

# Azoalkan- und Nitren-verbrückte Carbonylmetall-Cluster des Eisens und Rutheniums

Bernhard Hansert, Anne K. Powell und Heinrich Vahrenkamp\*

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

Eingegangen am 21. Juni 1991

**Key Words:** Clusters, trinuclear and tetranuclear / Iron clusters / Ruthenium clusters / Azoalkane and nitrene bridging

## Azoalkane- and Nitrene-Bridged Carbonyl Metal Clusters of Iron and Ruthenium

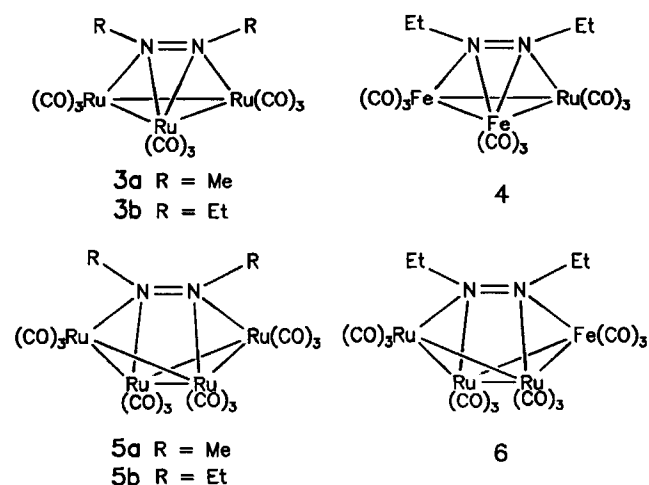
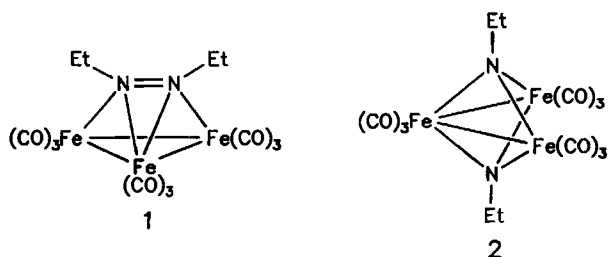
By using cluster buildup reactions, the new azoalkane-bridged clusters  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{RN}=\text{NR})$  (**3a**,  $\text{R} = \text{Me}$ , **3b**,  $\text{R} = \text{Et}$ ),  $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_9(\text{EtN}=\text{NEt})$  (**4**),  $\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\text{RN}=\text{NR})$  (**5a**,  $\text{R} = \text{Me}$ , **5b**,  $\text{R} = \text{Et}$ ), and  $\text{FeRu}_3(\text{CO})_{12}(\text{EtN}=\text{NEt})$  (**6**) were obtained. Upon attempts to prepare further such compounds, the N–N bond was cleaved resulting in nitrene-bridged clusters in-

cluding the new compound  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-NEt})_2$  (**9**). Cluster buildup starting from  $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPh})_2$  resulted in  $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-NPh})_2$  (**10**) and  $\text{FeRu}_3(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-NPh})_2$  (**11**). The crystal structures of **5b** and **9** as well as some reactions of the nitrene-bridged clusters are described.

Die Chemie Azoalkan-verbrückter Cluster ist am Beispiel carbocyclischer Azoverbindungen schon recht früh von Kisch<sup>1)</sup> entwickelt worden. Entsprechende Versuche zur Gewinnung Azoaren-verbrückter Systeme, nach anfänglichen Arbeiten von Pauson<sup>2)</sup> vorwiegend von Bruce<sup>3)</sup> und Gladfelder<sup>4)</sup> betrieben, haben bis jetzt unter Spaltung der N–N-Bindung stets zu aromatischen Nitrenderivaten geführt. Unsere Beiträge zu dieser Thematik gingen aus von der isoelektronischen Beziehung zwischen den Clustern  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\text{RC}\equiv\text{CR})$  und  $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{RN}=\text{NR})$  und führten zur Beobachtung der intramolekularen N–N-Spaltung gemäß  $1 \rightarrow 2$ <sup>5)</sup> sowie zu einigen organischen Synthesen über solche Cluster<sup>6)</sup>. Wir waren jetzt bemüht, das darin liegende Reaktionspotential auf andere Metalle und andere Azoverbindungen auszudehnen. Die vorliegende Arbeit, von der ein Ergebnis schon kurz mitgeteilt wurde<sup>7)</sup>, beschreibt unsere diesbezüglichen Versuche mit Eisen- und Rutheniumclustern.

Weise entstand auch das Azomethan-Derivat **3a**, das aber noch reaktiver ist als **3b** und deshalb nicht rein isoliert werden konnte.

Da **1** aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-N}_2\text{Et}_2)$  und Eisencarbonylen durch Aufbaureaktion entsteht<sup>9)</sup>, bot es sich an, auf gleichem Wege auch zu analogen Heterometallclustern zu kommen. Dies gelang für die Umsetzung von  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-N}_2\text{Et}_2)$  mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  unter Bestrahlung, die zu **4** führte. **4** war auch aus  $\text{Fe}_2\text{Ru}(\text{CO})_{12}$  und Azoethan durch Bestrahlungsreaktion zugänglich. In beiden Fällen war die Ausbeute an **4** aber gering.



## Azoalkan-verbrückte Cluster

Der zu **1** analoge Rutheniumcluster **3b** war weniger leicht zugänglich als **1**, da er sowohl im Metallatomgerüst (s. u.) als auch am Azoalkan-Liganden<sup>8)</sup> zu Folgereaktionen neigt. Er wurde in mäßiger Ausbeute aus der reaktiven Zwischenstufe  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2$  oder durch photochemische Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Azoethan gewonnen. Auf analoge

Aus den Umsetzungen zur Bildung von **3a** konnte dieses nicht analysenrein gewonnen werden. Zusammen mit **3a** fiel aber kristallin und rein ein höherkerniges Produkt an, das nach der Identifizierung von **5b** (s. u.) als **5a** erkannt wurde. Auch bei der Aufbaureaktion zu **4** fiel in kleiner Ausbeute ein analoges Nebenprodukt an, das erst durch die Strukturanalyse (s. u.) als **5b** identifiziert wurde. Das gleiche Ne-

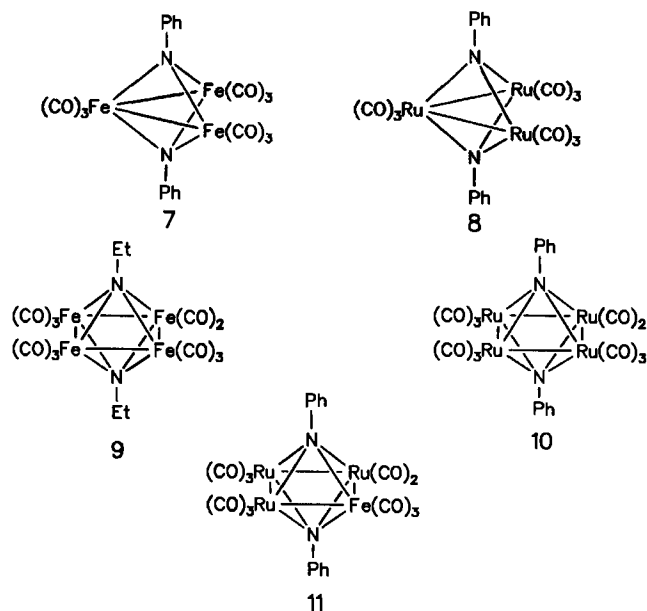
benprodukt bildete sich bei Versuchen, die zunächst auf einen Metall austausch zielen, nämlich den photochemischen Umsetzungen von **1** und **4** mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . Die gezielte photochemische Reaktion von **3b** mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  machte dann diesen neuartigen Vierkerncluster **5b** in guten Ausbeuten zugänglich.

