

Alkinverbrückte Dreikerncluster mit Organo-Rhodium-Bausteinen

Thomas Albiez, Harald Bantel und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 6. März 1990

Key Words: Trinuclear clusters / Alkyne bridging / Rhodium components

Alkyne-Bridged Trinuclear Clusters with Organo-Rhodium Moieties

Several approaches are utilized to incorporate rhodium-containing building blocks in alkyne-bridged trinuclear clusters. The metal exchange procedure allows to introduce a $\text{Rh}(\text{CO})_3$ unit into cluster **1** with formation of $\text{RuMoRhCp}(\text{CO})_6(\mu\text{-MeC}\equiv\text{CMe})$ (**6**). Starting from dinuclear alkyne-bridged com-

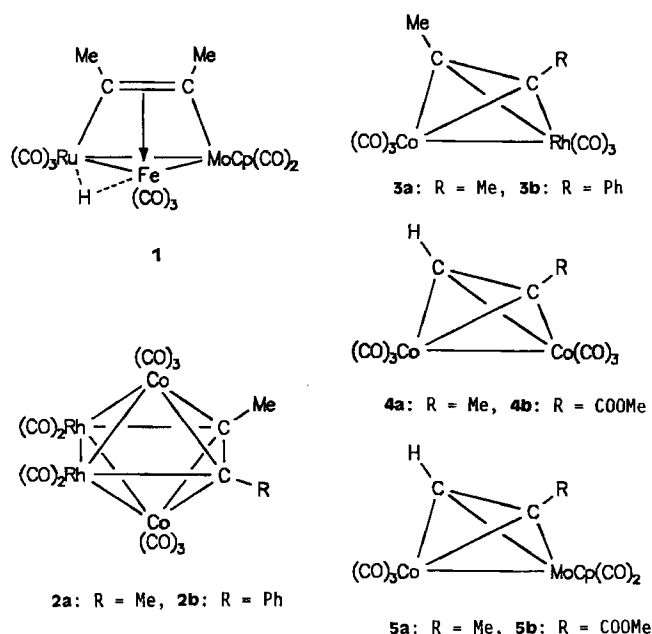
plexes, RhCp units are attached, as in $\text{Co}_2\text{RhCp}(\text{CO})_6(\mu\text{-HC}\equiv\text{CR})$ (**10**, **11**) and $\text{CoMoRhCpCp}^*(\text{CO})_5(\mu\text{-HC}\equiv\text{CR})$ (**12**). Side reactions yield tetranuclear clusters with Co_2Rh_2 and Co_3Rh frameworks.

Die Vielfalt der Reaktivität metallorganischer Rhodiumverbindungen strahlt auf die Clusterchemie dieses Elements aus. Es sind hochmolekulare Rhodiumcluster bekannt¹⁾, und rhodiumhaltige Mehrkernkomplexe wurden schon intensiv für Katalysestudien eingesetzt²⁾. Letzteres war auch für uns der Anlaß, rhodiumhaltige Cluster, speziell heterometallische, zu untersuchen. Solche Verbindungen waren noch vor kurzem in relativ kleiner Zahl bekannt³⁾, wobei wesentliche Syntheseverfahren auf Stone⁴⁾ und Shriver⁵⁾ zurückgehen. Wir haben bisher die Clusterexpansions-Reagenzien $\text{Cp-Rh}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ oder C_5Me_5) zum Aufbau vier- und fünfkerniger Cluster benutzt⁶⁻⁸⁾. Für Reaktivitätsstudien erschienen uns jedoch Dreikerncluster, speziell solche mit $\text{Rh}(\text{CO})_3$ -Bauereinheiten, vorteilhafter. Wir führten deshalb die in dieser Arbeit beschriebenen Studien zur Gewinnung alkinverbrückter Hetero-Rhodium-Cluster durch.

