Fonds der chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken und die verwendeten Computerprogramme¹⁵⁾ waren wie beschrieben. Die Ausgangsverbindungen wurden nach den genannten Literaturvorschriften dargestellt. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 7 charakterisiert.

Clusterexpansionen: Die Umsetzungen wurden in 150 ml siedendem Toluol durchgeführt (1a mit 3b in 50 ml siedendem Pentan). Das Reagens 3a bzw. 3b kam als 0,1 M Maßlösung zum Einsatz. Die Details zu Ansatzgröße, Reaktionszeit und Chromatographie sowie die Produkte sind in Tab. 6 zusammengefaßt. Nach beendeter

Tab. 7. Charakterisierung der neuen Komplexe

Komplex	Farbe	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	Co	
4b(A)	rot	172	C ₁₆ H ₉ Co ₂ FeO ₈ Rh (605.9)	Ber.	31.79	1.50	19.45
				Gef.	31.75	1.47	19.33
				Molmasse = 606 (EI-MS)			
4b(B)	rot	164	C ₁₆ H ₉ Co ₂ FeO ₈ Rh (605.9)	Ber.	31.79	1.50	19.45
				Gef.	31.79	1.43	19.12
4c(A)	rot	01	C ₂₁ H ₁₁ Co ₂ FeO ₈ Rh (667.7)	Ber.			17.64
4d(A)	rot	188	C ₁₉ H ₁₅ Co ₂ FeO ₈ Rh (647.9)	Ber.	35.21	2.33	18.19
4d(B)	rot	182	C ₁₉ H ₁₅ Co ₂ FeO ₈ Rh (647.9)	Gef.	35.07	2.34	18.25
				Ber.	35.21	2.33	18.19
5b(A)	rot	134	C ₂₁ H ₁₉ Co ₂ FeO ₈ Rh (676.1)	Ber.	37.30	2.83	17.43
				Gef.	37.75	2.84	17.08
5b(B)	rot	01	C ₂₁ H ₁₉ Co ₂ FeO ₈ Rh (676.1)	Ber.			17.43
				Gef.			17.89
6d(B)	rot	230	C ₁₉ H ₁₅ Co ₂ O ₈ RhRu (693.2)	Ber.	32.91	2.18	17.00
				Gef.	32.76	1.92	16.73
				Molmasse = 693 (EI-MS)			
7b	schwarz	173	C ₁₇ H ₉ Co ₂ FeO ₈ Rh (633.9)	Ber.	32.20	1.43	18.72
				Gef.	32.32	1.41	18.65
				Molmasse = 606 (EI-MS)			
8a	schwarz	182	C ₂₁ H ₁₇ Co ₂ FeO ₈ Rh (690.0)	Ber.	36.54	2.48	17.08
				Gef.	36.98	2.74	17.56
				Molmasse = 690 (EI-MS)			
8b	schwarz	185	C ₂₂ H ₁₉ Co ₂ FeO ₈ Rh (704.1)	Ber.	37.52	2.72	16.74
				Gef.	37.71	2.67	16.48
				Molmasse = 704 (EI-MS)			
9b	schwarz	164	C ₁₇ H ₁₄ FeO ₄ Rh ₂ (544.1)	Ber.	37.52	2.59	10.26
				Gef.	37.34	2.38	10.71
				Molmasse = 544 (EI-MS)			
10b	schwarz	01	C ₂₀ H ₁₄ CoFeMoO ₇ Rh (680.0)	Ber.			8.67
				Gef.			8.69
10d	schwarz	01	C ₂₃ H ₂₀ CoFeMoO ₇ Rh (722.0)	Ber.			8.16
				Gef.			8.39
11b	schwarz	194	C ₂₀ H ₁₄ CoFeMoO ₇ Rh	Ber.	36.80	2.19	8.88
				Gef.	35.32	2.08	8.24
11d	schwarz	01	C ₂₃ H ₂₀ CoFeMoO ₇ Rh (722.1)	Ber.			8.16
				Gef.			7.85
12b	schwarz	01	C ₂₅ H ₂₄ CoFeMoO ₇ Rh (750.1)	Ber.			7.86
				Gef.			7.52
14b	schwarz	194	C ₁₉ H ₁₅ FeMoO ₆ Rh (594.1)	Ber.	38.41	2.54	9.40 ^{a)}
				Gef.	37.94	2.54	9.05 ^{a)}
15b	schwarz	138	C ₂₀ H ₁₄ FeMoO ₇ (614.0)	Ber.	39.12	2.30	9.10 ^{a)}
				Gef.	38.20	2.17	9.51 ^{a)}
				Molmasse = 614 (EI-MS)			
16b	schwarz	175	C ₂₄ H ₂₅ FeMoO ₆ Rh (664.2)	Ber.	43.39	3.80	8.41 ^{a)}
				Gef.	42.85	3.64	7.92 ^{a)}