Trotz mehrerer Versuche gelang es nur in einem Fall, einen weiteren heterometallischen Cluster mit Azoalkan-Verbrückung darzustellen. Hierzu bewährte sich wieder  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  als Aufbaureagenz, welches mit **3b** den  $\text{FeRu}_3$ -Cluster **6** lieferte.

### Nitren-verbrückte Cluster

Alle bisherigen Versuche, mit Azobenzol Cluster zu gewinnen, die dieses als  $\mu_3$ - $\eta^2$ -Liganden tragen, hatten zur Spaltung der N–N-Bindung und zur Bildung von Komplexen mit *o*-Semidin- oder Nitren-Liganden geführt<sup>1–4</sup>. Da unsere Erfahrungen mit den Aufbaureagenzien mildere Reaktionsbedingungen zuließen, versuchten wir erneut, zu solchen  $\text{M}_3$ -Azobenzol-Clustern zu kommen.

Doch auch bei Raumtemperatur und darunter trat die N–N-Spaltung ein. So lieferte  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{Cycloocten})_2$  mit Azobenzol neben dem *o*-Semidin- $\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Komplex<sup>2</sup>) in Spuren auch den Nitren- $\text{Fe}_3$ -Komplex **7**<sup>3</sup>), und sowohl die photolytische Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  als auch die thermische Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2$  mit Azobenzol bei tiefen Temperaturen führten zum Nitren- $\text{Ru}_3$ -Komplex **8**<sup>3</sup>). Als bemerkenswerter Kontrast zu dieser Spaltungs-Neigung des Azobenzols sei angemerkt, daß die thermolytischen Umlagerungen des Azoethan- $\text{Ru}_3$ -Clusters **3b** stets ohne N–N-Spaltung verlaufen<sup>8</sup>).



Die schon in der thermischen Umlagerung von **1** in **2** aufgefundene Neigung der Azoethan-Einheit zur Spaltung auf dem  $\text{Fe}_3$ -Cluster zeigte sich wieder in Versuchen zum Clusteraufbau ausgehend von **1**. Sowohl mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  als auch mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  lieferte **1** unter Bestrahlung den neuar-

tigen Vierkerncluster **9**. Dieser entstand auch aus **2** auf die gleiche Weise, erstaunlicherweise jedoch in geringeren Ausbeuten.

Eine Cluster-Erweiterung ausgehend von **1** oder **2** mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  zu gemischten Fe-Ru-Clustern analog zu **9** gelang nicht. Aus **1** entstand so nur **5b** (s. o.), und **2** ließ sich nicht zur Reaktion bringen. Auch ausgehend von **7** gelangen keine Aufbaureaktionen: es reagierte weder thermisch noch photochemisch mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  oder  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .

Anders war dies bei **8**. Mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  lieferte es photochemisch in kleinen Ausbeuten, mit  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  thermisch in sehr guter Ausbeute den ebenfalls neuartigen Cluster **10**. Und schließlich wurde auch ein zu **9** und **10** analoger Heterometallcluster erhalten: die Verbindung **11**, dargestellt aus **8** und  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bei Raumtemperatur in Benzol.

### Vergleiche

**Konstitution:** Die Bilanz der gebildeten Cluster ergibt ein nicht ganz einheitliches Bild. Folgende Metallatom-Kombinationen wurden erhalten:

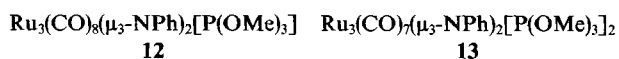
- für den  $\text{M}_3(\text{Azoalkan})$ -Typ:  $\text{Fe}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Ru}$ ,  $\text{Ru}_3$
- für den  $\text{M}_4(\text{Azoalkan})$ -Typ:  $\text{FeRu}_3$ ,  $\text{Ru}_4$
- für den  $\text{M}_3(\text{NET})_2$ -Typ:  $\text{Fe}_3$
- für den  $\text{M}_4(\text{NET})_2$ -Typ:  $\text{Fe}_4$
- für den  $\text{M}_3(\text{NPh})_2$ -Typ:  $\text{Fe}_3$ ,  $\text{Ru}_3$
- für den  $\text{M}_4(\text{NPh})_2$ -Typ:  $\text{FeRu}_3$ ,  $\text{Ru}_4$

Bei den vierkernigen Komplexen dominiert das Ruthenium. Dies mag daran liegen, daß es als schwereres Übergangsmetall stärkere Metall-Metall-Bindungen bildet. Als Ausnahme von dieser Regel fällt der Cluster **9** auf, für den es kein  $\text{Ru}_4$ -Analogon gibt. Dies findet seine Deutung in der mangelnden Neigung zur N–N-Spaltung eines Azoalkans auf dem  $\text{Ru}_3$ -Cluster<sup>8</sup>). In Übereinstimmung damit gibt es auch beim  $\text{M}_3(\text{NET})_2$ -Typ nur den  $\text{Fe}_3$ -Vertreter. Bei den dreikernigen Clustern mit Azoalkan-Liganden ist die Serie mit Ausnahme des  $\text{FeRu}_2$ -Vertreters komplett. Wie oben dargelegt, ist die Synthese der Eisen-Spezies aber bequemer. Von den  $\text{M}_3(\text{NPh})_2$ -Vertretern konnten zu den bekannten  $\text{Fe}_3$ - und  $\text{Ru}_3$ -Verbindungen keine heterometallischen Vertreter dazugewonnen werden. Die hier gebrachten Argumente schließen aber die Existenz der fehlenden Glieder in den Serien nicht aus.

**Reaktivität:** Der Reaktivitätsvergleich bezüglich der Umlagerungen im Metallatomgerüst ist in den vorhergehenden Abschnitten gegeben. Auch die Neigung zur Spaltung der N–N-Bindung scheint systematisch zu variieren. Am leichtesten erfolgt die Spaltung der Azoarene, danach die der Azoalkane auf Eisenclustern. Bei keinem der erhaltenen Komplexe ist aber eine Spaltung des Azoalkans auf einem Rutheniumcluster eingetreten.

In einem Falle konnte jetzt die Umkehrreaktion der N–N-Spaltung beobachtet werden. Das für CO-Substitutionen an den  $\text{Fe}_3\text{N}_2$ -Clustern als Hilfsreagenz verwendete  $\text{Me}_3\text{NO}$ <sup>6</sup>) löste im Überschuß diese Umkehrreaktion aus. Durch Zerstörung des Clusters **7** setzte es die beiden Phenylnitren-Liganden frei, die sich im Reaktionsgemisch wieder vereint als Azobenzol wiederfanden.

