

Reaktionen an μ_3 -verbrückenden Alkin-Liganden auf Heterometallclustern

Harald Bantel, Anne K. Powell und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 2. Februar 1990

Key Words: Clusters / Alkyne ligands / Carbon-carbon coupling / Oligomerization of alkynes / Acylation, reductive

Reactions of μ_3 -Bridging Alkyne Ligands on Heterometallic Clusters

The metal-exchange methods to obtain alkyne-bridged heterometallic clusters from $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RC}\equiv\text{CR}') (2)$ were improved, and the new clusters $\text{RuCoMoCp}(\text{CO})_8(\text{PhC}\equiv\text{CPh}) (3c)$, $\text{RuCoNiCp}(\text{CO})_6(\text{MeC}\equiv\text{CPh}) (5b)$, $\text{RuMoNiCp}_2(\text{CO})_5(\text{MeC}\equiv\text{CMe}) (6a)$, and $\text{HFeRuMoCp}(\text{CO})_8(\text{MeC}\equiv\text{CMe}) (7a)$ were obtained thereby. Some of the alkyne-bridged clusters were found to react with additional alkyne. One alkyne unit was incorporated in the products $\text{RuCoNiCp}(\text{CO})_6(\text{RC}\equiv\text{CR}')_2 (9)$, two alkyne units were incorporated in the products $\text{RuCo}_2(\text{CO})_7(\text{RC}\equiv\text{CR}')_3 (8)$. In a side reaction, butyne was trimer-

ized to hexamethylbenzene. Radical anions of the clusters $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\text{RC}\equiv\text{CR}') (1)$ were formed by reduction with cobaltocene. The reaction of these radical anions with alkylating reagents was accompanied by cluster fragmentation and CO insertion into the new trisubstituted oxoalkenyl ligand in the products $\text{FeCo}(\text{CO})_6(\mu\text{-CR}=\text{CR}'-\text{CR}''=\text{O}) (11)$. The constitutions of the cluster types **7**, **9** and **11** were confirmed by crystal-structure determinations.

Nach dem heutigen Stand der Kenntnis ermöglichen die metallorganischen Clusterverbindungen zwei Ansätze zu anwendungsorientierten Untersuchungen. Einer davon zielt im Sinne der Cluster-Oberflächen-Analogie¹⁾ auf Erkenntnisgewinn für Oberflächen-katalysierte Reaktionen aus dem Studium molekularer Clusterverbindungen. Der andere soll die These verifizieren, daß die Multimetall-Aktivierung von organischen Substraten auf Clustern^{2,3)} neue Wege Metall-assistierter organischer Reaktionen eröffnet. Nach unseren Untersuchungen zum Aufbau und zur Umwandlung im Metallgerüst von Clustern⁴⁾ wenden wir uns jetzt verstärkt diesen Ansätzen zu, wobei zunächst einfache Reaktionen unter H-Atom-Transfer (Hydrierung, Dehydrierung, Tautomerisierung) untersucht wurden⁵⁻⁷⁾. Mit Blickrichtung auf Cluster-assistierte organische Synthesen haben wir nun auch nach C-C- und C-N-Verknüpfungen in der Ligandensphäre von Clustern gesucht.

Die vorliegende Arbeit berichtet hierzu über Reaktionen am Alkin-Liganden μ_3 -Alkin-verbrückter Dreikerncluster. Die Basisverbindungen dieses Clustertyps sind für uns die Komplexe **1**⁷⁾ und **2**⁸⁾. Aus ihnen gehen durch Metall-austausch die Alkin-verbrückten Cluster mit drei verschiedenen Metallatomen hervor. Um die unten beschriebenen Reaktionen in nennenswerten Ausbeuten zu erzielen, waren z. T. ganz bestimmte Metallatom-Kombinationen im Clu-

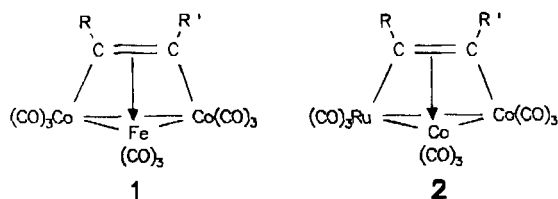
ster nötig. Das erforderte zunächst die Optimierung der entsprechenden Synthesen.

Ausgangsverbindungen

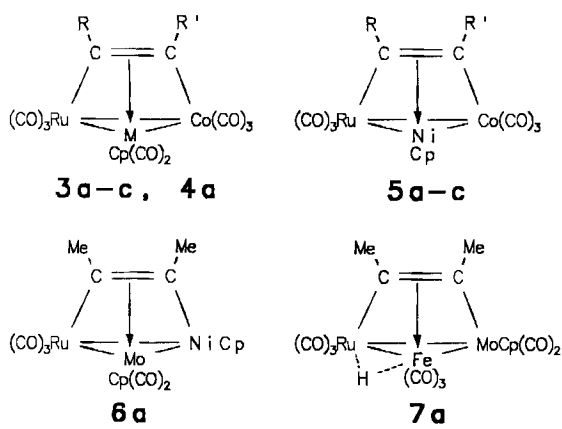
Der kürzeste Weg zu Alkin-verbrückten Clustern mit drei verschiedenen Metallatomen besteht im Metallaustausch⁹⁾, wobei eine $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit durch die Heterometall-Einheit ersetzt wird. Auf diese Weise hatten wir aus **2** schon die Cluster **3a**, **4a**, sowie **5a** und **c** hergestellt⁷⁾. Wir konnten jetzt deren Synthese in einer Eintopfreaktion ausgehend von $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ durchführen, das nacheinander mit dem Alkin und dem Metallaustausch-Reagenz $\langle \text{NaMoCp}(\text{CO})_3, \text{NaWCp}(\text{CO})_3 \text{ bzw. } [\text{CpNiCO}]_2 \rangle$ versetzt wurde. Auf diese Weise wurden auch **3c** und **5b** erhalten. Im Falle von **3** und **4** war so die Gewinnung der reinen Produkte auch ohne Chromatographie möglich.

Bisher nicht erprobte Anwendungen der Metallaustauschreaktion wurden zur Synthese von **6a** und **7a** eingesetzt. Beide resultierten aus doppeltem Metallaustausch an **2a**. Im ersten Falle wurde dieses zunächst mit $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ zu **3a**, dann mit $[\text{NiCpCO}]_2$ zu **6a** umgesetzt. Zur Gewinnung von **7a** wurde als neues Reagenz zum Metallaustausch an der Zwischenstufe **3a** der Zweikernkomplex $[\text{NET}_4]_2[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$ verwendet, der bei nachfolgendem Ansäuern den Ersatz einer $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe durch die $\text{HFe}(\text{CO})_3$ -Gruppe bewirkte. Damit sind in **7a** zwei reaktive Zentren vorhanden, der Hydrid- und der Alkin-Ligand, was in späteren Untersuchungen ausgenutzt werden soll. **6a** und **7a** sind die ersten Alkin-verbrückten Cluster, die auf doppeltem Metallaustausch zurückgehen.

Die Verbindungen **3**–**7** gehören zur inzwischen großen Gruppe chiraler Cluster mit μ_3 -Alkin-Liganden^{7,10)}. Ihre Spektren (Tab. 1) entsprechen denen der bekannten Ver-



a: R = Me, R' = Me; **b:** R = Me, R' = Ph; **c:** R = Ph, R' = Ph



a: R = Me, R' = Me; b: R = Me, R' = Ph; c: R = Ph, R' = Ph

gleichsverbindungen **3**, **4**, **5** und (für **6a**) $\text{FeMoNiCp}_2(\text{CO})_5(\text{RC}\equiv\text{CR})^{11}$. **7a** zeigt im NMR-Spektrum das Metall-Hydrid-Signal in typischer Lage. Die Methyl-Gruppen am Alkin der beiden neuen Clustertypen **6** und **7** geben scharfe NMR-Signale, womit sich für diese Fälle andeutet, daß die oft beobachtete Alkin-Rotation^{8,11} eingefroren ist. Für **7a** muß zusätzlich angenommen werden, daß die NMR-Signallagen der beiden chemisch nicht äquivalenten Methyl-Gruppen entartet sind.

Tab. 1. IR-Daten (Cyclohexan, $[\text{cm}^{-1}]$) und $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3 , int. TMS) der neuen Alkin-verbrückten Cluster

Nr.	$\nu(\text{CO})$	$\delta(\text{R}, \text{R}')$	$\delta(\text{Cp})$
3c	2088st	7.0 m	5.10
	2060sst		
5b	2079m	7.45 m	5.27
	2047sst		
6a	2060sst	2.60	5.16
	1982st		
7a^{a)}	2100st	2.23	4.43
	2067sst		
	2003sst		
	1990Sch		
	1885Sch		
	1863s		
	1857Sch		

^{a)} Hydrid-NMR-Signal bei $\delta = -23.67$.