Ausgangskomplexe

Das Einbringen von $\text{Rh}(\text{CO})_3$ -Gruppen verlangt entweder geeignete Vorstufen zum Metallaustausch oder einfache $\text{Rh}(\text{CO})_3$ -haltige Komplexe, an die andere Organometall-Bauereinheiten anzubringen sind. Für den ersteren Zweck erwies sich der Heterometallcluster **1**⁹⁾ als geeignet. Für den letzteren Zweck hofften wir auf die Reaktivität der labilen Zweikernkomplexe **3**, die nach Horvath¹⁰⁾ in Gegenwart von überschüssigem CO und Alkin mit den stabilen Vierkernclustern **2** im Gleichgewicht stehen. Wir synthetisierten daher aus $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}$ ¹¹⁾ und $\text{MeC}\equiv\text{CMe}$ bzw. $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ die von Horvath¹⁰⁾ noch nicht beschriebenen Cluster **2a** und **b**.

Für den alternativen Weg des Ankondensierens von RhCp -Einheiten mußten alkinverbrückte Zweikernkomplexe ausgewählt werden, wobei sich zeigte, daß solche mit terminalen Alkinen besser geeignet sind. Als am leichtesten zugängliche Zweikernkomplexe boten sich dann **4a** und **b**¹²⁾ an. Daraus ließen sich durch Metallaustausch mit $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ die Hetero-Zweikernkomplexe **5a**¹³⁾ und **5b** gewinnen. Die Ausbeuten an Zweikernkomplexen



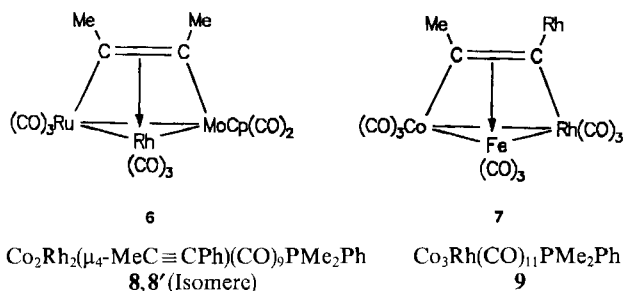
waren gut, als Nebenprodukte fielen alkyldinverbrückte CoMo_2 -Cluster an (siehe exp. Teil), die vermutlich auf die intermediäre Umwandlung von $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-HC}\equiv\text{CR})$ in $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}-\text{CH}_2\text{R})$ ¹⁴⁾ zurückgehen.

Cluster mit $\text{Rh}(\text{CO})_3$ -Bauereinheiten

Als einzigen neuen Cluster mit $\text{Rh}(\text{CO})_3$ -Bauereinheit erhielten wir das thermisch mäßig stabile **6** durch Metallaustausch einer $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe¹⁵⁾. Hierzu wurde **1** mit 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) deprotoniert und dann mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ umgesetzt.

Aus den Versuchen, die zweikernigen Intermediate **3** durch Ankondensieren von Organometallfragmenten zu alkinverbrückten CoRhM -Komplexen aufzubauen, resultierte nur ein uneindeutiges Ergebnis: das aus **2b** nach Horvath¹⁰⁾ erhaltene **3b** ergab mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ein Produkt, dessen IR-Spektrum (siehe exp. Teil) dem von $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu\text{-$

MeC≡CPh)¹⁶ ähnelt. Das deutet darauf hin, daß der Cluster **7** entstanden ist, doch fiel das Produkt nicht analysenrein und mit weniger als 0.5% Ausbeute an.