Die Cluster **9** und **10** sind Analoga des von uns untersuchten Clustertyps  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$ <sup>9</sup>. Entsprechend seiner ungesättigten Natur addiert dieser Cluster CO und Phosphanliganden zur gesättigten Verbindung  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}\text{L}(\mu_4\text{-PR})_2$ . Erstaunlicherweise zeigten weder **9** noch **10** ein analoges Verhalten. Sie reagierten nicht mit CO, und in Gegenwart von  $\text{P}(\text{OMe})_3$  wurde **9** zerstört, während **10** einer Abbaureaktion unterlag. Das Ergebnis dieser Abbaureaktion waren die beiden Cluster **12**<sup>10</sup> und **13**, die Phosphit-Derivate von **8** darstellen. Der Grund hierfür mag darin liegen, daß bei der Liganden-Addition an  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PR})_2$  die beiden  $\mu_4$ -Brückenatome noch näher zusammenrücken<sup>9,11</sup>. Bei dem ohnehin sehr kurzen N–N-Abstand in **9** bzw. **10** (s.u.) scheint dabei die Stabilitätsgrenze dieses Substanztyps überschritten zu werden.



### Produktidentifizierung

Die neuartigen Strukturtypen von **5** und **9** wurden durch Strukturanalysen (s. u.) abgesichert. Alle anderen neuen Komplexe konnten durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Daten identifiziert werden, vgl. Tab. 1 und 2. Zusätzlich wurden von **3a**, **3b**, **4**, **5a**, und **10** EI-Massenspektren erhalten.

Bemerkenswert an den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Azoethan-verbrückten Cluster ist das Auftreten von jeweils zwei Multipletts für die Methylengruppen. Dies liegt daran, daß deren H-Atome diastereotop sind, was für ihre Signale zu einem ABX<sub>3</sub>-Muster führt. Im Falle von **4** zeigt jedes einzelne H-Atom der Methylengruppen ein Multiplettsignal, und auch die Methylgruppen geben zwei separate Signale. Die einfachste Interpretation dafür ist eine unsymmetrische Anordnung des Azoethan-Liganden, etwa parallel zu einer Fe–Ru-Bindung, wie in der Formelzeichnung angegeben. Die <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **9** zeigen eine sehr deutliche Hochfeldverschiebung. Als Erklärung dafür bietet sich ein Ringstromeffekt des ungesättigten  $\text{Fe}_4$ -Cyclus an, den wir für analoge Verbindungen mit Phosphiniden-Verbrückung ausführlich diskutiert haben<sup>9</sup>. Dieser Effekt zieht auch die Signal-Multipletts der Phenylgruppen von **10** und **11** unge-

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS) der neuen Komplexe:  $\delta/J(\text{Hz})$

<b>3b</b>	1.51/7.0 (t, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.49 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 4.11 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )
<b>4</b>	1.47/7.1 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.65/7.2 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.21 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.34 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.12 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.22 (m, 1H, CH <sub>2</sub> )
<b>5a</b>	3.74 (s, 3H, CH <sub>3</sub> )
<b>5b</b>	1.11/7.0 (t, 6H, CH <sub>3</sub> ), 3.20 (m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.44 (m, 2H, CH <sub>2</sub> )
<b>6</b>	1.15/6.9 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.37/6.9 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.08 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 3.22 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.04 (m, 1H, CH <sub>2</sub> ), 4.07 (m, 1H, CH <sub>2</sub> )
<b>9</b>	-0.27/7.1 (t, 6H, CH <sub>3</sub> ), 0.93/7.1 (q, 4H, CH <sub>2</sub> )
<b>10</b>	4.9 (m, 4H), 6.5 (m, 6H)
<b>11</b>	4.97 (m, 4H), 6.52 (m, 6H)
<b>13</b>	3.42/12.1 (d, 9H, CH <sub>3</sub> ), 3.62/11.7 (d, 9H, CH <sub>3</sub> ), 6.85 (m, 10H, Ph)

wöhnlich weit auseinander. Bei **13** deutet das Auftreten von zwei  $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Signalen auf symmetrieverschiedene Anbindung der beiden Phosphitliganden hin.

Tab. 2. IR-Daten [ $\nu(\text{CO})$ , Hexan,  $\text{cm}^{-1}$ ] der neuen Komplexe

<b>3a</b>	2080s	2040sst	1991st	1985m	1975m	1969Sch
<b>3b</b>	2081s	2041sst	1995st	1987m	1979m	1977Sch
<b>4</b>	2083s	2035sst	2013st	1999sst	1987s	1965m
<b>5a</b>	2090ss	2065sst	2029sst	2015st	2001m	1994m
	1977s	1942s				
<b>5b</b>	2096ss	2070sst	2036sst	2021m	1993Sch	1987m
	1937s					
<b>6</b>	2090ss	2066sst	2055Sch	2035st	2027st	2005st
	1993Sch	1982ss	1955ss	1947ss	1908ss	
<b>9</b>	2033sst	1983st	1905s,br	1939ss		
<b>10</b>	2033sst	2005sst	1921ss,br	1847s		
<b>11</b>	2047sst	2021s	2011st	1910ss	1901ss	1854s
<b>13</b>	2055s	2029sst	1998s	1986st	1967st	1959st
	1933m					

Bei den IR-Spektren ordnet die generelle Ähnlichkeit die Substanzgruppen **3/4**, **5/6** und **9/10/11** zusammen. Der Ersatz eines oder mehrerer Eisenatome durch Ruthenium hat dabei wenig Effekt. Charakteristisch für die sehr symmetrischen Komplexe **9–11** sind wieder ihre sehr einfachen IR-Spektren, vgl.  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\text{PR})_2$ <sup>9,11</sup>. Das bandenreichere Spektrum von **13** entspricht etwa dem der doppelt substituierten  $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-Phosphiniden})$ -Komplexe.

### Strukturanalysen

Zur Strukturanalyse wurden die Cluster **5b** und **9** ausgewählt. Zum einen sollte dies der Absicherung der Substanztypen dienen. Zum anderen boten sich die Zusammensetzungen der Komplexe  $[\text{M}_4(\text{CO})_{11}(\text{NR})_2]$  und  $\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\text{NR})_2$  für eine vergleichende Strukturdiskussion an, sowohl untereinander als auch mit Bezug auf die Phosphiniden-verbrückten Komplexe dieser beiden Zusammensetzungen. Tab. 3 faßt die kristallographischen Details zusammen.

Die Molekülstruktur von **5b** ist in Abb. 1 wiedergegeben, Tab. 4 nennt relevante Atomabstände. Das  $\text{Ru}_4\text{N}_2$ -Gerüst von **5b** mit zwei Vierecks- und vier Dreiecksflächen ist neu in der Clusterchemie. In ihm bilden die Rutheniumatome ein symmetrisches Schmetterlingsgerüst mit praktischer gleichlangen Ru–Ru-Bindungen und einem Diederwinkel von 124.4°. Die Stickstoffatome des Azoalkan-Liganden lassen sich bevorzugt je einem der Ruthenium-Dreiecke zuordnen, was im Vergleich zu einer oktaedrischen  $\text{Ru}_4\text{N}_2$ -Anordnung mit paralleler Orientierung von Ru1–Ru3 und N1–N2 einer Aufspreizung der Struktur entspricht. Die Ru–N-Bindungslängen liegen im üblichen Rahmen um 210 pm<sup>12</sup>, etwa 10–15 pm länger als entsprechende Fe–N-Bindungslängen<sup>5</sup>. Der N–N-Abstand ist mit 146 pm aber ungewöhnlich lang, vgl. etwa 139 pm in **1**<sup>5</sup>. Wie bei den Alkin-C–C-Bindungen<sup>13</sup> wird also die N–N-Mehrfach-

bindung mit zunehmender Zahl der daran koordinierten Metallatome immer länger.