Reaktion wurde stets das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (3 \times 50 cm) chromatographiert. Hierbei konnten die Isomeren der alkinverbrückten Spezies in den rotfarbenen Fraktionen nur als Gemisch eluiert werden. Durch eine anschließende Mitteldruckchromatographie mit einer MPLC-Säule (23 \times 460 mm) konnten diese Isomergemische jeweils getrennt werden.

Umwandlungen zwischen 8b und 5b:

1. 0.10 g (0.14 mmol) **8b** wurden mit 0.010 g (0.14 mmol) Me₃NO in 50 ml Hexan gelöst. Dann wurde 1 d bei Raumtemp. und anschließend 5 h unter Rückfluß gerührt. Nach Einengen der Lösung i.Vak. zur Trockne wurde der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2 \times 20 mm) chromatographiert: 1. Fraktion (rot, Hexan/Benzol 7:1): 44 mg (47%) **5b(A)**. – 2. Fraktion (grün, Hexan/Benzol 5:1): 20 mg (20%) **8b**.

2. Eine Lösung von 0.04 g (0.06 mmol) **5b(A)** in 30 ml Hexan wurde bei Raumtemp. mit CO-Gas gesättigt und 1 d bei dieser Temp. gerührt. Hierbei trat erhebliche Zersetzung ein. Dünnschichtchromatographische Aufarbeitung mit Benzol/Hexan (7:1) lieferte jedoch ca. 2 mg (5%) unreines **8b**.

Metall austauschreaktionen:

1. An **4b**: Eine Lösung von 200 mg (0.33 mmol) des Isomeren **A** von **4b** und 180 mg (0.66 mmol) Na[MoCp(CO)₃] in 50 ml THF wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand in wenig Benzol gelöst und über eine Kieselgelsäule (2 \times 50 cm) chromatographiert; Elutionsmittel Hexan/Benzol (3:1): 1. Fraktion (braun): gering, **4b(A)**. – 2. Fraktion (braun): 10 mg (6%) **13b**. – 3. Fraktion (rotbraun): 15 mg (8%) **14b**. – 4. Fraktion (braun): 5 mg (2%) **10b**. – 5. Fraktion (braun): 45 mg (20%) **11b**.

2. An **4d**: Eine Lösung von 40.0 mg (0.06 mmol) **4d(A)** und 24.0 mg (0.09 mmol) Na[MoCp(CO)₃] in 20 ml THF wurde 2 d unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2 \times 20 cm) chro-

Tab. 8. Kristallographische Details

	4b(A)	4b(B)	8a	11b
kristallisiert aus	Hexan	Hexan	Pentan	Hexan
Kristall-Länge [mm]	0.50	0.25	0.30	0.70
-Breite [mm]	0.30	0.15	0.20	0.20
-Dicke [mm]	0.10	0.15	0.20	0.12
Farbe	rot	rot	schwarz	schwarz
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Pnma	P2 ₁ /c	P2 ₁
Z	8	4	4	4
a [pm]	834.5(6)	1643.8(5)	1577.6(4)	977.5(3)
b [pm]	1474.2(6)	1173.8(6)	1051.2(3)	1541.6(3)
c [pm]	3113.7(8)	984.4(4)	1626.4(4)	1441.9(5)
α [Grad]	90	90	90	90
β [Grad]	90.16(4)	90	115.06(2)	90.29(2)
γ [Grad]	90	90	90	90
Zellvolumen [nm ³]	3.830	1.900	2.443	2.144
$d_{\text{ber.}}$ [gcm ⁻³]	2.10	2.12	1.88	2.12
$d_{\text{gef.}}$ [gcm ⁻³]	2.00	2.05	1.82	2.11
μ [cm ⁻¹]	31.6	35.0	24.9	26.1
Abs.-Korr.	empirisch	empirisch	empirisch	empirisch
2 θ -Bereich	2-46	2-46	2-45	2-46
Reflexe	3961	1235	2509	2984
Variable	467	149	255	377
R-Wert	0.035	0.028	0.032	0.030
Restelektro-nen-	+0.6	+0.5	+0.6	+1.2
Dichte [10 ⁻⁶ e/pm ³]	-0.6	-0.4	-0.5	-0.6