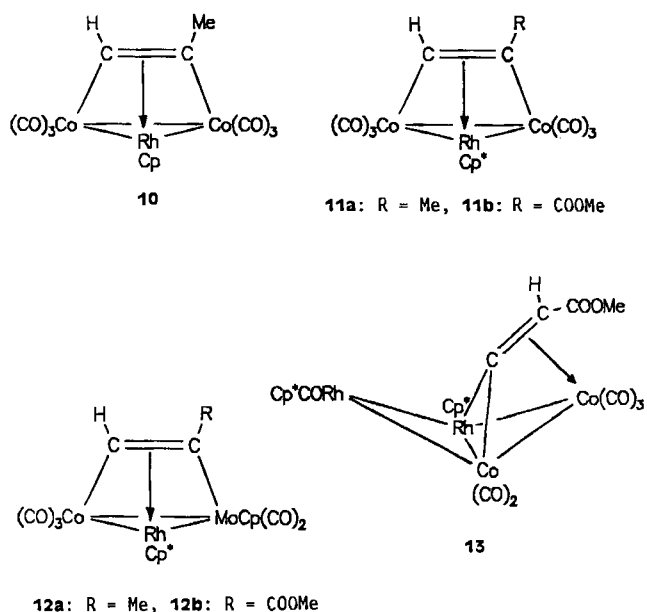


Um stabilere Intermediate wie **3** zu erhalten, wurde versucht, die Cluster **2** mit Phosphanliganden zu spalten. Mit äquimolaren oder überschüssigen Mengen an PMe_2Ph ergaben sich aber keine spektroskopischen Indizien für die Bildung von Zweikernkomplexen. Durch 1:1-Umsetzung von **2b** mit PMe_2Ph wurden in reiner Form die Cluster **8** (in Form von zwei Isomeren) und **9** isoliert. In allen drei Produkten ist von einer PR_3 -Koordination am Rhodium auszugehen¹⁷, was mit Bezug auf die Formel von **2** auch das Auftreten der beiden Isomeren von **8** verständlich macht. Die Bildung des Clusters **9** als PR_3 -Derivat von $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$ ¹⁸ deutet darauf hin, daß unter dem Einfluß des Phosphans tatsächlich ein Abbau des Ausgangsclusters **2** eintritt. Ein Abfangen der vermuteten zweikernigen Intermediate durch Addition von $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmenten aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gelang jedoch nicht.

Cluster mit RhCp-Baueinheiten

Mit beiden alkinverbrückten Zweikernkomplextypen **4** und **5** wurden die Umsetzungen zur Ankondensation von Cyclopentadienylrhodium-Fragmenten durchgeführt. Reagenzien dazu waren $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ und $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$). Mit $\text{CpRh}(\text{CO})_2$ ließ sich nur aus **4a** eine spektroskopisch reine Verbindung **10** isolieren, die aber als Öl anfiel. Die Erfahrung, daß mit dem C_5Me_5 -Liganden thermisch belastbarere Verbindungen entstehen, bestätigte sich in den Reaktionen mit $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$. Aus **4a** und **b** entstanden damit **11a** und **b**, von denen **11a** wie **10** ölig und nicht ganz analysenrein war. Analog verliefen auch die Reaktionen von **5a** und **b** mit $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{CO})_2$, die zu **12a** und **b** führten. Die besten Ausbeuten wurden erzielt, wenn in Benzol bei 60°C über längere Zeit gerührt wurde. Die Cyclopentadienylrhodium-Reagenzien sind damit in ihrer Reaktivität und bezüglich ihrer Reaktionsprodukte völlig analog zum Reagenz $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, mit dem sich $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppen ankondensieren lassen¹⁶.

Die Cluster **10**, **12** boten Gelegenheit zur thermischen Isomerisierung von der alkinverbrückten in die vinylidenverbrückte Form, die in der Regel¹⁶ die stabilere ist. Überraschenderweise traf das hier nicht zu. Als Produkt einer thermischen Isomerisierung ließ sich nur aus **11b** der Vierkerncluster **13** isolieren. Seine Bildung setzt die intermediäre Fragmentierung von **11b** voraus, die einen RhCp^* -



Baustein freisetzt, der seinerseits an **11b** ankondensiert wird. **13** entspricht den offenen Vierkernclustern mit μ_4 -Vinylidenliganden $\text{FeCo}_3\text{Cp}(\text{CO})_9(\text{CCH}_2)$ ¹⁹ und $\text{FeCo}_2\text{RhCp}^*(\text{CO})_9(\text{CCHMe})$ ²⁰. Beide diese Cluster stellen wie **13** Ausnahmen von der Regel dar, daß bei Vierkernclustern die Alkinverbrückung gegenüber der Vinylidenverbrückung bevorzugt ist^{8,20}.

Spektren und Konstitution der Komplexe

Zur Identifizierung der hier erhaltenen neuen Komplexe war keine Kristallstrukturanalyse nötig, da für alle Fälle Vergleichsverbindungen existieren. Durch EI-Massenspektrometrie wurden das Molekül-Ion bzw. das CO-Abspaltungsmuster für **2a**, **5b**, **6**, **8** und **9** erhalten. Die IR- und ¹H-NMR-Daten der neuen Komplexe sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt.