Tab. 3. Kristallographische Details für die Cluster **5b** und **9**

	<b>5b</b>	<b>9</b>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> Ru <sub>4</sub>	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> Fe <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>
Molmasse	826.6	617.7
Krist. aus	Hexan	Hexan/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Länge [mm]	0.20	0.31
Breite [mm]	0.13	0.19
Dicke [mm]	0.10	0.12
Farbe	schwarz	schwarz
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	C2/c
Z	4	8
a [pm]	949.2(2)	1377.7(3)
b [pm]	1764.1(4)	1401.4(3)
c [pm]	1417.0(3)	2129.4(4)
α [Grad]	90	90
β [Grad]	98.34(2)	91.45(3)
γ [Grad]	90	90
V [nm <sup>3</sup> ]	2.348	4.109
d <sub>ber.</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	2.34	2.00
d <sub>gef.</sub> [gcm <sup>-3</sup> ]	2.33	2.00
μ [cm <sup>-1</sup> ]	23.5	28.3
2θ-Bereich [°]	2-42	2-42
hkl-Bereich	± h, ± k, + l	± h, ± k, + l
Reflexe [ I ≥ 3σ(I) ]	3270	2273
Variable	308	269
R-Wert	0.026	0.042
Restel. Dichte [10 <sup>-6</sup> e/pm <sup>3</sup> ]	+ 0.45	+ 0.49
	- 0.43	- 0.93

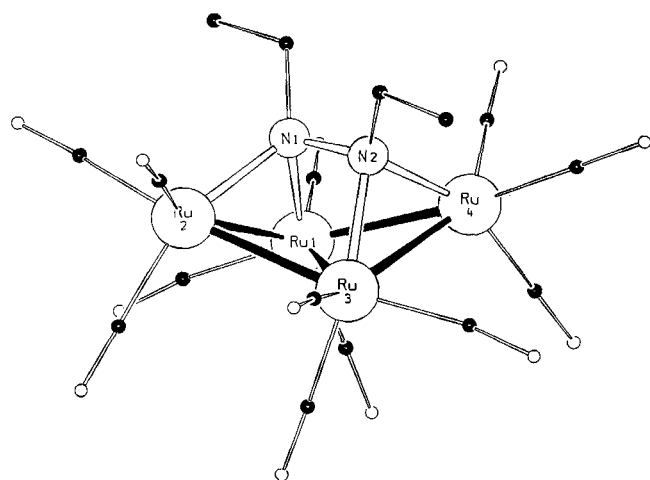
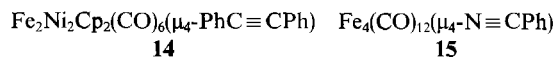


Abb. 1. Schematische Molekülstruktur von **5b**. Kleine Kreise: C- und O-Atome

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **5b**

Ru1-Ru2	272.6(1)	Ru1-N1	213.9(4)
Ru1-Ru3	273.8(1)	Ru2-N1	209.6(4)
Ru1-Ru4	273.4(1)	Ru3-N2	212.6(4)
Ru2-Ru3	272.9(1)	Ru4-N2	209.6(4)
Ru3-Ru4	272.5(1)	N1-C1	149.4(6)
N1-N2	145.7(6)	N2-C2	149.8(7)

Der Grund für die ungewöhnliche Molekülform von **5b** liegt darin, daß es sich hierbei gemäß den Wade-Regeln um einen Cluster mit 8 SEP (Skelettelektronenpaaren) handelt. Es liegt also 1 SEP mehr vor, als für eine Ru<sub>4</sub>N<sub>2</sub>-Oktaederanordnung nötig wäre. In welcher Weise sich das ideale Oktaeder öffnet, ist nicht vorherzusagen, da die Zahl der Beispiele für diesen Fall gering ist. In der Clusterchemie bieten sich die 8 SEP-Komplexe **14**<sup>14)</sup> und **15**<sup>15)</sup> zum Vergleich an<sup>16)</sup>, deren Gerüstformen in Abb. 2 derjenigen von **5b** gegenübergestellt sind. Während das Gerüst von **14** dem von B<sub>5</sub>H<sub>11</sub> entspricht, sich also von einer pentagonalen Bipyramide ableitet, zeigen die Gerüste von **15** und **5b** eine gewisse Verwandtschaft, die sich jedoch nicht an einem einfachen Polyeder orientiert.



Insgesamt sind diese Aussagen aber nicht eindeutig. So läßt sich die Struktur von **15** auch von einer einfach überdachten quadratischen Pyramide (mit der Fe-Fe-C-N-Basis) ableiten. Das Gerüst von **5b** läßt sich auch aus dem eines Dodekaeders gemäß Abb. 3 entwickeln, was eher für 9 SEP typisch ist. Und so nimmt schließlich der Komplex Fe<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>(μ<sub>4</sub>-PPh)<sub>2</sub><sup>11)</sup> ein verzerrt oktaedrisches Fe<sub>4</sub>P<sub>2</sub>-Gerüst an. Insgesamt bleibt nur die Feststellung, daß die offene

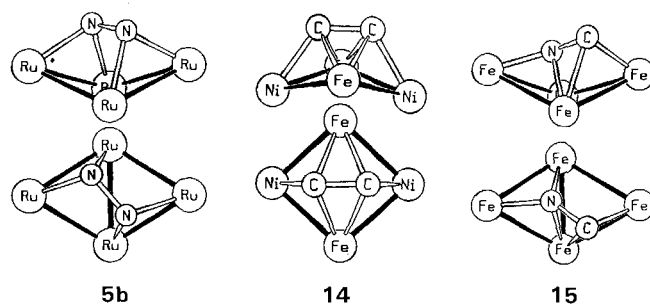


Abb. 2. Strukturvergleich von 8-SEP-Clustern

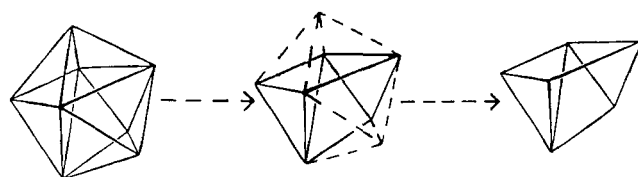


Abb. 3. Herleitung der Gerüstform von **5b** aus der eines Dodekaeders

Gerüstform von **5b** ganz allgemein mit seiner hohen Skelettelektronenzahl konform geht.

Die Struktur von **9** entspricht der Erwartung. Abb. 4 gibt sie in schematischer Weise wieder, Tab. 5 nennt ausgewählte Abstände dazu. Grob gesehen ist **9** ein getreues Abbild der homologen Verbindung  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PTol})_2$ <sup>11)</sup>. Wie dort sind die zwei  $\mu_4$ -Liganden symmetrisch koordiniert, und wie dort ist die symmetrisch CO-verbrückte Fe–Fe-Bindung von zwei Fe–Fe-Bindungen mit CO-Semiverbrückung flankiert. Auch das Nitren-verbrückte Tetrametall-Gerüst ist nicht neu: es ist mit vergleichbarer Anordnung der CO-Liganden in  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-NEt})(\mu_4\text{-ONeEt})$ <sup>17)</sup> und in  $\text{Ru}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-NH})(\mu_4\text{-PhC}\equiv\text{CPh})$ <sup>18)</sup> beschrieben.