Tab. 9. Atomparameter für **4b(A)**

Atom	X	Y	Z	U _{Eq}
Molekül 1				
Rh1	0.1063(1)	0.2191(0)	0.1970(0)	0.0378(3)
Fe1	0.2520(1)	0.3452(1)	0.2372(0)	0.0502(7)
Co1	0.0426(1)	0.3294(1)	0.1381(0)	0.0478(6)
Co2	0.3194(1)	0.3183(1)	0.1606(0)	0.0483(6)
C1	0.153(1)	0.3999(5)	0.1848(3)	0.050(5)
C2	0.0346(9)	0.3476(5)	0.2057(2)	0.045(4)
C3	-0.123(1)	0.3784(6)	0.2258(3)	0.074(6)
C10	0.025(2)	0.0800(8)	0.1762(2)	0.050(4)
C11	0.178(2)	0.0707(8)	0.1958(2)	0.049(3)
C12	0.167(2)	0.1020(8)	0.2388(2)	0.051(3)
C13	0.006(2)	0.1308(8)	0.2458(2)	0.060(3)
C14	-0.081(2)	0.1172(8)	0.2071(2)	0.054(3)
C10 ¹	0.092(3)	0.115(1)	0.2500(5)	0.042(5)
C11 ¹	-0.066(3)	0.131(1)	0.2350(5)	0.032(5)
C12 ¹	-0.074(3)	0.105(1)	0.1912(5)	0.052(9)
C13 ¹	0.080(3)	0.073(1)	0.1790(5)	0.064(9)
C14 ¹	0.183(3)	0.079(1)	0.2154(5)	0.065(7)
C20	0.163(1)	0.3407(7)	0.2880(3)	0.080(7)
O20	0.102(1)	0.3376(7)	0.3212(3)	0.145(8)
C21	0.411(1)	0.2698(6)	0.2466(3)	0.068(6)
O21	0.5153(9)	0.2200(5)	0.2548(3)	0.099(5)
C22	0.366(1)	0.4438(7)	0.2479(3)	0.074(6)
O22	0.441(1)	0.5073(5)	0.2538(3)	0.121(7)
C30	0.225(1)	0.3006(6)	0.1044(3)	0.068(6)
O30	0.2585(9)	0.2821(6)	0.0693(2)	0.098(5)
C31	-0.026(1)	0.4243(7)	0.1081(3)	0.078(7)
O31	-0.072(1)	0.4870(6)	0.0910(3)	0.136(7)
C32	-0.089(1)	0.2486(6)	0.1182(3)	0.068(6)
O32	-0.1762(9)	0.1963(5)	0.1034(2)	0.109(6)
C40	0.436(1)	0.2195(8)	0.1567(3)	0.075(7)
O40	0.5107(9)	0.1551(6)	0.1535(3)	0.117(7)
C41	0.466(1)	0.4011(7)	0.1480(3)	0.076(7)
O41	0.5622(9)	0.4547(6)	0.1434(3)	0.119(7)
Molekül 2				
Rh2	0.2406(1)	0.7150(1)	0.5543(0)	0.0486(3)
Fe2	0.4557(1)	0.8270(1)	0.5322(0)	0.0448(6)
Co3	0.4521(1)	0.7705(1)	0.6075(0)	0.0523(6)
Co4	0.4527(1)	0.6128(1)	0.5846(0)	0.0531(6)
C5	0.5642(8)	0.7182(5)	0.5569(2)	0.045(4)
C6	0.4508(8)	0.6865(5)	0.5259(2)	0.046(4)
C7	0.483(1)	0.6378(6)	0.4843(3)	0.066(6)
C50	0.041(2)	0.720(2)	0.5077(3)	0.072(4)
C51	0.027(2)	0.639(2)	0.5320(3)	0.069(4)
C52	0.002(2)	0.664(2)	0.5756(3)	0.064(5)
C53	-0.001(2)	0.760(2)	0.5781(3)	0.069(4)
C54	0.024(2)	0.795(2)	0.5362(3)	0.089(5)
C50 ¹	0.036(2)	0.766(2)	0.5143(8)	0.043(5)
C51 ¹	0.006(2)	0.786(2)	0.5583(8)	0.048(5)
C52 ¹	-0.004(2)	0.702(2)	0.5806(8)	0.052(7)
C53 ¹	0.018(2)	0.631(2)	0.5504(8)	0.08(1)
C54 ¹	0.043(2)	0.671(2)	0.5095(8)	0.051(6)
C60	0.635(1)	0.8897(6)	0.5237(3)	0.063(6)
O60	0.7493(9)	0.9301(5)	0.5182(3)	0.098(5)
C61	0.387(1)	0.8477(6)	0.4799(3)	0.059(5)
O61	0.3415(9)	0.8591(5)	0.4453(2)	0.100(5)
C62	0.356(1)	0.9161(7)	0.5588(3)	0.086(7)
O62	0.293(1)	0.9791(5)	0.5721(3)	0.124(7)
C70	0.410(1)	0.6558(6)	0.6399(3)	0.076(7)
O70	0.373(1)	0.6326(5)	0.6743(2)	0.117(6)
C71	0.621(1)	0.8182(6)	0.6345(3)	0.064(6)
O71	0.7286(8)	0.8492(5)	0.6515(2)	0.093(5)
C72	0.304(1)	0.8269(7)	0.6378(3)	0.070(6)
O72	0.208(1)	0.8616(6)	0.6580(2)	0.112(6)
C80	0.313(1)	0.5241(6)	0.5811(3)	0.061(6)
O80	0.2276(9)	0.4649(5)	0.5798(2)	0.096(5)
C81	0.623(1)	0.5468(7)	0.5968(4)	0.087(7)
O81	0.7329(9)	0.5055(5)	0.6054(4)	0.139(8)