Tab. 1. IR-Daten (Hexan, cm^{-1}) der neuen Komplexe

Nr.	$\nu(\text{CO})$					
2a	2100s	2070st	2051st	2035sst	1885s	
2b	2104s	2078st	2060st	2040sst	1887s	
5b	2080st	2070sst	2030sst	2010sst	1995Sch	1985st
	1955st	1900s				
6	2090st	2062st	2030sst	1997s	1974s	1845s
8	2090m	2058m	1997sst	1900ss	1845ss	
8'	2082m	2065Sch	2050s	1998sst	1895ss	1857ss
9	2089s	2048sst	2030m	1845m		
10	2072st	2040sst	2030st	1995st	1980m	1855m
11a	2060st	2035sst	1993m	1980st	1950s	1835m
11b	2072st	2040sst	2020m	2005m	1992sst	1985Sch
	1950s	1835m				
12a	2058m	2040sst	2015st	1978m	1970sst	1965m
12b	2060s	2040st	2010sst	1980m	1975sst	1968st
13	2070sst	2038sst	2010s	1992m	1958s	1870s

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (CDCl_3 , int. TMS, ppm) der neuen Komplexe

2a	2.78 (Me)
2b	7.3 (m, Ph), 2.80 (Me)
5b	5.78 (H), 5.74 (Cp), 3.75 (OMe)
6	5.10 (Cp), 2.55 (Me), 2.31 (Me)
8	7.3 (m, Ph), 2.46 (CMe), 1.61 (d, $J = 10.4$ Hz, PMe)
8'	7.5 (m, Ph), 2.30 (CMe), 2.19 (d, $J = 7.7$ Hz, PMe)
9	7.3 (m, Ph), 1.87 (d, $J = 10.9$ Hz, PMe)
10	9.23 (H), 5.08 (Cp), 2.43 (Me)
11a	9.38 (H), 2.56 Me, 1.80 (Cp*)
11b	9.57 (H), 3.79 (OMe), 1.84 (Cp*)
12a	9.38 (H), 5.42 (Cp), 2.45 (Me), 1.89 (Cp*)
12a'	9.29 (H), 5.36 (Cp), 2.39 (Me), 1.83 (Cp*)
12b	9.42 (H), 5.38 (Cp), 3.84 (OMe), 1.88 (Cp*)
12b'	9.37 (H), 5.35 (Cp), 3.78 (OMe), 1.85 (Cp*)
13	4.78 (H), 3.75 (OMe), 1.98 (Cp*), 1.85 (Cp*)

Für den einzigen hier erhaltenen neuartigen Cluster **6** mit $\text{Rh}(\text{CO})_3$ -Baugruppe ist die spektroskopische Verwandtschaft zu den Clustern $\text{RuMoCoCp}(\text{CO})_6(\mu\text{-R}_2\text{C}_2)^{16}$ zu erwähnen. Die beiden Isomeren von **8**, die IR-spektroskopisch sehr ähnlich sind, unterscheiden sich NMR-spektroskopisch sehr, wie es auch für andere Fälle dieser Art schon beobachtet wurde^{8,20,21}. Die Cluster **10** und **11** geben ihre Ähnlichkeit in den IR-Spektren zu erkennen. Der neuartige Cluster **13**, dessen IR-Spektrum eine grobe Analogie zu dem von $\text{FeCo}_3\text{Cp}(\text{CO})_6(\mu_4\text{-CCH}_2)^{19}$ zeigt, ist im wesentlichen durch sein NMR-Spektrum charakterisiert, in dem das Signal für das Vinyliden-H-Atom im charakteristischen Bereich liegt.