Für den Cluster **7a** wurde zur Absicherung der neuartigen Konstitution und mit der Frage nach der bevorzugten Orientierung des Alkin-Liganden eine Strukturanalyse vorgenommen. Abb. 1 und Tab. 2 geben deren wichtigste Ergebnisse wieder. Die aus den Röntgendaten nicht zu ermittelnde und in der Abbildung nicht eingezeichnete Lage des Hydrid-Liganden ist in der Brückenposition über der Fe–Ru-Bindung anzunehmen. Dafür sprechen die Aufspreizung der CO-Liganden an Fe und Ru sowie die Tatsache, daß die Fe–Ru-Bindung die längste Metall–Metall-Bindung im Molekül ist.

Die Molekülform von **7a** entspricht derjenigen einer Reihe solcher Komplexe mit $\mu_3\text{-}\eta^2$ -Alkin-Verbrückung^{10–12}.

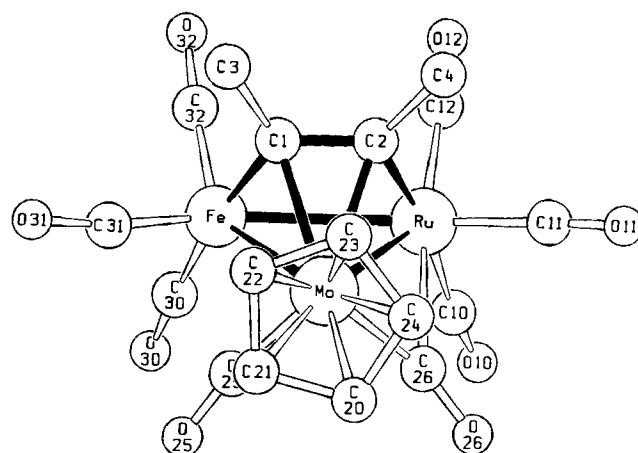


Abb. 1. Molekülstruktur von $\text{HFeRuMoCp}(\text{CO})_8(\text{MeC}\equiv\text{CMe})$ (**7a**)

Tab. 2. Wichtigste Bindungslängen [pm] in **7a**

Fe–Ru	290.9(3)	Fe–C1	200(2)
Fe–Mo	279.9(2)	Mo–C1	229(1)
Ru–Mo	283.9(2)	Ru–C2	206(1)
C1–C2	137(2)	Mo–C2	231(1)

Der Alkin-Ligand liegt parallel zu einer Metall–Metall-Bindung, sein C–C-Abstand von 137 pm gleicht dem Durchschnittswert für diese Komplexe, und die Metall–Metall-Abstände bewegen sich im üblichen Rahmen. Der Hydrid-Ligand nimmt, außer dem oben erwähnten, keinen wesentlichen Einfluß auf die Gesamtgeometrie. Diese ist in erster Linie durch die sperrige $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ -Einheit bestimmt, der das Alkin ausweicht. Damit ist auch die Verhinderung der freien Rotation des Alkins über der M_3 -Ebene erklärt. Für die gegebene Molekülform ist allerdings die Elektronenabzählung erschwert, denn bei der Bilanzierung des Alkins als ein Zweielektronendonator für Mo und jeweils als ein Eielektronendonator für Fe und Ru erhält gemäß der 18-Elektronen-Regel das Mo-Atom ein Elektron zuviel und die FeRu-Einheit ein Elektron zuwenig. Dies wäre nicht so, wenn der Carbonyl-Ligand C26–O26 eine echte Brückenposition einnähme. Er ist jedoch semiverbrückend (Winkel $\text{Mo–C–O} = 158^\circ$, Abstand $\text{Ru–C} = 246$ pm) und deutet damit den elektronischen Ausgleich zwischen den Metallatomen an.

Alkin-Additionen

Eine häufig beobachtete Reaktion Alkin-substituierter Organometallkomplexe ist der Einbau weiterer Alkin-Einheiten, der auch zur katalytischen Alkin-Cyclotrimerisation führen kann. Bei Clustern wurden solche Reaktionen¹² z. B. für den Einbau von Diphenylacetylen in $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ ¹³ oder den Einbau von Phenylacetylen in $\text{RuMo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7(\mu_3\text{-S})$ ¹⁴ aufgefunden. Sie werden als Beispiele für die Cluster-Oberflächen-Analogie angeführt, da in den zitierten Fällen das Alkin-Trimere schrittweise auf der „Oberfläche“ des starren Clustergerüsts zusammengesetzt wird. Wir konnten jetzt für ganz bestimmte der Alkin-verbrückten Cluster **1–7** eben-

falls den Einbau weiterer Alkin-Einheiten beobachten, wobei jedoch das Metall-Dreieck der Ausgangsverbindungen offensichtlich aufgebrochen wird.

Mit überschüssigem Alkin und mit Me_3NO als Hilfsreagenz zur CO-Eliminierung bildete sich in mäßigen Ausbeuten aus **2a** und $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ der Komplex **8a**, aus **2a** und $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ **8b** und aus **2c** und $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ **8c**. Bei der Bildung von **8b** ist anscheinend ein Ersatz des Alkins $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ im Ausgangscluster **2a** durch das zugesetzte Alkin $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ eingetreten. Das Gleiche wurde auch bei den Versuchen zum thermisch induzierten Alkin-Einbau beobachtet, die z. B. aus **2a** und $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ nur **2b** lieferten. Im Falle der Bildung von **8c** aus **2c** ging ein Teil des eingesetzten Butins in Hexamethylbenzol über.

$\text{RuCo}_2(\text{CO})_7(\text{Alkin}^1)(\text{Alkin}^2)_2$		
	Alkin ¹	Alkin ²
8a	$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$	$\text{PhC}\equiv\text{CH}$
8b	$\text{MeC}\equiv\text{CPh}$	$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$
8c	$\text{PhC}\equiv\text{CPh}$	$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$

Die Struktur und genaue Zusammensetzung der Komplexe **8** ist unsicher, da sie als zersetzliche, nicht analysenreine Öle anfielen, von denen nur **8a** durch ein EI-Massenspektrum ($m/z = 674$; sieben CO-Abspaltungen) abgesichert werden konnte. Die IR-Spektren (Tab. 3) belegen die Verwandtschaft der Komplexe. Die NMR-Spektren (Tab. 4) zeigen das Mengenverhältnis der Methyl- und Phenyl-Gruppen an. Sie verwirren dadurch, daß sie durch die Vielzahl intensitätsgleicher CH_3 - bzw. H- Signale nicht nur auf unterschiedliche chemische Umgebung aller Alkin-Substituenten aufmerksam machen, sondern darüber hinaus für

Tab. 3. IR-Daten (Cyclohexan, $[\text{cm}^{-1}]$) der Oligo-Alkin-verbrückten Komplexe

Nr.	$\nu(\text{CO})$				
8a	2085st	2070Sch	2048sst	2025sst	2000sst
	1979st	1918ss	1865m	1835ss	
8b	2090st	2075m	2059sst	2020st	2005sst
	1994st	1985st	1918ss	1865m	1840ss
8c	2096st	2085Sch	2060sst	2040st	2037st
	2014st	1988sst	1942ss	1868m	1837ss
9a	2090sst	2047s	2025sst	2015sst	1975Sch
	1969s	1945s	1930m	1838sst	
9b	2089sst	2050s	2032st	2022st	1970s
	1956s	1917m	1909m	1864ss	1835sst
9c	2090sst	2050s	2032sst	2024sst	1970s
	1955s	1923m	1838sst		
9d	2100sst	2070m	2043sst	2030sst	1946m
	1848st	1734sb	1702s,br		
10a	2044sst	1958sst	1953sst		
10b	2079sst	1987st	1983Sch	1969sst	1730s,br

8a und **b** auch noch das Vorliegen von zwei Isomeren nahelegen. Bei sieben CO- und drei Alkin-Einheiten im Komplex ist es auch unwahrscheinlich, daß die Elektronenbilanz noch drei Metall-Metall-Bindungen zuläßt. Wir nehmen deshalb, wie im folgenden für die Komplexe **9** bewiesen, auch für die Komplexe **8** eine offene Anordnung der drei Metallatome an. Sie wäre vereinbar mit der Bindung einer Alkin-Einheit als μ - η^2 -Ligand und der beiden anderen Alkin-Einheiten als Metallacyclopentadienyl-Gruppe, in Analogie zu den von uns beschriebenen Komplexen $\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu$ - η^2 - $\text{R}_2\text{N}_2)(\mu$ - η^4 - $\text{C}_4\text{R}_4)^{15}$.