Tab. 5. Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **9**

Fe1–Fe3	240.5(1)	Fe2–N1	203.8(5)
Fe3–Fe2	241.1(1)	Fe2–N2	203.6(5)
Fe2–Fe4	241.5(1)	Fe3–N1	207.7(5)
Fe4–Fe1	239.1(1)	Fe3–N2	204.8(5)
Fe1··Fe2	337.4(1)	Fe4–N1	201.3(5)
Fe3··Fe4	343.0(1)	Fe4–N2	204.5(5)
Fe1–N1	201.0(5)	N1··N2	223.0(9)
Fe1–N2	200.5(5)	N1–C1	150.4(9)
		N2–C2	149.3(8)

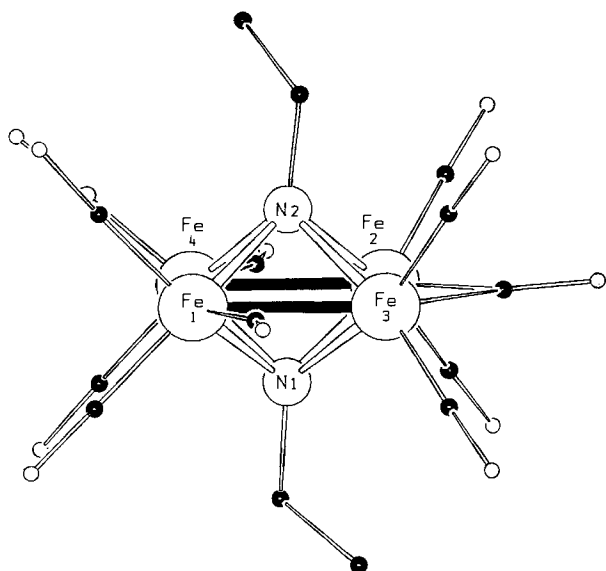


Abb. 4. Schematische Molekülstruktur von **9**. Kleine Kreise: C- und O-Atome

Ungewöhnlich an **9** sind die Fe–Fe-Abstände. Sie sind mit durchschnittlich 241 pm ungewöhnlich kurz und praktisch alle gleich lang. Es besteht also kein Längenunterschied zwischen der CO-verbrückten, den beiden CO-semiverbrückten und der unverbrückten Fe–Fe-Bindung, wie das in  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PTol})_2$ <sup>11)</sup> der Fall ist, bei dem der durchschnittliche Fe–Fe-Abstand 263 pm beträgt. Ursache für die kurzen Fe–Fe-Bindungen in **9** dürfte der sterische Zwang sein, der durch die doppelte  $\mu_4$ -Überbrückung mit

den Nitrenliganden entsteht. Hierdurch kommen sich die beiden Stickstoffatome ungewöhnlich nahe. Ihr Bestreben, sich voneinander zu entfernen, verkürzt zwangsweise die Fe–Fe-Bindungen. Es dehnt aber auch die Fe–N-Bindungen, die mit durchschnittlich 205 pm z. B. um 12 pm länger sind als die in **2**<sup>5)</sup>. Am Ende haben dabei die beiden N-Atome den immer noch sehr kurzen nichtbindenden Abstand von 223 pm.

Der Cluster **9** hat 7 SEP, was der beobachteten oktaedrischen Gerüstform entspricht. Gemäß der 18-Elektronen-Regel fehlen den vier Eisenatomen insgesamt zwei Elektronen. Während sich dieses Elektronendefizit im homologen Cluster  $\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}(\mu_4\text{-PTol})_2$ <sup>11)</sup> in der vergleichsweise kurzen CO-verbrückten Fe–Fe-Bindung lokalisieren ließ, die dann formal eine Doppelbindung wäre, ist das bei **9** mit seinen gleichlangen Fe–Fe-Bindungen nicht möglich. Eine eventuell vorhandene Ungesättigtheit müßte also über den  $\text{Fe}_4$ -Ring delocalisiert sein. Dieser wäre dann mit zwei  $\pi$ -Elektronen ein Hückel-Aromat, was mit den NMR-Daten (s. o. und Lit.<sup>9)</sup>) vereinbar wäre. Wie ebenfalls oben gezeigt, wird aber die chemische Konsequenz einer Ungesättigtheit in Form der Addition von Zweielektronenliganden nicht beobachtet.

Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunktprogramm FR-NW-31), der Kommission der Europäischen Gemeinschaften und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Frau F. Sahin und Frau S. Stöhr halfen bei den präparativen Arbeiten. Wir danken Herrn Dr. M. Tasi für hilfreiche Informationen, Herrn W. Deck für NMR-Spektren und Herrn H. Bantel für Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben<sup>19)</sup>. Alle Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften gewonnen. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 6 charakterisiert.

**Cluster 3a und 5a:** 50 mg (0.08 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  wurden mit 45 mg (0.78 mmol) Azomethan in 100 ml Hexan in einer Umlaufapparatur 3 h UV-bestrahlt. Die Reaktion wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt, wobei die Bildung des instabilen Clusters **3a**, welcher mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  zu **5a** weiterreagiert, beobachtet wurde. Nach Einengen der Reaktionslösung i. Vak. wurde über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) mit Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9:1) als Elutionsmittel chromatographiert. 1. Fraktion (orange): 4 mg (8%)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 2. Fraktion (braun) 14 mg (22%) **5a**, 3. Fraktion (orange, Zersetzung): Spur **3a**.

**3b aus  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2$ :** 50 mg (0.08 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und 5.0 ml (0.096 mmol)  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurden in 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 15 mg (0.20 mmol)  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  in 2.5 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0.048 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Die auf diese Weise dargestellte Lösung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2$  wurde mit 44 mg (0.50 mmol) Azoethan versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) mit Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9:1) als Elutionsmittel chromatographiert. 1. Fraktion (orange): Spur  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 2. Fraktion (orange): 18 mg (36%) **3b**.

**3b aus  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ :** 100 mg (0.16 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  wurden mit 43.0 mg (0.50 mmol) Azoethan in 100 ml Hexan in einer Umlauf-