Erwähnenswert ist das aus den NMR-Spektren zu erkennende Fluktuationsverhalten der alkinverbrückten neuen Dreikerncluster. Während **6** nur durch das Auftreten von zwei Methylsignalen die Chiralität der Verbindung anzeigt, weisen die Cluster **10** und **11** durch die stark verbreiterten Signale der acetylenischen H-Atome auf die mittelschnelle Rotation des Alkins über dem Metallatomdreieck hin, vgl. Lit.^{16,22}. Im Falle von **12a** und **b** scheint diese Rotation auf der NMR-Zeitskala eingefroren zu sein. Denn während **12a** und **b** chromatographisch nicht in zwei Isomere auftrennbar sind und sich auch IR-spektroskopisch nur als eine Verbindung zeigen, sind in ihren NMR-Spektren für jede organische Gruppe zwei Signale im ungefähren Intensitätsverhältnis 4:1 vorhanden. Es liegt nahe, die zwei sperrigen Baueinheiten RhCp^* und $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ für die Behinderung der Alkin-Rotation verantwortlich zu machen.

Diskussion

Die wichtigsten hier neu erhaltenen Verbindungen sind die Dreikerncluster **6** sowie **10/11/12**. Sie wurden durch Metallaustausch- und Clusteraufbau-Reaktionen erhalten. Durch Clusterexpansion mit RhCp -Fragmenten haben wir jetzt rhodiumhaltige Drei-, Vier- und Fünfkerncluster zugänglich gemacht^{6,8,20}. Die geringe Neigung des Rhodiums, in Form von $\text{Rh}(\text{CO})_2$ - oder $\text{Rh}(\text{CO})_3$ -Baueinheiten in dem hier untersuchten Clustertyp zu existieren, findet ihre Ent-

sprechung in der Tatsache, daß auch die großen Rhodium-Carbonyl-Cluster gegen Fragmentierung und Abbau mit Donorliganden labil sind¹¹.

Bezüglich der Alkin-Vinyliden-Umlagerung des C_2HR -Liganden auf dem Komplex stellen die Cluster **10**, **11** und **12** Ausnahmen von der Regel dar, indem sie sich nicht in die Vinyliden-Form überführen ließen. Wir haben diese Umlagerung für viele verschiedene Heterometallcluster mit $\mu_3\text{-C}_2\text{HR}$ -Liganden vollzogen^{16,22}, und sie wurde durch bindungstheoretische Behandlung plausibel gemacht²³. In welcher Weise der RhCp -Baustein zur Bevorzugung der μ_3 -Alkin-Anbindung führt, ist nicht einsichtig, da z.B. der $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ - und der NiCp -Baustein dies nicht tun. Adäquaterweise zeigt der Vierkernkomplex **13** dann für diese Verbindungen die Bevorzugung des μ_4 -Vinylidenliganden, während wir sonst für Vierkernkomplexe fast ausschließlich die μ_4 -Alkin-Anbindung fanden^{20,24}. Eine Systematisierung dieser Beobachtungen setzt aber die Realisierung noch zahlreicher bisher unerprobter Metallatom- und Liganden-Kombinationen voraus.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie*, von der *Europäischen Gemeinschaft* (ST2J-0347-C) und von der Firma *Hermaeus* (durch eine Spende von RhCl_3) unterstützt. Wir danken Herrn *W. Deck* für NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken²⁵ waren wie beschrieben. Alle Ausgangsverbindungen wurden nach den genannten Literaturstellen synthetisiert. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 4 charakterisiert.

Cluster 2a: 580 mg (0.88 mmol) $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}^{11}$ wurden in 50 ml Hexan bei Raumtemp. gelöst. Die Lösung wurde mit 90 mg (1.6 mmol) 2-Butin versetzt. Nach 10 h wurde das Lösungsmittel auf wenige ml im Ölpumpenvak. eingeeengt und die violette Lösung über eine Kieselgelsäule (2.5 × 45 cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan, rot): Spur $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{MeC}\equiv\text{CMe})$, 2. Fraktion (Hexan, braun): Spur $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, 3. Fraktion (Hexan/Benzol 10:1, braun): Spur $\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$, 4. Fraktion (Hexan/Benzol 10:1, violett): 512 mg (88%) **2a**.

2b: Wie **2a** aus 700 mg (1.06 mmol) $\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}^{11}$ und 123 mg (1.06 mmol) $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan/Benzol 10:1, braun): Gemisch (verworfen), 2. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, violett): 689 mg (90%) **2b**.