Tab. 4. NMR-Daten (CDCl_3 , int. TMS) der Oligo-Alkin-verbrückten Komplexe

Nr.	$\delta(\text{Me})$	$\delta(\text{H}$ bzw. Ph)	$\delta(\text{Cp})$
8a^{a)}	2.36, 2.04	7.3 (m, Ph)	
		6.44, 6.32, 5.70, 4.98 (H)	
8b	2.80, 2.53, 2.30 1.98, 1.90, 1.60	7.15 (m, Ph)	
8c	2.63, 2.56 2.19, 1.99	7.0 (m, Ph)	
9a	2.30, 1.83		5.46
9b	2.23, 1.70, 1.98 ^{b)}	7.3 (m, Ph)	5.36, 5.50, 5.13 ^{b)}
9c	2.40, 1.83	7.2 (m, Ph)	5.26
9d	3.87, 3.73, 2.30, 1.95		5.47
10a	2.33, 2.06		4.71
10b	3.83, 3.66, 2.30, 2.13		5.03

^{a)} Alle Signale breit. — ^{b)} Intensitäten 6:3:1.

Außer den Clustern **2** reagierten nur die Cluster **5** mit weiterem Alkin, diesmal bei thermischer Reaktionsführung und unter Einbau nur einer zusätzlichen Alkin-Einheit. **5a** lieferte mit $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ das Produkt **9a**, **5b** mit $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ das Produkt **9b**, **5c** mit $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ das Produkt **9c** und **5a** mit $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ das Produkt **9d**. Die Ausbeuten waren gut, die Produkte **9b** und **9c** nicht ganz analysenrein, und im Falle der Umsetzung von **5a** mit Butin fiel wieder Hexamethylbenzol als Nebenprodukt an. Die Reaktionen wurden allerdings nicht auf die Trimerisierungen der Alkine optimiert, da es hierfür einfachere Verfahren gibt.

$\text{RuCoNiCp}(\text{CO})_6(\text{Alkin}^1)(\text{Alkin}^2)$		
	Alkin ¹	Alkin ²
9a	$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$	$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$
9b	$\text{MeC}\equiv\text{CPh}$	$\text{MeC}\equiv\text{CPh}$
9c	$\text{PhC}\equiv\text{CPh}$	$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$
9d	$\text{MeC}\equiv\text{CMe}$	$\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$

Die Konstitution der Komplexe **9** ist durch die Strukturanalyse von **9a** (s. u.) gesichert. Die IR-Verwandtschaft der vier Verbindungen (Tab. 3) ordnet sie dem gleichen Typ zu. Die NMR-Daten (Tab. 4) von **9a, c** und **d** sind direkt mit der aufgefundenen Molekülform in Einklang zu bringen. Für **9b** treten im NMR-Spektrum drei Sätze von Signalen

auf, deren Intensitäten sich wie 6 (Satz 1): 3 (Satz 2): 1 (Satz 3) verhalten. Damit scheinen drei Isomere vorzuliegen. Dies entspricht genau den hier nur für **9b** gegebenen Möglichkeiten für die Abfolge der organischen Gruppen im Metallacyclopentadienyl-Ring: Ru – CMe = CPh – CPh = CMe / Ru – CMe = CPh – CMe = CPh / Ru – CPh = CMe – CMe = CPh. Mechanistisch bedeutet dies, daß jede Möglichkeit der Insertion des zweiten Alkins zwischen das Metall und das erste Alkin genutzt wird.

Die Anfügung des zweiten Alkins zur Metallacyclopentadienyl-Einheit ohne Verdrängung eines CO-Liganden bedeutet eine Erhöhung der Gesamt-Elektronenzahl um zwei. Zum Ausgleich dafür muß eine Metall – Metall-Bindung verlorengehen. Welche dies ist und was die Konstitution der resultierenden Komplexe ist, ging aus der Kristallstrukturanalyse von **9a** hervor, deren wesentliche Ergebnisse in Abb. 2 und Tab. 5 wiedergegeben sind. Wie in vielen Fällen zuvor¹⁶⁾, so hat auch in den Komplexen **9** die Verknüpfung der Alkin-Liganden zu einer Metallacyclopentadienyl-Baugruppe geführt. Diese ist Bestandteil einer praktisch linearen Trimetall-Anordnung (Winkel Ru – Co – Ni = 178°), wie sie für solche Verbindungen bisher nicht beschrieben ist.

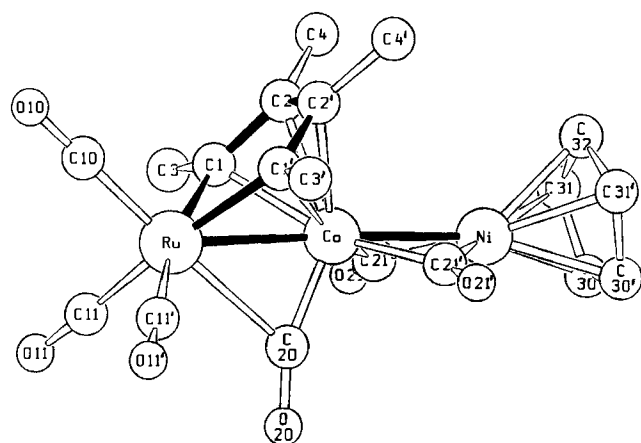


Abb. 2. Molekülstruktur von RuCoNiCp(CO)₆(C₄Me₄) (**9a**)

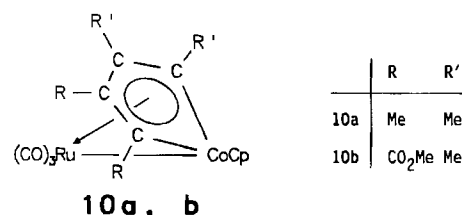
Tab. 5. Wichtigste Bindungsabstände [pm] in **9a**

Ni-Co	240.5(2)	Co-C1	214(1)
Co-Ru	255.2(2)	Co-C2	215(1)
C1-C2	139(1)	Ru-C1	210(1)
C2-C2'	146(1)		

Auf der Ruthenium-Seite des Komplexes besteht nahe Verwandtschaft zum Metallacyclopentadienyl-Komplex Fe₂(CO)₆(μ-C₄H₄), dem sogenannten Ferrolen¹⁷⁾, sowie einer ganzen Reihe von substituierten Ferrolen¹⁸⁾. Dies betrifft den relativ kurzen Metall – Metall-Abstand (hier Ru – Co = 255 pm), die recht geringe Bindungslängen-Alternanz im Kohlenstoff-Ring (hier C1 – C2 = 139 und C2 – C2' = 146 pm), die symmetrische Koordination an das benachbarte Metallatom (hier Co – C1 ≈ Co – C2 = 214/215 pm) sowie das Vorliegen einer semiverbrückenden Carbonyl-Gruppe (hier Winkel Co – C20 – O20 = 160° und Ru – C20 = 242

pm). Das Cobalt-Atom im Zentrum hat zum Ruthenium-Atom hin eine stark beladene, zum Nickel-Atom hin eine recht offene Koordinationssphäre. Dies lenkt noch einmal den Blick darauf, daß sich der Ru(Alkin)₂-Molekülteil als Analogon eines Cyclopentadienyl-Liganden betrachten läßt. So gesehen, ist dann die RuCo(CO)₄(C₄Me₄)-Einheit das isoelektronische Analogon einer NiCp-Einheit. Von der Nickel-Seite des Komplexes aus gesehen ist **9a** damit ein Verwandter des [CpNiCO]₂¹⁹⁾. Dem entsprechen die Strukturdetails, nämlich der kurze Metall – Metall-Abstand (hier Ni – Co = 241 pm), die trans zur M – M-Achse stehenden Fünfringliganden und die sehr geringe Faltung zwischen beiden Co – Ni – μ-CO-Ebenen. Wenngleich im Detail ungewöhnlich, so lassen sich doch alle Strukturelemente von **9a** auf bekannte zurückführen.

Die allgemeine Instabilität offener Trimetallanordnungen zeigte sich in der geringen thermischen Belastbarkeit der Komplexe **9**. Wurden diese über 60°C erhitzt, trat Zerfall ein. Aus **9a** und **d** entstanden dabei in guten Ausbeuten die Zweikernkomplexe **10a** und **b**. Ihre Bildung setzt die Übertragung des Cp-Liganden vom Nickel zum Cobalt voraus, und das Nickel-Atom geht vermutlich als Ni(CO)₄ verloren. Die Konstitutionszuordnung für **10a** und **b** beruht auf dem EI-Massenspektrum von **10a** und auf der spektroskopischen Verwandtschaft (vgl. Tab. 3 und 4) zwischen **10a** und dem homologen Komplex CpCoFe(CO)₃(C₄Me₄)²⁰⁾.