Tab. 6. Charakterisierung der neuen Komplexe

Komplex	Schmp. [°C] Farbe	Summenformel Molmasse	Analyse		
			C	H	N
<b>3b</b>	149 orange	$C_{13}H_{10}N_2O_9Ru_3$ (641.5) Molmasse 645 (EI-MS, bez. $^{102}Ru$ )	Ber. 24.34 Gef. 24.65	1.57 1.47	4.37 4.39
<b>4</b>	140 violett	$C_{13}H_{10}Fe_2N_2O_9Ru$ (551.0) Molmasse 552 (EI-MS, bez. $^{102}Ru$ )	Ber. 28.34 Gef. 28.54	1.38 1.86	5.09 4.85
<b>5a</b>	162 (Zers.) schwarz.	$C_{14}H_6N_2O_{12}Ru_4$ (798.5) Molmasse 804 (EI-MS, bez. $^{102}Ru$ )	Ber. 21.06 Gef. 21.24	0.76 0.86	3.51 3.44
<b>5b</b>	155 Zers.) schwarz	$C_{16}H_{10}N_2O_{12}Ru_4$ (826.6)	Ber. 23.25 Gef. 23.41	1.22 1.23	3.39 3.38
<b>6</b>	210 (Subl.) schwarz	$C_{16}H_{10}FeN_2O_{12}Ru_3$ (781.3)	Ber. 24.60 Gef. 24.59	1.29 1.29	3.59 3.58
<b>9</b>	142 schwarz	$C_{15}H_{10}Fe_4N_2O_{11}$ (617.7)	Ber. 29.17 Gef. 29.25	1.63 1.57	4.59 4.53
<b>10</b>	159 (Zers.) orange	$C_{23}H_{10}N_2O_{11}Ru_4$ (894.6) Molmasse 899 (EI-MS, bez. $^{102}Ru$ )	Ber. 30.88 Gef. 31.18	1.13 1.08	3.13 3.30
<b>11</b>	153 braun	$C_{23}H_{10}FeN_2O_{11}Ru_3$ (849.4)	Ber. 32.52 Gef. 32.75	1.19 1.13	3.30 3.29
<b>13</b>	126 orange	$C_{25}H_{28}N_2O_{13}P_2Ru_3$ (929.7)	Ber. 32.30 Gef. 32.70	3.04 3.04	3.01 3.01

apparat UV-bestrahlt. Die Reaktion wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt und nach 40 min abgebrochen, als neben **3b** die Bildung von **5b** beobachtet wurde. Nach Einengen der Reaktionslösung i. Vak. wurde über eine Kieselgelsäule (2 × 35 cm) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) als Elutionsmittel chromatographiert. 1. Fraktion (orange): 23 mg (23%) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 2. Fraktion (braun): Spur **5b**, 3. Fraktion (orange): 26 mg (25%) **3b**.

**4 aus Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-N<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>):** 50 mg (0.14 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-N<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>) in 250 ml Hexan wurden in einer Umlaufapparatur mit 87 mg (0.14 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 3 h UV-bestrahlt. Nach Filtrieren der Reaktionslösung wurde i. Vak. eingengt und über eine Kieselgelsäule (2 × 35 cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan, orange): 45 mg (52%) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 2. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1, orange): 46 mg (92%) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-N<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>), 3. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1, braun): 4.1 mg (4%) **5b**, 4. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 7:3, violett): 2.0 mg (3%) **4**.

Nach Verlängerung der Bestrahlungsdauer auf 4 h wurden 5.0 mg (4%) **5b** und 1.1 mg (1%) **4** isoliert, während nach 16stdg. UV-Bestrahlung 1.0 mg (1%) **5b** und 4.1 mg (5%) **4** erhalten wurden. An Ausgangsverbindungen wurden 39 mg (45%) (UV-Bestrahlung 4 h) bzw. 17 mg (20%) (UV-Bestrahlung 16 h) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und 45 mg (90%) (UV-Bestrahlung 4 h) bzw. 42 mg (84%) (UV-Bestrahlung 16 h) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>(μ-N<sub>2</sub>Et<sub>2</sub>) isoliert.

**4 aus Fe<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>12</sub>:** 50 mg (0.09 mmol) Fe<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>12</sub> in 100 ml Hexan wurden in einer Umlaufapparatur mit 43 mg (0.50 mmol) Azoethan 3 h UV-bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert. 1. Fraktion (vio-

lett): 4 mg (8%) Fe<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>12</sub>, 2. Fraktion (braun): Spur **5b**, 3. Fraktion (violett): 13 mg (26%) **4**.

**5b aus 1:** Eine Lösung von 25 mg (0.049 mmol) **1** in 100 ml Hexan wurde 4 h mit 31.0 mg (0.05 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in einer Umlaufapparatur UV-bestrahlt. Nach Filtrieren von unlöslichen Zersetzungsprodukten wurde die Reaktionslösung i. Vak. eingengt und über eine Kieselgelsäule (2 × 35 cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan, orange): Spur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 2. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 8:2, braun), 6.8 mg (17%) **5b**, 3. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 6:4, grün): 6.4 mg (26%) **1**.

**5b aus 4:** 10.0 mg (0.018 mmol) **4** in 60 ml Hexan wurden mit 11.5 mg (0.018 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in einer Umlaufapparatur UV-bestrahlt. Bei der dünn-schichtchromatographischen Verfolgung der Reaktion wurde nur die Bildung von **5b** beobachtet. Nach 3 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte durch präparative Dünn-schichtchromatographie mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) als Elutionsmittel. 1. Fraktion (orange): 3.6 mg (31%) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 2. Fraktion (braun): 1.2 mg (8%) **5b**, 3. Fraktion (violett): 1.4 mg (14%) **4**.

**5b aus 3b:** 20 mg (0.031 mmol) **3b** wurden in 100 ml Hexan gelöst und mit 19.8 mg (0.031 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in einer Umlaufapparatur UV-bestrahlt. Die Umsetzung wurde dünn-schichtchromatographisch verfolgt und nach 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> h beendet, als die DC-Platte kein **3b** mehr zeigte. Nach Einengen der Reaktionslösung i. Vak. wurde über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan, orange): Spur Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 2. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1, braun): 16.3 mg (64%) **5b**.

**6:** 50 mg (0.08 mmol) **3b** und 146 mg (0.40 mmol) Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> wurden in 30 ml Benzol bei Raumtemp. 22 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die Trennung der Reaktionsprodukte erfolgte mittels präparativer Dünn-schichtchromatographie mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) als Elutionsmittel. 1. Fraktion (grün): Spur Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 2. Fraktion (braun): 27 mg (43%) **6**.

#### Versuche zum Aufbau Azobenzol-verbrückter Cluster

a) *Aus Fe(CO)<sub>3</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub>:* 0.5 ml (3.6 mmol) Fe(CO)<sub>5</sub> und 4.0 ml (30.7 mmol) *cis*-Cycloocten wurden in 110 ml Hexan in einer Umlaufapparatur mit innenliegender UV-Lampe 24 h bei -35°C bestrahlt. Die so dargestellte Lösung von Fe(CO)<sub>3</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>)<sub>2</sub> wurde mit 346 mg (1.90 mmol) *cis*-Azobenzol versetzt und unter Rühren innerhalb von 24 h langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach Filtration von unlöslichen Zersetzungsprodukten wurde die Reaktionslösung i. Vak. eingengt und über eine Kieselgelsäule (2 × 40 cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan, grün): Spur Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 2. Fraktion (Hexan, weinrot): Spur **7**, 3. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1, orange): 28 mg (8%) Azobenzol, 4. Fraktion (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 9:1, orange): 202 mg (22%) (μ-*ortho*-Semidinato)Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub><sup>2</sup>.

b) *Aus Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>:* 100 mg (0.16 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und 100 mg (0.55 mmol) Azobenzol wurden in 250 ml Hexan in einer Umlaufapparatur UV-bestrahlt. Die Reaktion wurde nach 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> h aufgrund der Bildung vieler unlöslicher Zersetzungsprodukte beendet. Die Reaktionslösung wurde filtriert, i. Vak. eingengt und über eine Kieselgelsäule (2 × 30 cm) mit Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (9:1) als Elutionsmittel chromatographiert. 1. Fraktion (orange): 20 mg (20%) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, 2. Fraktion (orange): 16 mg (14%) **8**, 3. Fraktion (orange): Spur Azobenzol.

c) *Aus Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub>(MeCN)<sub>2</sub>:* 50 mg (0.078 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und 5.0 ml (0.096 mmol) CH<sub>3</sub>CN wurden in 80 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -78°C unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 15 mg (0.200 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NO in 2.5 ml CH<sub>3</sub>CN (0.048 mmol) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionslösung langsam auf Raum-

temp. erwärmt. Die auf diese Weise dargestellte Lösung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCCH}_3)_2$  wurde mit 30 mg (0.165 mmol) Azobenzol versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule ( $2 \times 30$  cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan, orange): Spur  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 2. Fraktion (Hexan, orange): 23 mg (40%) **8**, 3. Fraktion (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1): 9 mg (30%) Azobenzol.