5a: Eine Lösung von 650 mg (2.00 mmol) **4a**¹² und 536 mg (2.00 mmol) $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ in 50 ml THF wurde bei 50 °C 3 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand über eine 3 × 60 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 10:1, orange): 68 mg (10%) **4a**, 2. Fraktion (Hexan/Benzol 7:1, rot): 320 mg (48%) **5a**, 3. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, grün): 80 mg (10%) $\text{CoMo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7(\mu_3\text{-C}-\text{CH}_2\text{CH}_3)^{26}$. — IR (C_6H_{12}): $\tilde{\nu} = 2035\text{ cm}^{-1}$ m, 1985 sst, 1970 m, 1960 st, 1940 m, 1912 m, 1850 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.50$ (CH_2), 5.30 (Cp), 1.65 (CH_3).

5b: Wie **5a** aus 740 mg (2.00 mmol) **4b**¹² und 536 mg (2.00 mmol) $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$. Chromatographie: 1. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, orange): 74 mg (10%) **4b**, 2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, rot): 528 mg (60%) **5b**, 3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, grün) 180 mg (27%) $\text{CoMo}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_7(\mu_3\text{-C}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me})^{26}$. — IR (C_6H_{12}): $\tilde{\nu} = 2045\text{ cm}^{-1}$ m, 1985 sst, 1975 m, 1965 m, 1943 m, 1920 m, 1850 s. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.47$ (Cp), 5.36 (CH_2), 3.72 (OMe).

6: 200 mg (0.33 mmol) **1**⁹⁾ und 130 mg (0.33 mmol) [Rh(CO)₂Cl]₂ wurden unter CO-Schutzgas in 10 ml THF gelöst. Bei Raumtemp. wurden nacheinander 50 mg (0.33 mmol) 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en (DBU) und 176 mg (0.66 mmol) TiNO₃ sowie 122 mg (0.66 mmol) KPF₆ zugegeben, und 1 d wurde gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, mit 5 ml Benzol und 2 ml 40proz. H₃PO₄ versetzt und die wäßrige Phase 10mal mit je 5 ml Benzol extrahiert. Das Benzol wurde im Ölpumpenvak. entfernt, der ölige Rückstand in wenig Hexan/Benzol (5:1) aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (2 × 20 cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, orangefarben): Spur (nicht identifiziert), 2. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, rot): 9 mg (5%) **1**, 3. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, violett): 36 mg (17%) **6**.

7: Eine Lösung von 310 mg (0.43 mmol) **2b**, 60 mg (0.50 mmol) PhC≡CMe und 280 mg (0.77 mmol) Fe₂(CO)₉ in 20 ml THF wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die laufende Reaktionskontrolle durch IR-Messungen zeigte nur das kontinuierliche Ansteigen der Fe-(CO)₅-Konzentration. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvak. wurde in wenig Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (2.5 × 30 cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan, rotbraun): Spur Co₂(CO)₈(MeC≡CPh), 2. Fraktion (Hexan, braun): 2 mg **7**, 3. Fraktion (Hexan/Benzol 15:1, violett): 261 mg (84%) **2b**.

8 und 9: Eine Lösung von 370 mg (0.51 mmol) **2b** in 40 ml Hexan wurde bei Raumtemp. mit 70 mg (0.51 mmol) PMe₂Ph versetzt. Nach 2 h wurden dünn-schichtchromatographisch mehrere Produkte nachgewiesen. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvak. entfernt, der Rückstand in wenig Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (2.5 × 25 cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan/Benzol 8:1, violett): 118 mg (32%) **2b**, 2. Fraktion (Hexan/Benzol 6:1, braun): 26 mg (7%) **9**, 3. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, violett): 60 mg (14%) **8**, 4. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, violett): 56 mg (13%) **8'**.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 10–12: Es wurden jeweils Lösungen der Alkin-Komplexe **4** bzw. **5** in 50 ml Benzol mit der 1.2fachen Menge CpRh(CO)₂ (Cp = C₅H₅ bzw. C₅Me₅) versetzt und bei 60 °C gerührt. Angaben über Reaktionsgröße, -dauer und -produkte stehen in Tab. 3. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurden die Rückstände über eine Kieselgelsäule (2 × 40 cm) mit den in Tab. 3 angegebenen Elutionsmitteln chromatographiert. Als erste, orangefarbene Fraktion wurde immer nicht umgesetztes Edukt eluiert, und die Farbe der Produktfraktionen war in allen Fällen grün.