matographiert: 1. Fraktion (rot, Hexan/Benzol 5:1): Spur **4d**. — 2. Fraktion (braun, Hexan/Benzol 1:1): 5 mg (11%) **10d**. — 3. Fraktion (braun, Hexan/Benzol 1:1): 9 mg (21%) **11d**.

3. An **8b**: Eine Lösung von 150 mg (0.21 mmol) **8b** und 175 mg (0.65 mmol) Na[MoCp(CO)₃] in 50 ml THF wurde unter Rückfluß

Tab. 10. Atomparameter für **4b(B)**

Atom	X	Y	Z	U _{Eq}
Rh	0.0935(0)	0.2500(0)	0.2480(1)	0.0367(4)
Fe	0.1585(1)	0.2500(0)	0.4897(1)	0.0393(7)
Co	0.1938(1)	0.1009(1)	0.3231(1)	0.0360(4)
C1	0.2498(5)	0.2500(0)	0.3385(9)	0.037(5)
C2	0.2133(5)	0.2500(0)	0.2096(8)	0.030(4)
C3	0.2569(7)	0.2500(0)	0.0716(9)	0.047(6)
C10	-0.0402(7)	0.2500(0)	0.283(2)	0.10(1)
C11	-0.0200(5)	0.1538(9)	0.213(1)	0.091(7)
C12	0.0120(4)	0.3115(7)	0.0828(9)	0.074(5)
C20	0.1411(6)	0.4155(7)	0.4882(8)	0.056(5)
O20	0.1115(6)	0.4904(6)	0.5567(9)	0.092(5)
C21	0.2236(7)	0.2500(0)	0.634(1)	0.054(6)
O21	0.2655(6)	0.2500(0)	0.7258(8)	0.084(6)
C22	0.0664(8)	0.2500(0)	0.585(1)	0.080(9)
O22	0.0080(7)	0.2500(0)	0.646(1)	0.14(1)
C30	0.2808(4)	0.0140(5)	0.3516(7)	0.045(4)
O30	0.3371(3)	-0.0390(4)	0.3714(6)	0.074(4)
C31	0.1390(5)	0.0021(6)	0.2257(7)	0.059(5)
O31	0.1047(5)	-0.0647(5)	0.1617(7)	0.107(5)