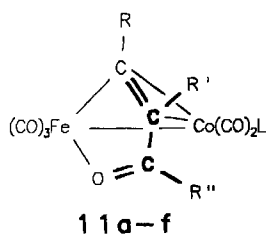
Für die Diskussion der Cluster-Oberflächen-Analogie bedeutet die Bildung, Struktur und Umwandlung der Komplexe **9** auf den ersten Blick ein Negativbeispiel, da die Metallatome nicht zusammen bleiben, sondern zugleich mit den Umwandlungen in der Ligandensphäre ihre Position zueinander ändern. Unseres Erachtens sollte dies jedoch als Erinnerung daran verstanden sein, daß auch bei chemischen Oberflächenreaktionen nicht die „glatten“ Oberflächen, sondern deren Verwerfungen die reaktiven Metallzentren bereitstellen und daß auch diese sich im Verlauf der Reaktionen bewegen.

Reduktive Acylierung des Alkin-Liganden

Um die Reaktivität des Alkin-Liganden in den Clustern **1** und **2** zu erhöhen, erprobten wir an diesen Verbindungen erstmalig ihre Aktivierung durch chemische Reduktion. Den Versuchen lag unsere Erfahrung mit der elektrochemischen Reduktion ligandenverbrückter Dreikerncluster zugrunde²¹⁾ sowie die bisher als Einzelergebnis vorliegende Beobachtung von Knox et al.²²⁾, daß sich die im Metallgerüst abspielende Oxidation des Clusters Ru₃Cp₃(CO)₃(μ₃-C-CH₃) in chemischer Reaktivität der verbrückenden Alkyldin-Gruppe äußert.

Während Reduktionsversuche an **2** nur zu rascher Zersetzung führten, ließ sich **1a** in stark verdünnter Dimethoxyethan-Lösung elektrochemisch oder mit Hilfe eines Kaliumspiegels zu seinem Radikalanion $1a^{\cdot-}$ reduzieren. Dieses Anion gibt sich im ESR-Spektrum durch ein typisches symmetrisches 15-Linien-Muster ($g = 2.029$, $a = 34$ G) zu erkennen, dessen Aufspaltung vom Kernspin $7/2$ der beiden Cobalt-Atome herrührt, und das sehr demjenigen von $[\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-PR})]^\pm$ ähnelt²¹⁾, damit also aussagt, daß sich das ungepaarte Elektron vorwiegend bei den drei Metallatomen aufhält. Wir fanden dann, daß die präparative Reduktion von **1a**, **b** und **c** auch möglich ist: Bei Umsetzung mit Cobaltocen in THF oder CH_2Cl_2 bei -78°C entstanden die paramagnetischen Lösungen der Cobalticinium-Salze von $1a^{\cdot-}$, $1b^{\cdot-}$ und $1c^{\cdot-}$. Die quantitative Bildung der Radikalanionen war aus den IR-Spektren der Lösungen (Tab. 6) zu erkennen, die grob das Bandenmuster der Neutralkomplexe⁷⁾, aber stark zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, zeigen. Die paramagnetischen Lösungen waren bei Raumtemperatur handhabbar, reine CoCp_2^+ - oder PPN^+ -Salze von $1a^{\cdot-}$, $1b^{\cdot-}$ oder $1c^{\cdot-}$ waren aus ihnen aber nicht zu erhalten.

In der Hoffnung, daß die negative Ladung der Cluster $1^{\cdot-}$ sich in nucleophilen Eigenschaften der Alkin-C-Atome äußern sollte, wurden die Radikalanionensalze mit Alkylierungsmitteln versetzt. In den entstehenden Lösungen waren laut IR-Kontrolle die Anionen $1^{\cdot-}$ nicht mehr vorhanden, dafür aber erhebliche Mengen der Neutralkomplexe **1** neben anderen Verbindungen. Um chromatographierbare neue Produkte zu erhalten, mußte beim Aufarbeiten mit Phosphorsäure (als schwacher nichtoxidierender Säure) ausgeschüttelt werden. Dabei wurden neben den Ausgangskomplexen **1** in mäßiger Ausbeute die neuen Zweikernkomplexe **11** isoliert. **11a** entstand aus **1a** und CH_3I , **11b** aus **1b** und CH_3I bzw. $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$, **11c** aus **1c** und CH_3I sowie **11d** aus **1c** und $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$. Da die Produkte **11** mit Ausnahme von **11b** als schwer zu reinigende Öle anfielen, wurde **11b** zusätzlich mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ in das Derivat **11e** übergeführt, das für eine Strukturanalyse geeignete Kristalle lieferte.



	R	R'	R''	L
11a	Me	Me	Me	CO
11b	Ph	Me	Me	CO
11c	Ph	Ph	Me	CO
11d	Ph	Ph	Et	CO
11e	Ph	Me	Me	$\text{P}(\text{OMe})_3$
11f	CO_2Me	H	OMe	CO

Die Bildung der Komplexe **11** geht mit dem Einbau einer CO-Gruppe in den organischen Molekülteil und der Abspaltung einer $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit einher. Weiterhin muß der Primärreaktion eine Elektronenübertragung folgen, die einen Teil der Ausgangskomplexe **1** zurückbildet. Eine mechanistische Vorstellung dazu kann auf die folgenden Tatsachen zurückgreifen: (1) CO-Insertionen in Metall-Organyl-Einheiten sind eine Grundreaktion der metallorganischen Chemie und auch für Zweikernkomplexe beschrieben²³⁾; (2)

das Herausbrechen von Organometall-Baueinheiten, speziell $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppen, ist ein häufiges Phänomen in der Clusterchemie⁴⁾; (3) die Rückübertragung von Redox-Äquivalenten auf die Ausgangsverbindungen ist z. B. typisch zwischen den Edukten und Produkten elektronentransferkatalysierter Ligandensubstitutionsprozesse²⁴⁾. Darauf aufbauend kann man sich vorstellen, daß der aus $1^{\cdot-}$ nach Anbindung der elektrophilen Alkyl-Gruppe entstehende Neutralkomplex leichter reduzierbar ist als **1** und deshalb von noch vorhandenem $1^{\cdot-}$ zu einem nunmehr diamagnetischen Anion reduziert wird. Vor oder nach diesem Prozeß kann die CO-Einschiebung eintreten. Die Neutralisation durch Ansäuern und der Verlust eines $\text{HCo}(\text{CO})_n$ -Fragments können dann die Reaktion vervollständigen. Damit wäre die Synthese der Produkte **11** in plausible Teilschritte zerlegt. Die einzige Evidenz dafür besteht aber in dem Auftreten der neutralen Ausgangscluster **1** unter den Reaktionsprodukten.

Die Konstitution der Komplexe **11** war erst nach der Strukturanalyse (s. u.) klar. Danach waren die IR-Spektren (Tab. 6), die die Verwandtschaft der Komplexe untereinander beweisen, und die NMR-Spektren (Tab. 7) interpretierbar. Bei den NMR-Spektren fällt der deutliche Abstand zwischen den Methyl-Signalen für R, R' und R'' auf. Aus dem NMR-Spektrum von **11b** läßt sich ablesen, daß die Komplexe **11** im Unterschied zu den Komplexen **8** keine Isomerengemische sind. Denn für **11b** läßt die Vertauschung von R und R' (Ph und Me) einen zweiten Modus der CO-Einschiebung zu, der anscheinend nicht verwirklicht wird. Für **11a** und **b** bestätigten auch die EI-Massenspektren die Zusammensetzung, indem sie das komplette CO-Abspaltungsmuster wiedergaben und unter den Bruchstücken niederer Masse auch den organischen Liganden ($\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$ in **11a** bzw. $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}$ in **11b**) zeigten. Nach Aufklärung der Struktur von **11e** wurde auch klar, daß Ros²⁵⁾ schon auf ganz anderem Wege einen Komplex des Typs **11**, nämlich **11f**, erhalten hatte.

Tab. 6. IR-Daten (Cyclohexan, $[\text{cm}^{-1}]$) der Komplexe $1^{\cdot-}$ und **11**

Nr.	$\nu(\text{CO})$					
1a ^{a)}	2052ss	2030s	1975m	1952sst	1933st	1883sst
1b ^{a,b)}	2055ss	2032s	1975Sch	1960sst	1938st	1882sst
1c ^{a,b)}	2060ss	2038s	1980Sch	1966sst	1945Sch	1885sst
11a	2090m	2042sst	2030st	1994st	1980s	
11b	2088m	2044sst	2020st	1995st	1976Sch	
11c	2094m	2042sst	2015m	1983m	1895s,br	
11d	2090st	2040sst	2012st	1984m	1898s,br	
11e	2070st	1994sst	1985sst	1940s		

a) In THF. — b) In CH_2Cl_2 .