13: Eine Lösung von 0.12 g (0.20 mmol) **11b** in 30 ml Toluol wurde 10 h bei 100 °C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels

Tab. 4. Charakterisierung der neuen Komplexe

Komplex	Farbe (fest)	Schmp. [°C]	Summenformel Molmasse	Analyse			
				C	H	Co	
2a	schwarz	160	C ₁₄ H ₆ Co ₂ O ₁₀ Rh ₂ (657.9)	Ber.	25.56	0.92	17.92
				Gef.	25.37	0.96	18.14
				Molmasse 658 (EI-MS)			
2b	schwarz	200	C ₁₉ H ₈ Co ₂ O ₁₀ Rh ₂ (720.0)	Ber.	31.70	1.12	16.37
				Gef.	31.17	1.40	16.76
5b	rot	60	C ₁₄ H ₉ CoMo ₇ (440.1)	Ber.	37.86	2.06	13.39
				Gef.	37.96	2.05	12.85
				Molmasse 440 (EI-MS)			
6	schwarz	280	C ₁₇ H ₁₁ Mo ₈ RhRu (643.0)	Ber.	31.75	1.72	-
				Gef.	31.64	1.84	-
				Molmasse 615 (M ⁺ -CO, FD-MS)			
8	schwarz	91	C ₂₆ H ₁₉ Co ₂ O ₉ Rh ₂ (830.1)	Ber.	37.62	2.31	14.20
				Gef.	37.72	2.39	13.97
				Molmasse 746 (M ⁺ -3CO, EI-MS)			
8'	schwarz	95	C ₂₆ H ₁₉ Co ₂ O ₉ Rh ₂ (830.1)	Ber.	37.62	2.31	14.20
				Gef.	38.09	2.42	13.89
				Molmasse 802 (M ⁺ -CO, EI-MS)			
9	schwarz	157	C ₁₉ H ₁₁ Co ₃ O ₁₁ PrR (726.0)	Ber.	31.44	1.53	24.35
				Gef.	31.42	1.34	24.20
				Molmasse 726 (EI-MS)			
10	grün	ö1	C ₁₄ H ₉ Co ₂ O ₆ Rh (494.1)	Ber.	34.03	1.84	23.85
				Gef.	36.15	2.55	23.25
11a	grün	ö1	C ₁₉ H ₁₉ Co ₂ O ₆ Rh (564.2)	Ber.	40.44	3.39	20.89
				Gef.	42.28	3.98	20.41
11b	schwarz	202	C ₂₀ H ₁₉ Co ₂ O ₆ Rh (608.2)	Ber.	39.49	3.14	19.38
				Gef.	39.16	3.13	19.01
12a	schwarz	228	C ₂₃ H ₂₄ CoMo ₅ Rh (638.3)	Ber.	43.28	3.79	9.23
				Gef.	43.42	3.77	8.85
12b	schwarz	194	C ₂₄ H ₂₄ CoMo ₇ Rh (682.3)	Ber.	42.25	3.55	8.64
				Gef.	41.98	3.41	8.22
13	schwarz	168	C ₃₀ H ₃₄ Co ₂ O ₈ Rh ₂ (846.3)	Ber.	42.58	4.05	13.93
				Gef.	43.45	4.55	14.40

i. Vak. wurde der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) chromatographiert. 1. Fraktion (grün, Benzol): 5 mg (4%) **11b**, 2. Fraktion (braun, Benzol): 24 mg (28%) **13**.