Die Durchführung der Reaktion bei  $-78^\circ\text{C}$  erbrachte die gleichen Ergebnisse.

**9 aus 1 mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ :** Eine Lösung von 56 mg (0.11 mmol) **1** in 250 ml Hexan wurde mit 160 mg (0.44 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in einer Umlaufapparatur 48 h UV-bestrahlt. Die Reaktionslösung wurde von unlöslichen Zersetzungsprodukten abfiltriert, i. Vak. eingengt und über eine Kieselgelsäule ( $2 \times 40$  cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan, rot): Spur **2**, 2. Fraktion (Hexan, grün): Spur  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , 3. Fraktion (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1, braun): 23.3 mg (34%) **9**, 4. Fraktion (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  7:3, grün): 27 mg (48%) **1**.

**9 aus 2 mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ :** 30 mg (0.059 mmol) **2** und 109 mg (0.3 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  wurden in 100 ml Hexan UV-bestrahlt. Nach 24 h wurde die Reaktionslösung filtriert, i. Vak. eingengt und über eine Kieselgelsäule ( $2 \times 30$  cm) mit Hexan als Elutionsmittel chromatographiert. 1. Fraktion (rot): 13.6 mg (45%) **2**, 2. Fraktion (grün): Spur  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , 3. Fraktion (braun): 8.1 mg (22%) **9**.

**9 aus 2 mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ :** In einer Umlaufapparatur wurden 50 mg (0.10 mmol) **2**, gelöst in 250 ml Benzol, mit 1.00 g (1.98 mmol)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  bei  $40^\circ\text{C}$  UV-bestrahlt. Das  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  befand sich dabei in einer Soxhlethülse, welche in einem Seitenarm der Bestrahlungsapparatur teilweise in das Lösungsmittel tauchte. Nach 24 h wurde die Soxhlethülse mit dem nicht umgesetzten  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  entfernt und die Reaktionslösung solange UV-bestrahlt, bis kein  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  mehr vorhanden war (Dünnschichtkontrolle). Die Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Hexan als Elutionsmittel über eine Kieselgelsäule ( $2 \times 30$  cm) chromatographiert. 1. Fraktion (rot): 11 mg (22%) **2**, 2. Fraktion (braun): 19 mg (31%) **9**.

**10 aus 8 mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ :** Eine Lösung von 21.0 mg (0.028 mmol) **8** in 20 ml Octan gelöst wurde mit 18.0 mg (0.028 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  21 h zum Sieden erhitzt. Nach Filtration und Einengen der Reaktionslösung i. Vak. wurde über eine Kieselgelsäule ( $2 \times 35$  cm) mit Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (9:1) als Elutionsmittel chromatographiert. 1. Fraktion (orange): Spur  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 2. Fraktion (gelb): 2.8 mg (13%)  $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ , 3. Fraktion (orange): 12.4 mg (59%) **8**, 4. Fraktion (orange): 3.7 mg (15%) **10**.

**10 aus 8 mit  $\text{Ru}(\text{CO})_5$ :** Eine Suspension von 60 mg (0.094 mmol)  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in 50 ml Octan wurde unter Durchleiten von CO bei  $0^\circ\text{C}$  3 h UV-bestrahlt. Die auf diese Weise erhaltene Lösung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  wurde mit 22 mg (0.030 mmol) **8**  $3\frac{1}{2}$  h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde von unlöslichen Zersetzungsprodukten filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule ( $2 \times 45$  cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan, orange): Spur  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , 2. Fraktion (Hexan, gelb): 12 mg (12%)  $\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{13}$ , 3. Fraktion (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1, orange): 4.9 mg (22%) **8**, 4. Fraktion (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1, orange): 18.2 mg (68%) **10**.

**11:** 50 mg (0.07 mmol) **8** und 127 mg (0.35 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  wurden in 30 ml Benzol bei Raumtemp. 20 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand über eine Kieselgelsäule ( $2 \times 30$  cm) chromatographiert. 1. Fraktion (Hexan, grün):

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , 2. Fraktion (Hexan, orange): 9 mg (18%) **8**, 3. Fraktion (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1, rotbraun): 17 mg (29%) **11**.

**Oxidative Zerstörung von 7:** 20 mg (0.033 mmol) **7** in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden mit 25 mg (0.33 mmol)  $\text{Me}_3\text{NO}$  2 h gerührt. Es wurde filtriert, i. Vak. zur Trockne eingengt und mit Hexan an einer Kieselgel-Dünnschichtplatte chromatographiert. In der ersten Zone liefen ca. 2 mg (ca. 30%) Azobenzol.

**Reaktion von 9 mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$ :** 12 mg (0.019 mmol) **9** in 5 ml Benzol wurden mit 3.5  $\mu\text{l}$  (ca. 3.5 mg, 0.03 mmol)  $\text{P}(\text{OMe})_3$  90 min gerührt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand in Hexan aufgenommen und über eine  $2 \times 15$ -cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Nach 2.8 mg (23%) unverändertem **9** wurden noch Spuren unbekannter Verbindungen in einer rötlichen und einer braunen Bande eluiert.

**Reaktion von 10 mit  $\text{P}(\text{OMe})_3$ :** 20 mg (0.022 mmol) **10** in 10 ml Benzol wurden mit 2.6  $\mu\text{l}$  (ca. 2.6 mg, 0.02 mmol)  $\text{P}(\text{OMe})_3$  30 min gerührt. Es wurde i. Vak. zur Trockne eingengt, mit Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8:2) aufgenommen und über eine  $2 \times 15$ -cm-Kieselgelsäule chromatographiert. 1. Fraktion (orange): 11.0 mg (55%) unverändertes **10**, 2. Fraktion (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  7:3, orange): 6.5 mg (35%) **12**<sup>10</sup>, 3. Fraktion (Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:1, orange): 2.5 mg (12%) **13**.