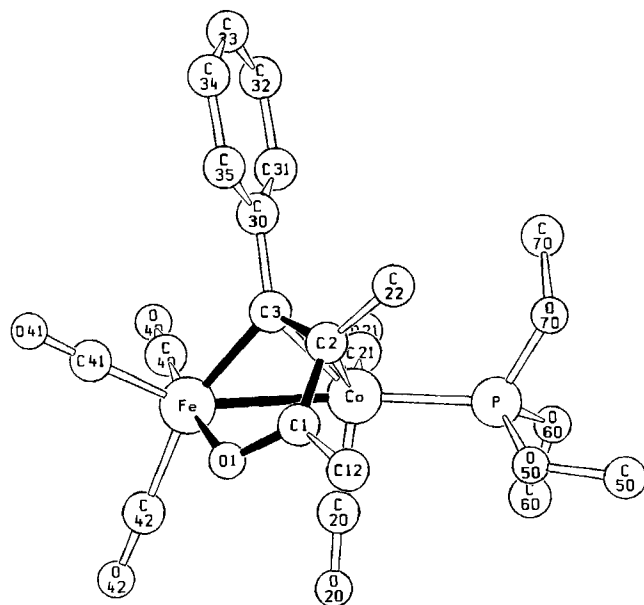
Die eindeutige Festlegung der Konstitution für **11a–e** gelang über die Strukturanalyse von **11e**, deren Ergebnisse Abb. 3 und Tab. 8 wiedergeben. Die in der Ligandensphäre durch Acylierung aufgebaute organische Gruppe stellt einen

Tab. 7. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3 , int. TMS, J [Hz]) der Komplexe **11**

Nr.	δ (R)	δ (R')	δ (R'')
11a	3.16 (s, Me)	1.76 (s, Me)	2.03 (s, Me)
11b	7.30 m (Ph)	1.58 s (Me)	2.11 s (Me)
11c	7.00 m (Ph)		2.11 s (Me)
11d	7.25 m (Ph)		2.24/2.43 m (CH_2) 1.11 t/ $J=7.2$ (Me)
11e ^{a)}	7.40 m (Ph)	1.56 d/ $J=1.7$ (Me)	2.01 s (Me)

^{a)} $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Signal bei $\delta = 3.68/J = 11.8$.

μ - η^2 - η^2 -(1-Phenyl-3-oxo-2-methyl)-1-buten-1-yl-Liganden dar. Dieser bildet unter Einschluß des Eisen-Atoms einen Heterocyclus, der sich seinerseits als η^3 -Ligand des Cobalts auffassen läßt, ähnlich einem Cyclopentenyl-Liganden. Die Bindungsverhältnisse und molekularen Details von **11e** ähneln sehr denen des von Ros²⁵⁾ beschriebenen Komplexes **11f**.

Abb. 3. Molekülstruktur von $\text{FeCo}(\text{CO})_5\text{P}(\text{OMe})_3(\mu\text{-CPh}=\text{CMe}-\text{CMe}=\text{O})$ (**11e**)Tab. 8. Wichtigste Bindungsabstände [pm] in **11e**

Fe-Co	256.2(1)	O1-C1	127.0(6)
Fe-O1	199.2(4)	C1-C2	143.0(7)
Fe-C3	195.7(5)	C2-C3	142.4(7)
Co-C2	213.6(5)	Co-P	214.0(2)
Co-C3	201.5(5)		

Die durch **11e** exemplifizierte Struktur der Komplexe **11** erinnert an die der Ferrole $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-C}_4\text{R}_4)$ ¹⁸⁾. Da aber im Vergleich zu letzteren die Komplexe **11** zwei Elektronen mehr enthalten (Ersatz von Co durch Fe, Ersatz einer CR-Einheit durch das O-Atom), wird die Liganden-Kapazität des Eisen-haltigen Heterocyclus nicht voll ausgeschöpft. Er

ist nur mit zwei seiner Kohlenstoff-Atome an das Cobalt-Atom gebunden, und dies in recht unsymmetrischer Weise ($\text{Co}-\text{C}2 = 214$, $\text{Co}-\text{C}3 = 202$ pm). Delokalisation und Cobalt-Koordination bewirken im Ring einen vollständigen Bindungslängenausgleich zwischen der formalen Doppelbindung $\text{C}2-\text{C}3$ (142 pm) und der formalen Einfachbindung $\text{C}1-\text{C}2$ (143 pm). Die Delokalisation dehnt auch die $\text{C}-\text{O}$ -Bindung auf 127 pm, während die $\text{Fe}-\text{C}$ - und die $\text{Fe}-\text{O}$ -Bindung normale Längen haben. Bemerkenswert ist noch, daß die Carbonyl-Gruppe $\text{C}1-\text{O}1$ als Ringglied, die aus einem C-gebundenen CO-Liganden stammt, jetzt nur mit dem O-Atom ans Metall gebunden ist.

Die hier beschriebenen Arbeiten haben zu Produkten geführt, in denen die erzeugten organischen Baugruppen metallkoordiniert sind. Ihr Nutzen liegt daher in der Entwicklung mechanistischer Vorstellungen. Weiterführende Untersuchungen zur Ablösung organischer Ligandensysteme aus Clusterverbindungen sind in Arbeit.

Wir danken der Volkswagen-Stiftung, dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunktprogramm FR-NW-31), der Kommission der Europäischen Gemeinschaften und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeiten. Herr C. Böckel half bei den präparativen Arbeiten, Herr W. Deck bei den NMR-Spektren. Dr. B. Peake und Mr. P. Speck von der University of Otago, Dunedin, Neuseeland, ermöglichten dem Autor anlässlich eines Gastaufenthalts die Aufnahme der ESR-Spektren. Dr. D. Povey von der University of Surrey, Guildford, England, führte die Diffraktometer-Messungen durch.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben²⁰⁾. Die Synthese der Ausgangsverbindungen erfolgte nach unseren Vorschriften^{7,8)}. Die ESR-Untersuchung von **1a** erfolgte auf die beschriebene Weise²¹⁾. Die Charakterisierung aller rein erhaltenen Verbindungen erfolgt in Tab. 9.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Cluster 3 und 4: $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ wurde in 50 ml Hexan gelöst und bei -78°C mit dem entsprechenden Alkin (Butin als 0.1 M Maßlösung in Hexan) versetzt. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde noch 3 h zur Vervollständigung der Reaktion gerührt, anschließend durch eine Kieselschicht (3 cm) filtriert und so lange mit Hexan nachgewaschen, bis die Lösung farblos abließ. Dann wurde das Solvens im Ölpumpenvakuum entfernt, und zum trockenen Rückstand wurden nacheinander festes $\text{NaMCP}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und 40 ml THF gegeben. Nach 15stdg. Rühren bei Raumtemp. war die Reaktion beendet. Zur Aufarbeitung wurden 50 ml Benzol zugegeben und die Lösung durch eine Kieselschicht (3 cm) filtriert. Es wurde so lange mit Benzol nachgewaschen, bis die Lösung farblos abließ. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde der Rückstand im Ultraschallbad in 130 ml Benzol gelöst, durch eine G3-Fritte filtriert und mit 80 ml Hexan überschichtet. Während ca 12 h kristallisierten bei $+4^\circ\text{C}$ die Cluster **3** bzw. **4** aus. Die in Lösung verbleibenden restlichen 10–20% an Produkt konnten durch Chromatographie mit Hexan/Benzol an Kieselgel gewonnen werden.

3a: Aus 3.1 g (6.0 mmol) $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$, 6.0 mmol Butin-Maßlösung und 3.2 g (12.0 mmol) $\text{NaMoCP}(\text{CO})_3$; Ausb. 2.12 g (59%).

3c: Aus 2.8 g (5.2 mmol) $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$, 28 mg (5.2 mmol) Tolan und 1.9 g (7.1 mmol) $\text{NaMoCP}(\text{CO})_3$; Ausb. 0.75 g (21%).

4a: Aus 1.2 g (2.3 mmol) $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$, 2.3 mmol Butin-Maßlösung und 1.0 g (3.7 mmol) $\text{NaWCP}(\text{CO})_3$; Ausb. 0.72 g (43%).

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Cluster 5: Die benötigte Zwischenstufe **2** wurde wie oben aus $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ und dem Alkin erzeugt und im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 20 ml Benzol aufgenommen, mit überschüssigem $[\text{NiCpCO}]_2$ versetzt und 6 d auf 60°C erhitzt. Anschließend wurde durch eine G4-Fritte vom Unlöslichen abfiltriert, in wenig Hexan aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (2.5×45 cm) mit Hexan chromatographiert. 1. Fraktion: restliches **2** (wenig); 2. Fraktion (rotbraun): **5**.

5a: Aus 0.34 g (0.65 mmol) $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$, 0.65 mmol Butin-Maßlösung und 0.40 g (1.32 mmol) $[\text{NiCpCO}]_2$; Ausb. 0.18 g (55%).

5b: Aus 0.30 g (0.58 mmol) $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$, 67 mg (0.58 mmol) $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ und 0.39 g (1.28 mmol) $[\text{NiCp}(\text{CO})]_2$; Ausb. 0.23 g (70%).