CAS-Registry-Nummern

1: 126329-06-4 / **2a:** 126979-14-4 / **2b:** 126979-15-5 / **4a:** 41626-24-8 / **4b:** 63395-33-5 / **5a:** 126979-16-6 / **5b:** 126979-24-6 / **6:** 126979-17-7 / **7:** 126979-18-8 / **8:** 126979-19-9 / **8':** 126979-25-7 / **9:** 126979-20-2 / **10:** 126979-21-3 / **11a:** 126979-22-4 / **11b:** 126979-26-8 / **12a:** 127002-12-4 / **12b:** 127002-13-5 / **13:** 126979-23-5 / MeC≡CMe: 503-17-3 / MeC≡CPh: 673-32-5 / Co₂Rh₂(CO)₁₂: 50696-78-1 / NaMoCp(CO)₃: 12107-35-6 / [Rh(CO)₂Cl]₂: 14523-22-9 / Fe₂(CO)₉: 15321-51-4 / PMe₂Ph: 672-66-2 / C₅H₅Rh(CO)₂: 12192-97-1 / C₅Me₅Rh(CO)₂: 32627-01-3 / Rh: 7440-16-6 / Co: 7440-48-4

¹⁾ Vgl. N. Nicholls, *Polyhedron* **3** (1984) 1307; M. D. Vargas, J. N. Nicholls, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **30** (1986) 123.

²⁾ Vgl. E. J. Muettterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* **95** (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 135.

³⁾ D. A. Roberts, G. L. Geoffroy in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), Bd. 6, S. 763, Pergamon Press, Oxford 1982.

Tab. 3. Darstellung der Komplexe 10–12

Alkin-Komplex Nr.	CpRh(CO) ₂ g/mmol	Zeit g/mmol	Zeit	Fr. H./B. ^{a)}		Produkt		
				Nr.	H./B.	Nr.	g	%
4a	0.60/1.84	0.49/2.21 ^{b)}	2d	1	3:1	4a	0.30	50
				2	3:1	10	0.14	15
4a	0.26/0.80	0.28/0.96 ^{c)}	1d	1	3:1	4a	0.05	19
				2	2:1	11a	0.27	68
4b	0.15/0.41	0.14/0.48 ^{c)}	2h	1	1:2	4b	0.02	13
				2	1:2	11b	0.18	72
5a	0.22/0.54	0.19/0.65 ^{c)}	1d	1	3:1	5a	0.18	34
				2	1:1	12a	0.03	9
5b	0.24/0.55	0.19/0.65 ^{c)}	1d	1	1:1	5b	0.07	29
				2	1:1	12b	0.18	48

^{a)} Hexan/Benzol-Gemisch. — ^{b)} Cp = C₅H₅. — ^{c)} Cp = C₅Me₅.

- ⁴) J. A. Abad, E. Delgado, M. E. Garcia, M. J. Grosse-Ophoff, I. J. Hart, J. C. Jeffery, M. S. Simmons, F. G. A. Stonc, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 41.
- ⁵) J. A. Hriljak, E. M. Holt, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 2943.
- ⁶) D. Mani, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3649.
- ⁷) J. T. Jaeger, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *New. J. Chem.* **12** (1988) 405.
- ⁸) H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1990) 677.
- ⁹) H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1607.
- ¹⁰) I. T. Horvath, L. Zsolnai, G. Huttner, *Organometallics* **5** (1986) 180.
- ¹¹) S. Martinengo, P. Chini, V. G. Albano, F. Cariati, T. Salvatori, *J. Organomet. Chem.* **59** (1973) 379.
- ¹²) H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, I. H. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 120; U. Krüerke, W. Hübel, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2829.
- ¹³) E. Sappa, A. Tiripicchio, *New. J. Chem.* **12** (1988) 599.
- ¹⁴) D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 97.
- ¹⁵) H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 253.
- ¹⁶) T. Albiez, W. Bernhardt, C. v. Schnering, E. Roland, H. Bantel, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 141.
- ¹⁷) I. Horvath, *Organometallics* **5** (1986) 2333.
- ¹⁸) S. Martinengo, P. Chini, V. G. Albano, F. Cariati, T. Salvatori, *J. Organomet. Chem.* **59** (1973) 379.
- ¹⁹) 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.
- ²⁰) T. Albiez, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1990) 667.
- ²¹) H. Bantel, W. Bernhardt, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1247.
- ²²) E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2858.
- ²³) J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 1461.
- ²⁴) H. Bantel, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **123** (1990) 661.
- ²⁵) W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- ²⁶) R. Blumhofer, K. Fischer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 194.

[86/90]