Tab. 11. Atomparameter für **8a**

Atom	X	Y	Z	U _{Eq}
Rh	0.3158(0)	0.0232(0)	0.2396(0)	0.0297(2)
Co1	0.2844(1)	-0.1336(1)	0.3463(1)	0.0351(4)
Co2	0.2029(1)	-0.1691(1)	0.1787(1)	0.0356(4)
Fe	0.1041(1)	-0.1491(1)	0.2717(1)	0.0449(5)
C1	0.1937(4)	-0.0323(6)	0.2518(4)	0.035(3)
C2	0.1177(5)	0.0439(7)	0.2471(6)	0.049(4)
C10	0.3120(3)	0.2365(4)	0.2631(3)	0.040(2)
C11	0.4055(3)	0.1907(4)	0.3024(3)	0.040(2)
C12	0.4260(3)	0.1415(4)	0.2315(3)	0.046(2)
C13	0.3453(3)	0.1570(4)	0.1485(3)	0.043(2)
C14	0.2748(3)	0.2157(4)	0.1680(3)	0.042(2)
C15	0.2644(5)	0.3058(7)	0.3121(5)	0.057(2)
C16	0.4706(5)	0.2024(7)	0.4009(5)	0.055(2)
C17	0.5207(5)	0.0922(8)	0.2416(5)	0.064(2)
C18	0.3394(5)	0.1293(8)	0.0562(5)	0.062(2)
C19	0.1796(5)	0.2542(8)	0.0988(5)	0.062(2)
C20	0.3261(5)	-0.2888(7)	0.3867(5)	0.048(4)
O20	0.3555(4)	-0.3873(5)	0.4137(4)	0.076(3)
C21	0.3995(5)	-0.0947(6)	0.3440(4)	0.043(4)
O21	0.4804(3)	-0.1125(5)	0.3783(3)	0.065(3)
C22	0.2871(5)	-0.0563(7)	0.4436(5)	0.052(4)
O22	0.2884(5)	-0.0034(7)	0.5057(4)	0.101(4)
C30	0.2200(5)	-0.3361(8)	0.1769(5)	0.055(4)
O30	0.2301(5)	-0.4428(5)	0.1736(4)	0.091(4)
C31	0.3062(5)	-0.1308(6)	0.1551(4)	0.045(3)
O31	0.3511(4)	-0.1617(5)	0.1168(4)	0.067(3)
C32	0.1107(5)	-0.1412(7)	0.0699(5)	0.055(4)
O32	0.0536(4)	-0.1237(7)	-0.010(4)	0.102(4)
C40	0.1227(5)	-0.3144(8)	0.2990(6)	0.068(5)
O40	0.1294(5)	-0.4208(6)	0.3155(6)	0.105(5)
C41	0.0086(5)	-0.1657(7)	0.1821(6)	0.058(4)
O41	0.0803(4)	-0.1787(6)	0.1237(4)	0.084(4)
C42	0.0655(6)	-0.1068(8)	0.3557(6)	0.067(5)
O42	0.0407(5)	-0.0774(8)	0.4092(5)	0.120(5)