5c: Aus 0.19 g (0.36 mmol) $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$, 64 mg (0.36 mmol) Tolan und 0.20 g (0.66 mmol) $[\text{NiCpCO}]_2$; Ausb. 0.16 g (71%).

Darstellung von 6a: 207 mg (0.35 mmol) **3a** und 420 mg (1.38 mmol) $[\text{CpNi}(\text{CO})]_2$ wurden in 20 ml Toluol gelöst und 16 h auf 110°C erhitzt. Anschließend wurde mit einer G4-Fritte von Unlöslichem abfiltriert, das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in wenig Hexan/Benzol (6:1) aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (2.5×35 cm) chromatographiert. 1. Fraktion [Hexan/Benzol (6:1); braun]: Spur (verworfen); 2. Fraktion [Hexan/Benzol (4:1); rot]: $[\text{CpNi}(\text{CO})]_2$; 3. Fraktion [Hexan/Benzol (2:1); rotbraun]: 80 mg (39%) **6a**.

Darstellung von 7a: Eine Lösung von 100 mg (0.17 mmol) **3a** und 170 mg (0.28 mmol) $(\text{NEt}_4)_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ in 15 ml THF wurde 1 d bei 40°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde mit 5 ml Benzol und 2 ml 40proz. H_3PO_4 versetzt und so lange mit Benzol extrahiert, bis die organische Phase nur noch $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ enthielt. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum auf wenige ml eingengt, mit der gleichen Menge Hexan versetzt und an einer Kieselgelsäule (2×20 cm) mit Hexan/Benzol (4:1) chromatographiert. 1. Fraktion (grün): $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$; 2. Fraktion (gelb): 9 mg (9%) **3a**; 3. Fraktion (rot): 25 mg (25%) **7a**.

Allgemeine Darstellungsvorschrift für die Cluster 8: Zu einer Lösung des Clusters **2** in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei -78°C ein Überschuss an Alkin gegeben, und dann langsam mit einer Lösung von Me_3NO in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Dabei wurde die Lösung laufend tiefer rot. Nach 1stdg. Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (2×20 cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan; rot): 5–10% restliches **2**; 2. Fraktion [Hexan/ CH_2Cl_2 (9:1); rot]: 5–10% des Abbauproduktes $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-RC}\equiv\text{CR}')$; 3. Fraktion [Hexan/ CH_2Cl_2 (9:1); braun]: **8**, nach Entfernen des Lösungsmittels braunes Öl.

8a: Aus 100 mg (0.21 mmol) **2a**, 214 mg (2.10 mmol) $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ und 78 mg (1.05 mmol) Me_3NO ; Ausb. 34 mg (24%).

8b: Aus 196 mg (0.37 mmol) **2a**, 464 mg (4.00 mmol) $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ und 28 mg (0.37 mmol) Me_3NO ; zur Vervollständigung der Reaktion wurde kurzzeitig auf 60°C erwärmt; Ausb. 29 mg (10%).

8c: Aus 100 mg (0.15 mmol) **2c**, 1.61 mmol Butin-Maßlösung und 50 mg (0.67 mmol) Me_3NO ; Ausb. 23 mg (21%). Aus dem Vorlauf der chromatographischen Fraktion von **8c** waren durch Vakuumsublimation 17 mg (19% bezogen auf das eingesetzte Butin) Hexamethylbenzol zu erhalten.

Thermische Alkin-Reaktion von 2a: Eine Lösung von 200 mg (0.38 mmol) **2a** und 200 mg (1.72 mmol) $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ in 30 ml Hexan wurde 4 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Einengen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum auf wenige ml wurde an einer Kieselgelsäule (2.5×30 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert. 1. Fraktion (rotbraun): 9 mg (7%) $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-MeC}\equiv\text{CMe})$; 2. Frak-

tion (rot): 22 mg (11%) **2a**; 3. Fraktion (rotbraun): 12 mg (8%) $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-MeC}\equiv\text{CPh})$; 4. Fraktion (rot): 129 mg (58%) **2b**.

Darstellung der Cluster 9: Die Lösung des Clusters **5** in 20 ml Toluol wurde mit überschüssigem Alkin 15 h auf 60°C erwärmt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan an einer Kieselgelsäule (2×30 cm) chromatographiert.

9a: Aus 300 mg (0.53 mmol) **5a** und 1.61 mmol Butin-Maßlösung. Chromatographie: 1. Fraktion (braun): 97 mg (32%) **5a**; 2. Fraktion (hellbraun): nach der Kristallisation aus Hexan verblieben 33 mg (13% bezogen auf das eingesetzte 2-Butin) Hexamethylbenzol; 3. Fraktion (orange): 153 mg (52%) **9a**.

9b: Aus 230 mg (0.37 mmol) **5b** und 278 mg (2.40 mmol) $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$. Chromatographie: 1. Fraktion (braun): 102 mg (44%) **5b**; 2. Fraktion (braun-rot): Gemisch (verworfen); 3. Fraktion (rotbraun): 27 mg (11%) **9b**.

9c: Aus 280 mg (0.44 mmol) **5c** und 5.00 mmol Butin-Maßlösung. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan, olivefarben): wenig (verworfen); 2. Fraktion [Hexan/Benzol (15:1); braun]: 18 mg, IR: $\tilde{\nu} = 2079$ cm^{-1} , 2050 sst, 1995 sst, 1880 s; 3. Fraktion [Hexan/Benzol (15:1); rot]: 197 mg (65%) **9c**.

9d: Aus 250 mg (0.44 mmol) **5a** und 310 mg (2.20 mmol) $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan; braun):

Tab. 9. Charakterisierung der neuen Komplexe

Komplex (fest)	Farbe	Schmp. [$^\circ\text{C}$]	Summenformel Molmasse	Analyse		
				C	H	X
3c	rot	168	$\text{C}_{27}\text{H}_{15}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (723.4)	Ber. 44.83 Gef. 44.65	2.09 2.08	Co 8.15 Co 8.33
		Zers.				
5b	braun	Öl	$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{CoNiO}_6\text{Ru}$ (568.0)	Ber. 42.29 Gef. 43.21	2.31 2.85	Co 10.37 Co 9.85
		6a	schwarz	184	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{MoNiO}_5\text{Ru}$ (580.0)	Ber. 39.34 Gef. 39.46
				Molmasse 582 (EI-MS, bez. ^{98}Mo , ^{58}Ni , ^{102}Ru)		
7a	braun	178	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{FeMoO}_8\text{Ru}$ (597.1)	Ber. 34.19 Gef. 34.30	2.03 2.00	Fe 9.35 Fe 9.78
				Molmasse 600 (EI-MS, bez. ^{102}Ru , ^{98}Mo)		
9a	tief grün	146	$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{CoNiO}_6\text{Ru}$ (560.0)	Ber. 40.75 Gef. 40.99	3.06 3.06	Co 10.52 Co 10.45
				Molmasse 532 (M^+ -CO, EI-MS, bez. ^{102}Ru , ^{58}Ni)		
9b	schwarz	95	$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{CoNiO}_6\text{Ru}$ (684.2)	Ber. 50.91 Gef. 51.51	3.09 2.65	Co 8.61 Co 8.88
		Zers.				
9c	schwarz	111	$\text{C}_{29}\text{H}_{21}\text{CoNiO}_6\text{Ru}$ (684.2)	Ber. 50.91 Gef. 51.77	3.09 2.71	Co 8.61 Co 8.15
		Zers.				
9d	schwarz	183	$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{CoNiO}_{10}\text{Ru}$ (648.1)	Ber. 38.92 Gef. 39.59	2.64 2.69	Co 9.09 Co 8.87
		10a	orange	150	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{CoO}_3\text{Ru}$ (417.3)	Ber. 46.05 Gef. 46.18
				Molmasse 418 (EI-MS, bez. ^{102}Ru)		
10b	rot	125	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{CoO}_7\text{Ru}$ (505.3)	Ber. 42.78 Gef. 42.95	3.39 3.32	Co 11.66 Co 11.48
		11a	braun	Öl	$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{CoFeO}_7$ (380.0)	Ber. 37.93 Gef. 38.66
				Molmasse 380 (M^+ , EI-MS)		
11b	braun	46	$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CoFeO}_7$ (442.1)	Ber. 46.19 Gef. 46.46	2.51 2.69	Fe 12.63 Fe 12.49
				Molmasse 414 (M^+ -CO, EI-MS)		
11e	rot- braun	123	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{CoFeO}_9\text{P}$ (538.1)	Ber. 42.41 Gef. 42.77	3.75 3.57	Fe 10.38 Fe 10.10

restliches **5a**; 2. Fraktion [Hexan/Benzol (5:1); braun]: Spur **10b**;
3. Fraktion (Benzol; braun): 152 mg (53%) **9d**.