Tab. 12. Atomparameter für **11b**

Atom	X	Y	Z	U _{Eq}
Molekül 1				
Mo1	0.1186(1)	0.0000(0)	0.1020(1)	0.0221(5)
Rh1	0.2857(1)	0.0691(1)	-0.0126(1)	0.0240(4)
Fe1	0.3209(2)	-0.0890(1)	0.0389(1)	0.0223(7)
Co1	0.1132(2)	-0.0514(1)	-0.0867(1)	0.0308(8)
C1	0.078(1)	0.0565(7)	-0.0245(7)	0.023(5)
C2	-0.018(1)	0.0694(9)	-0.1046(9)	0.038(7)
C3	-0.173(1)	0.0607(9)	-0.1056(9)	0.042(7)
C10	-0.0461(9)	0.0966(5)	0.1445(6)	0.049(4)
C11	0.0789(9)	0.1102(5)	0.2081(6)	0.046(3)
C12	0.1105(9)	0.0327(5)	0.2603(6)	0.046(3)
C13	0.0051(9)	-0.0289(5)	0.2289(6)	0.042(3)
C14	-0.0917(9)	0.0107(5)	0.1573(6)	0.047(3)
C15	0.324(1)	0.0230(8)	0.1377(8)	0.036(6)
O15	0.4222(9)	0.0426(6)	0.1925(6)	0.045(5)
C16	0.097(1)	-0.1277(9)	0.0828(9)	0.039(7)
O16	0.058(1)	-0.1977(6)	0.0860(8)	0.054(6)
C20	0.3149(9)	0.1543(7)	-0.1331(5)	0.055(4)
C21	0.4405(9)	0.1085(7)	-0.1034(5)	0.053(4)
C22	0.4921(9)	0.1337(7)	-0.0095(5)	0.056(4)
C23	0.3986(9)	0.1950(7)	0.0188(5)	0.055(4)
C24	0.2891(9)	0.2077(7)	-0.0576(5)	0.054(4)
C30	0.243(1)	-0.1490(9)	-0.0768(8)	0.038(6)
O30	0.272(1)	-0.2119(7)	-0.1123(8)	0.071(7)
C31	0.486(1)	-0.0776(9)	0.0055(9)	0.039(7)
O31	0.595(1)	-0.0731(8)	-0.0143(8)	0.070(7)
C32	0.365(1)	-0.1808(9)	0.1136(8)	0.035(7)
O32	0.395(1)	-0.2372(7)	0.1618(7)	0.055(6)
C40	0.147(1)	-0.033(1)	-0.2027(8)	0.040(7)
O40	0.169(1)	-0.0211(9)	-0.2769(6)	0.071(7)
C41	-0.029(1)	-0.1229(8)	-0.1157(9)	0.043(7)
O41	-0.116(1)	-0.1715(7)	-0.1324(8)	0.069(7)
Molekül 2				
Mo2	-0.3850(1)	-0.1478(1)	0.5908(1)	0.0224(5)
Rh2	-0.2878(1)	-0.0294(1)	0.4766(1)	0.0232(4)
Fe2	-0.1355(2)	-0.1591(1)	0.5350(1)	0.0249(7)
Co2	-0.3414(2)	-0.1835(1)	0.4039(1)	0.0276(7)
C5	-0.456(1)	-0.1060(7)	0.4632(7)	0.025(5)
C6	-0.550(1)	-0.1191(8)	0.3786(8)	0.031(6)
C7	-0.679(1)	-0.174(1)	0.3746(9)	0.045(8)
C50	-0.6029(8)	-0.1053(6)	0.6252(6)	0.047(3)
C51	-0.5954(8)	-0.1970(6)	0.6332(6)	0.041(3)
C52	-0.4860(8)	-0.2179(6)	0.7072(6)	0.051(4)
C53	-0.4259(8)	-0.1390(6)	0.7450(6)	0.043(3)
C54	-0.4981(8)	-0.0694(6)	0.6943(6)	0.049(4)
C55	-0.224(1)	-0.0715(8)	0.6312(8)	0.031(6)
O55	-0.1536(8)	-0.0241(7)	0.6866(6)	0.045(5)
C56	-0.299(1)	-0.2633(8)	0.5768(8)	0.031(6)
O56	-0.2729(9)	-0.3367(6)	0.5818(7)	0.047(5)
C60	-0.1702(9)	0.0975(7)	0.4959(6)	0.055(4)
C61	-0.1792(9)	0.0715(7)	0.4006(6)	0.048(3)
C62	-0.3216(9)	0.0667(7)	0.3608(6)	0.058(4)
C63	-0.4007(9)	0.0898(7)	0.4314(6)	0.079(5)
C64	-0.3072(9)	0.1088(7)	0.5149(6)	0.075(5)
C70	-0.013(1)	-0.0880(9)	0.5016(9)	0.043(3)
O70	0.080(1)	-0.0487(7)	0.4818(7)	0.062(3)
C71	-0.019(1)	-0.2174(8)	0.6134(8)	0.036(3)
O71	0.065(1)	-0.2515(7)	0.6695(7)	0.059(3)
C80	-0.318(1)	-0.1510(8)	0.2915(8)	0.032(3)
O80	-0.308(1)	-0.1291(7)	0.2153(7)	0.058(3)
C81	-0.405(1)	-0.2871(8)	0.3726(8)	0.032(3)
O81	-0.449(1)	-0.3544(7)	0.3471(7)	0.063(3)
C82	-0.152(1)	-0.2268(9)	0.4241(9)	0.044(3)
O82	-0.078(1)	-0.2669(8)	0.3843(8)	0.075(3)

gerührt. Nach 1 d war alles Edukt umgesetzt, und die Reaktionslösung wurde i. Vak. zur Trockne eingeengt. Bei der Chromatographie über eine Kieselgelsäule (2 \times 35 cm) fielen folgende Fraktionen an: 1. Fraktion (braun Hexan/Benzol 5:1): 20 mg (17%) **13b**. — 2. Fraktion (rot, Hexan/Benzol 3:1): 20 mg [MoCp(CO)₃]₂. — 3. Fraktion (grün, Hexan/Benzol 2:1): 8 mg (5%) **8b**. — 4. Fraktion (braun, Hexan/Benzol 1:1): 20 mg (14%) **16b**. — 5. Fraktion (braun, Benzol): 10 mg **15b**. — 6. Fraktion (braun, Benzol): 14 mg (9%) **12b**.

*Strukturanalysen*¹⁶⁾: Alle Details zur Kristallzucht, zur Datensammlung und zur Strukturlösung sind in Tab. 8 zusammengefaßt. Die Meßdaten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur¹⁷⁾ unterworfen. Alle Strukturen wurden mit Patterson-Methoden gelöst und anisotrop verfeinert [Ausnahmen hiervon: Cyclopentadienyl-C-Atome in **4b(A)**, **8a** und **11b**]. Die Cyclopentadienylringe von **4b(A)**, **8a** und **11b** wurden als starre Körper behandelt, im Falle von **4b(A)** trat Fehlordnung des C₅H₅-Liganden über zwei Positionen auf. H-Atome wurden mit fixem C–H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor mit einbezogen. Als Besonderheiten sind zu vermerken, daß in **4b(A)** und **11b** jeweils zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorliegen, und daß in **4b(B)** das Molekül von einer kristallographischen Spiegelebene halbiert wird. Tab. 9–12 geben die Atomparameter. Abbildungen der Moleküle mit der vollständigen Atomnumerierung wurden deponiert¹⁶⁾.

CAS-Registry-Nummern

1a: 85249-99-6 / **1b**: 101934-91-2 / **1c**: 101934-92-3 / **1d**: 101934-93-4 / **2d**: 88495-89-0 / **3a**: 12192-97-1 / **3b**: 32627-01-3 / **4b (A)**: 124128-62-7 / **4b (B)**: 124128-68-3 / **4c (A)**: 124128-63-8 / **4c (B)**: 124128-69-4 / **4d (A)**: 124128-64-9 / **4d (B)**: 124128-70-7 / **5a (A)**: 124128-65-0 / **5a (B)**: 124128-71-8 / **5b (A)**: 124128-66-1 / **5b (B)**: 124128-72-9 / **6d (A)**: 124128-67-2 / **6d (B)**: 124128-73-0 / **7b**: 124153-44-2 / **8a**: 124128-74-1 / **8b**: 124128-75-2 / **9b**: 124128-76-3 / **10b**: 124128-77-4 / **10d**: 124128-78-5 / **11b**: 124153-45-3 / **11d**: 124153-46-4 / **12b**: 124153-47-5 / **13b**: 105693-52-5 / **15b**: 124128-79-6 / NaMoCp(CO)₃: 12107-35-6

- ¹⁾ M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 59.
- ²⁾ K. R. Birdwhistell, S. J. Nietzer Burgmayer, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 7789; F. J. Garcia Alonso, A. Höhn, J. Wolf, H. Otto, H. Werner, *Angew. Chem.* **97** (1985) 401; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 406; R. M. Bullock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 165.
- ³⁾ K. Folting, J. C. Huffman, L. N. Lewis, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3483; Y. N. Al-Obaidi, M. Green, N. D. White, G. E. Taylor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 319.
- ⁴⁾ ^{4a)} E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2858. — ^{4b)} T. Albiez, W. Bernhardt, C. v. Schnering, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 141.
- ⁵⁾ W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **355** (1988) 427.
- ⁶⁾ T. Albiez, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **99** (1987) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 572.
- ⁷⁾ H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1990) 661, voranstehend.
- ⁸⁾ H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 253.
- ⁹⁾ H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1990) 677, nachstehend.
- ¹⁰⁾ E. Sappa, A. Tiripicchio, A. J. Carty, G. E. Toogood, *Prog. Inorg. Chem.* **35** (1988) 437.
- ¹¹⁾ E. Sappa, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Inorg. Chim. Acta* **41** (1980) 11.
- ¹²⁾ P. Brun, G. M. Dawkins, M. Green, R. M. Mills, J.-Y. Salaun, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 966.
- ¹³⁾ J. S. Bradley, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 1.
- ¹⁴⁾ E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **83** (1983) 203.
- ¹⁵⁾ W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- ¹⁶⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53978, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹⁷⁾ N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

[280/89]