Thermolyse von 9a: Eine Lösung von 35 mg (0.06 mmol) **9a** in 10 ml Toluol wurde 2 d bei 95°C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (1.5 × 10 cm) chromatographiert. 1. Fraktion [Hexan/Benzol (5:1); braun]: 17 mg (68%) **10a**; 2. Fraktion (Benzol; braun): 7 mg (20%) **9a**.

Thermolyse von 9d: Wie bei **9a** mit 32 mg (0.05 mmol) **9d**. Chromatographie: 1. Fraktion (Benzol; rot-braun): 6 mg (19%) **9d**; 2. Fraktion (Benzol; rot): 14 mg (55%) **10b**.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 11: Die Cluster **1** wurden in THF oder CH₂Cl₂ gelöst und bei -78°C mit einem Äquivalent Cp₂Co, gelöst in 10 ml desselben Lösungsmittels, versetzt. Innerhalb von 20 min wurde auf Raumtemp. erwärmt. In dieser Zeit war die Bildung der Radikalanionen **1a⁻**, **1b⁻** bzw. **1c⁻** abgeschlossen (IR-Kontrolle). Anschließend wurde ein Überschuss an Alkylierungsmittel zugegeben und im Falle von CH₃I bzw. C₂H₅I 15 h bei +40°C sowie im Falle von CF₃SO₃Me 4 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurden zum Rückstand 10 ml Benzol und 5 ml 40proz. H₃PO₄ gegeben und so lange mit Benzol extrahiert, bis die organische Phase farblos war. Die vereinigten Benzol-Phasen wurden im Ölpumpenvakuum auf 1–2 ml eingengt, mit 5 ml Hexan versetzt und an einer Kieselgelsäule (2 × 20 cm) mit Hexan/Benzol-Gemischen steigender Polarität (20:1 → 1:1) chromatographiert.

1. Fraktion (rotbraun): Spuren der Zersetzungsprodukte Co₂(CO)₈(μ-RC≡CR'); 2. Fraktion (braun): 10–25% des Ausgangsclusters; 3. Fraktion (hellbraun): Spuren einer nicht identifizierten

Substanz; 4. Fraktion (rotbraun): **11** durch Einengen im Vakuum und Abkühlen auf -30°C.

11a: Aus 200 mg (0.41 mmol) **1a** und 78 mg (0.41 mmol) Cp₂Co in 20 ml THF mit 112 mg (7.95 mmol) CH₃I; Ausb. 15 mg (10%).

11b: Aus 197 mg (0.36 mmol) **1b** und 69 mg (0.36 mmol) Cp₂Co in 20 ml THF mit 112 mg (7.95 mmol) CH₃I; Ausb. 23 mg (15%).

11b: Aus 106 mg (0.20 mmol) **1b** und 50 mg (0.27 mmol) Cp₂Co in 15 ml CH₂Cl₂ mit 290 mg (1.76 mmol) CF₃SO₃CH₃; Ausb. 30 mg (34%).

11c: Aus 217 mg (0.36 mmol) **1c** und 71 mg (0.38 mmol) Cp₂Co in 20 ml THF mit 112 mg (7.95 μmol) CH₃I; Ausb. 25 mg (14%).

11d: Aus 192 mg (0.32 mmol) **1c** und 60 mg (0.32 mmol) Cp₂Co in 20 ml CH₂Cl₂ mit 97 mg (6.25 mmol) C₂H₅I; Ausb. 12 mg (7%).

Darstellung von 11e: Zu 35 mg (0.08 mmol) **11b**, gelöst in 10 ml Hexan, wurden bei -78°C 10 mg (0.08 mmol) P(OMe)₃ gegeben. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand wurde in wenig Hexan/Benzol (3:1) gelöst und durch Filtration durch eine Kieselgelschicht (2 × 3 cm) von unlöslichen Bestandteilen befreit. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum wurde das Produkt in 5 ml Pentan gelöst. Bei -30°C kristallisierten 38 mg (88%) **11e** aus.

Strukturanalysen²⁷⁾: Alle kristallographischen Details sind in Tab. 10 zusammengestellt. Es wurde Mo-K_α-Strahlung benutzt. Die Rechenprogramme waren von Sheldrick²⁸⁾ und Keller²⁹⁾. Die Struk-

Tab. 10. Details zu den Strukturanalysen

	7a	9a	11e
krist. aus	Hexan	Hexan	n-Pentan
-Länge [mm]	0.55	0.50	0.40
-Breite [mm]	0.50	0.45	0.30
-Dicke [mm]	0.40	0.40	0.25
Farbe	rotbraun	rot	rotbraun
Raumgruppe	P4 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ /m	P2 ₁ /c
Z	8	2	4
a [pm]	1371.7 (6)	891.1 (4)	1224.3 (2)
b [pm]	1371.7 (6)	1261.5 (6)	1814.4 (2)
c [pm]	2101.4 (9)	905.0 (2)	1016.6 (1)
β [Grad]	90	103.50 (4)	90.22 (2)
Zellvol. [nm ³]	3.954	0.989	2.258
d _{ber.} [g/cm ³]	2.00	1.88	1.58
d _{gef.} [g/cm ³]	2.00	1.85	1.60
μ [cm ⁻¹]	19.8	24.1	14.1
Absorpt.-Korr.		empirisch ^{a)}	
2θ-Bereich [Grad]	2-50	2-52	2-50
Lösungsmethode		Patterson	
Reflexe	2333	1892	2674
Variable	189	136	238
R-Wert	0.067	0.051	0.042
Restelektronen-	+3.2	+1.6	+0.9
dichte [10 ⁻⁶ e/pm ³]	-2.4	-1.6	-0.4

^{a)} N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

Tab. 11. Atomparameter von 7a

Atom	X	Y	Z	U _{eq}
Ru	0.3118(1)	0.9059(1)	0.9472(1)	0.052(1)
Mo	0.2171(1)	0.8098(1)	1.0497(1)	0.0323(9)
Fe	0.2874(2)	0.6952(2)	0.9495(1)	0.024(1)
C1	0.160(1)	0.765(2)	0.9516(9)	0.05(1)
C2	0.167(1)	0.865(1)	0.9508(9)	0.03(1)
C3	0.059(2)	0.720(2)	0.939(1)	0.06(1)
C4	0.086(2)	0.939(1)	0.938(1)	0.05(1)
C10	0.450(2)	0.928(2)	0.954(1)	0.06(1)
O10	0.527(1)	0.949(1)	0.957(1)	0.10(2)
C11	0.282(2)	1.036(2)	0.9664(9)	0.06(1)
O11	0.266(1)	1.115(1)	0.9794(8)	0.08(1)
C12	0.299(2)	0.924(1)	0.857(1)	0.06(1)
O12	0.286(2)	0.932(1)	0.8067(8)	0.09(1)
C25	0.318(2)	0.710(2)	1.0654(8)	0.04(1)
O25	0.367(1)	0.656(1)	1.0922(7)	0.07(1)
C26	0.322(2)	0.905(2)	1.0641(9)	0.06(1)
O26	0.377(1)	0.953(1)	1.0929(8)	0.08(1)
C30	0.404(2)	0.647(2)	0.955(1)	0.081(8)
O30	0.486(2)	0.618(2)	0.960(1)	0.115(8)
C31	0.243(2)	0.589(2)	0.977(1)	0.070(7)
O31	0.194(2)	0.514(1)	0.9943(9)	0.089(5)
C32	0.267(2)	0.675(2)	0.868(1)	0.073(7)
O32	0.252(1)	0.667(1)	0.812(1)	0.095(6)
C20	0.185(1)	0.842(1)	1.1574(7)	0.073(7)
C21	0.159(1)	0.744(1)	1.1443(7)	0.063(6)
C22	0.082(1)	0.745(1)	1.0987(7)	0.070(7)
C23	0.061(1)	0.843(1)	1.0838(7)	0.050(5)
C24	0.125(1)	0.903(1)	1.1200(7)	0.071(7)

Tab. 12. Atomparameter von **9a**

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Ru	0.0379(1)	0.2500(0)	0.8355(1)	0.0223(4)
Co	-0.1479(2)	0.2500(0)	0.5740(2)	0.0231(6)
Ni	-0.3146(2)	0.2500(0)	0.3233(2)	0.0314(7)
C1	-0.1478(9)	0.1461(6)	0.7608(9)	0.029(4)
C2	-0.2930(9)	0.1921(7)	0.7163(9)	0.033(4)
C3	-0.128(1)	0.0258(7)	0.769(1)	0.054(5)
C4	-0.441(1)	0.1297(9)	0.670(1)	0.057(6)
C10	0.022(1)	0.2500(0)	1.038(1)	0.035(6)
O10	0.013(1)	0.2500(0)	1.161(1)	0.064(6)
C11	0.1925(9)	0.1367(7)	0.8663(9)	0.037(4)
O11	0.2801(8)	0.0705(6)	0.8885(8)	0.059(4)
C20	0.051(1)	0.2500(0)	0.572(1)	0.045(7)
O20	0.162(1)	0.2500(0)	0.524(1)	0.079(8)
C21	-0.198(1)	0.1387(8)	0.4290(9)	0.040(4)
O21	-0.179(1)	0.0493(6)	0.4122(9)	0.075(5)
C30	-0.391(1)	0.1959(9)	0.100(1)	0.065(6)
C31	-0.490(1)	0.159(1)	0.186(1)	0.083(7)
C32	-0.554(3)	0.2500(0)	0.231(3)	0.110(8)

Tab. 13. Atomparameter von **11e**

Atom	X	Y	Z	U_{eq}
Fe	0.3261(1)	-0.0404(0)	0.2231(1)	0.0396(4)
Co	0.1827(1)	0.0625(0)	0.2252(1)	0.0366(4)
P	0.0619(1)	0.1417(1)	0.2805(1)	0.0437(8)
O1	0.2847(3)	-0.0476(2)	0.4120(3)	0.047(2)
C1	0.2618(4)	0.0158(3)	0.4568(5)	0.047(3)
C2	0.2935(4)	0.0800(3)	0.3850(5)	0.039(3)
C3	0.3444(4)	0.0645(3)	0.2624(5)	0.038(3)
C12	0.2075(5)	0.0193(4)	0.5888(6)	0.063(4)
C22	0.3010(5)	0.1540(3)	0.4550(5)	0.053(3)
C31	0.4276(3)	0.1503(2)	0.0909(3)	0.053(1)
C32	0.5137(3)	0.1952(2)	0.0505(3)	0.069(2)
C33	0.6047(3)	0.2045(2)	0.1317(3)	0.070(2)
C34	0.6097(3)	0.1689(2)	0.2533(3)	0.069(2)
C35	0.5236(3)	0.1240(2)	0.2936(3)	0.057(2)
C30	0.4325(3)	0.1147(2)	0.2124(3)	0.041(1)
C40	0.3514(5)	-0.0254(3)	0.0542(6)	0.048(3)
O40	0.3672(4)	-0.0142(3)	-0.0542(4)	0.069(3)
C41	0.4627(5)	-0.0700(4)	0.2564(6)	0.057(4)
O41	0.5503(4)	-0.0876(3)	0.2758(6)	0.102(4)
C42	0.2629(5)	-0.1300(3)	0.1936(6)	0.051(3)
O42	0.2237(4)	-0.1855(2)	0.1749(5)	0.080(3)
C20	0.0991(4)	-0.0158(3)	0.2490(5)	0.045(3)
C20	0.0375(3)	-0.0635(2)	0.2582(5)	0.068(3)
C21	0.1779(4)	0.0895(4)	0.0592(6)	0.053(4)
O21	0.1688(4)	0.1035(3)	-0.0496(4)	0.088(4)
O50	0.0065(3)	0.1258(2)	0.4161(4)	0.054(2)
C50	-0.0778(5)	0.1739(4)	0.4697(6)	0.062(4)
O60	-0.0326(4)	0.1596(3)	0.1794(4)	0.076(3)
C60	-0.0926(5)	0.1027(4)	0.1111(7)	0.074(5)
O70	0.0988(4)	0.2248(2)	0.3082(5)	0.072(3)
C70	0.1544(6)	0.2666(4)	0.2118(7)	0.080(5)

turen wurden anisotrop mit Einheitswichtung verfeinert (Ausnahmen: Carbonyl-Gruppen in **7a**). Alle H-Atome wurden mit fixem C–H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropem Temperaturfaktor mit einbezogen. Bei **9a** halbiert die Spiegelebene das Molekül. Bei **7a** deuten unbefriedigende Temperaturfaktoren für Fe und Ru sowie hohe Restelektronendichten in ihrer Nähe eine Fehlordnung von Fe und Ru an, doch eine Freigabe der Besetzungsfaktoren senkte nicht den R-Wert. Tab. 11–13 geben die Atomparameter.

CAS-Registry-Nummern

1a: 105693-41-2 / **1b**: 124128-84-3 / **1c**: 86972-73-8 / **2a**: 98419-59-1 / **2b**: 126329-16-6 / **2c**: 87965-60-4 / **3a** (M = Mo): 126329-01-9 / **3c** (M = Mo): 126329-02-0 / **4a** (M = W): 126329-03-1 / **5a**: 126375-10-8 / **5b**: 126329-04-2 / **5c**: 126329-15-5 / **6a**: 126329-05-3 / **7a**: 126329-06-4 / **9a**: 126329-07-5 / **9b** (Isomer 1): 126329-08-6 / **9b** (Isomer 2): 126329-20-2 / **9b** (Isomer 3): 126375-11-9 / **9c**: 126329-09-7 / **9d**: 126329-10-0 / **10a**: 126329-17-7 / **10b**: 126329-18-8 / **11a**: 126329-11-1 / **11b**: 126329-12-2 / **11c**: 126329-13-3 / **11d**: 126329-14-4 / **11e**: 126329-19-9 / RuCo₂(CO)₁₁: 78456-89-0 / MeC≡CMe: 503-17-3 / MeC≡CPh: 673-32-5 / PhC≡CPh: 501-65-5 / NaMoCp(CO)₃: 12107-35-6 / NaWCp(CO)₃: 12107-36-7 / [CpNi(CO)]₂: 12170-92-2 / (NEt₄)₂Fe₂(CO)₈: 26024-88-4 / Fe₃(CO)₁₂: 17685-52-8 / PhC≡CH: 536-74-3 / Co₂(CO)₈(μ-PhC≡CH): 12154-91-5 / Co₂(CO)₈(μ-MeC≡CMe): 37726-81-1 / Co₂(CO)₈(μ-MeC≡CPh): 53556-74-4 / MeO₂CC≡CCO₂Me: 762-42-5 / Cp₂Co: 1277-43-6 / C₂H₅I: 75-03-6 / P(OMe)₃: 121-45-9 / Hexamethylbenzol: 87-85-4

¹ E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **79** (1979) 91.
² H. Vahrenkamp in *Organometallics in Organic Synthesis* (H. Werner, G. Erker, Hrsg.), Bd. 2, S. 235, Springer-Verlag, Berlin 1989.
³ R. D. Adams, I. T. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 127.
⁴ H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 169.
⁵ W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 643.
⁶ W. Bernhardt, H. T. Schacht, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **44** (1989) 1060.
⁷ T. Albiez, W. Bernhardt, C. von Schnering, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 141.
⁸ E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2858.
⁹ H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 253.
¹⁰ F. W. B. Einstein, K. G. Tyers, S. Tracey, D. Sutton, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1631.
¹¹ M. Mlekuz, P. Bougeard, B. G. Sayer, S. Peng, M. J. McGlinchey, A. Marinetti, J.-Y. Saillard, J. B. Naceur, B. Mentzen, G. Jaouen, *Organometallics* **4** (1985) 1123.
¹² E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **83** (1983) 203.
¹³ C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **16** (1977) 636, sowie darin zitierte Arbeiten.
¹⁴ R. D. Adams, J. E. Babin, M. Tasi, *Organometallics* **6** (1987) 2247.
¹⁵ M. Tasi, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **101** (1989) 327; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 318.
¹⁶ J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Kap. 9.5 und 18.3, Oxford University Press 1987.
¹⁷ E. Weiss, W. Hübel, R. Merrenyi, *Chem. Ber.* **95** (1962) 1155; G. Detlaf, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **108** (1976) 213.
¹⁸ W. P. Fehlhammer, H. Stolzenberg in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 4, S. 548ff, Pergamon, Oxford 1982.
¹⁹ F. S. Stephens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1067.
²⁰ H. Yamazaki, K. Yasufuku, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **2** (1983) 726.
²¹ P. N. Lindsay, B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, U. Honrath, H. Vahrenkamp, A. M. Bond, *Organometallics* **3** (1984) 413.
²² N. G. Connolly, N. J. Forrow, S. A. R. Knox, K. A. MacPherson, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 16.

- ²³⁾ Vgl. C. Bauer, E. Guggolz, W. A. Herrmann, G. Kriechbaum, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **94** (1982) 209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 212; M. Green, R. J. Mercer, A. G. Orpen, C. J. Schaverien, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1971.
- ²⁴⁾ K. Hinkelmann, J. Heinze, H. T. Schacht, J. S. Field, H. Vahrenkamp, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5078.
- ²⁵⁾ I. Moldes, J. Ros, R. Mathieu, X. Solans, M. Font-Bardia, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1619.
- ²⁶⁾ W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- ²⁷⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54392, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ²⁸⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXS* und *SHELX84*, Universität Göttingen, 1984.
- ²⁹⁾ E. Keller, *CADSEX* und *SCHAKAL-86*, Universität Freiburg, 1986.

[48/90]