Tab. 7. Atomparameter von **5b**

Atom	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
Ru1	0.0994(0)	0.1095(0)	0.1830(0)	0.0249(2)
Ru2	0.1485(0)	0.2365(0)	0.2923(0)	0.0262(2)
Ru3	-0.1242(0)	0.1885(0)	0.2368(0)	0.0253(2)
Ru4	-0.1209(0)	0.0341(0)	0.2456(0)	0.0284(2)
N1	0.1204(4)	0.1242(2)	0.3342(3)	0.026(2)
N2	-0.0285(4)	0.1139(3)	0.3455(3)	0.029(2)
C1	0.2161(6)	0.0771(3)	0.4040(4)	0.036(3)
C2	-0.0532(6)	0.1206(3)	0.4472(4)	0.038(3)
C3	0.3691(6)	0.0760(4)	0.3887(5)	0.047(3)
C4	-0.2064(7)	0.1291(4)	0.4600(5)	0.054(4)
C10	0.0054(6)	0.1024(3)	0.0560(4)	0.039(3)
O10	-0.0513(5)	0.0981(3)	-0.0198(3)	0.065(3)
C11	0.2221(7)	0.0232(4)	0.1736(4)	0.042(3)
O11	0.2955(6)	-0.0262(3)	0.1655(3)	0.068(3)
C12	0.2321(6)	0.1775(3)	0.1390(4)	0.039(3)
O12	0.3071(5)	0.2089(3)	0.0945(3)	0.057(3)
C20	0.3525(6)	0.2488(3)	0.3292(4)	0.040(3)
O20	0.4699(5)	0.2599(3)	0.3482(4)	0.065(3)
C21	0.1284(5)	0.3227(3)	0.2086(4)	0.032(3)
O21	0.1157(5)	0.3725(2)	0.1579(3)	0.050(2)
C22	0.1122(6)	0.2943(4)	0.3978(4)	0.040(3)
O22	0.0918(5)	0.3308(3)	0.4598(3)	0.064(3)
C30	-0.1455(6)	0.2426(3)	0.1207(4)	0.040(3)
O30	-0.1562(6)	0.2767(3)	0.0515(3)	0.065(3)
C31	-0.1888(6)	0.2722(4)	0.3055(4)	0.043(3)
O31	-0.2295(5)	0.3239(3)	0.3424(4)	0.071(3)
C32	-0.3099(6)	0.1441(3)	0.2115(4)	0.041(3)
O32	-0.4304(4)	0.1320(3)	0.1955(4)	0.066(3)
C40	-0.2646(7)	-0.0101(4)	0.3101(5)	0.047(3)
O40	-0.3463(6)	-0.0443(3)	0.3446(4)	0.086(4)
C41	-0.2080(7)	-0.0035(3)	0.1229(4)	0.043(3)
O41	-0.2627(6)	-0.0246(3)	0.0517(3)	0.068(3)
C42	-0.0079(7)	-0.0516(4)	0.2705(4)	0.046(3)
O42	0.0579(5)	-0.1058(3)	0.2862(4)	0.073(3)

Bei gleicher Ansatzgröße führte ein 1.5facher Überschuß an  $P(OMe)_3$  (3.9  $\mu$ l) zu Spuren von **10**, 9.7 mg (53%) **12** und 3.8 mg (19%) **13**.

*Strukturanalysen*<sup>20</sup>: Kristalle wurden durch langsame Verdunstung gewonnen. Tab. 3 gibt die Details zu den kristallographischen Arbeiten. Die mit  $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung erhaltenen Meßdaten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur unterworfen<sup>21</sup>. Die Strukturen wurden mit Direktmethoden gelöst und anisotrop verfeinert. Alle H-Atome wurden mit fixem C–H-Abstand von 96 pm und gemeinsamem isotropen Temperaturfaktor in die Berechnungen mit einbezogen. Tab. 7 und 8 enthalten die Atomparameter. Abbildungen der Moleküle mit der vollständigen Atomnumerierung wurden deponiert<sup>20</sup>.

Tab. 8. Atomparameter von **9**

Atom	Xx10 <sup>5</sup>	Yx10 <sup>5</sup>	Zx10 <sup>5</sup>	U <sub>eq</sub> x10 <sup>4</sup>
Fe(1)	18776(6)	89138(6)	39026(4)	355(3)
Fe(2)	34040(6)	107325(6)	36059(4)	346(3)
Fe(3)	34828(6)	90230(6)	34895(4)	339(3)
Fe(4)	17902(7)	106092(7)	40157(5)	393(3)
N(1)	22986(36)	98907(37)	32744(22)	348(17)
N(2)	29493(34)	97521(35)	42396(21)	309(17)
C(1)	18121(61)	100606(61)	26441(39)	671(23)
C(2)	34767(51)	95963(51)	48521(32)	478(18)
C(3)	22660(75)	96841(75)	21101(48)	912(30)
C(4)	32099(71)	102273(72)	53795(46)	856(28)
C(11)	24546(49)	78003(56)	37071(35)	486(28)
O(11)	25552(38)	69875(38)	36456(28)	678(22)
C(12)	14842(55)	85156(54)	46291(39)	539(29)
O(12)	12383(48)	82674(52)	51234(30)	934(29)
C(13)	7269(55)	86361(51)	35509(36)	502(27)
O(13)	-198(41)	84790(42)	33329(29)	761(24)
C(21)	44478(48)	99620(47)	33194(30)	381(24)
O(21)	52581(37)	100298(37)	31639(24)	579(20)
C(22)	35498(53)	115355(52)	29675(34)	476(26)
O(22)	36730(46)	120472(41)	25622(28)	793(25)
C(23)	42469(54)	113990(50)	40746(35)	470(26)
O(23)	48082(44)	118149(40)	43623(28)	754(23)
C(31)	44102(52)	83427(47)	38790(33)	420(24)
O(31)	50377(37)	79457(36)	41180(26)	602(20)
C(32)	37081(50)	83681(52)	27992(35)	468(26)
O(32)	38835(41)	79128(42)	23620(27)	717(23)
C(41)	22933(50)	118018(56)	39814(40)	560(30)
O(41)	23557(41)	126073(41)	40233(34)	861(28)
C(42)	6421(57)	108859(53)	36579(41)	587(30)
O(42)	-916(44)	110445(45)	34187(34)	915(28)
C(43)	12460(56)	107584(60)	47395(44)	629(32)
O(43)	8534(48)	108639(59)	52155(33)	1042(32)

## CAS-Registry-Nummern

**1**: 107556-56-9 / **2**: 53203-87-5 / **3a**: 135584-76-8 / **3b**: 121788-61-2 / **4**: 107556-56-9 / **5a**: 135584-77-9 / **5b**: 121788-62-3 / **6**: 135584-78-0 / **7**: 33519-79-8 / **8**: 51233-18-2 / **9**: 135612-14-8 / **10**: 135613-15-9 / **11**: 135613-16-0 / **12**: 135584-79-1 / **13**: 135584-80-4 /  $Ru_3(CO)_{12}$ : 15243-33-1 /  $Fe_2(CO)_6(\mu-N_2Et_2)$ : 56924-78-8 /  $Fe_2Ru(CO)_{12}$ : 20468-34-2 /  $Fe(CO)_5$ : 13463-40-6 /  $Fe_2(CO)_9$ : 15321-51-4 /  $Fe_3(CO)_{12}$ : 17685-52-8 /  $EtN=NEt$ : 821-14-7 / ( $\mu$ -ortho-Semidinato)- $Fe_2(CO)_6$ : 18716-94-4 / Ru: 7440-18-8 / Fe: 7439-89-6 / Azobenzol: 103-33-3

- 1) A. Albini, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.* **65** (1976) 105; H. Kisch, P. Reißer, F. Knoch, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1143, sowie darin zitierte Arbeiten.
- 2) M. M. Bagga, P. L. Pauson, F. J. Preston, R. J. Reed, *Chem. Commun.* **1965**, 543; M. M. Bagga, W. T. Flannigan, G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 1534.
- 3) M. I. Bruce, M. Z. Iqbal, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **31** (1971) 275; M. I. Bruce, M. G. Humphrey, O. bin Shawkataly, M. R. Snow, R. T. Tiekink, *ibid.* **315** (1986) C51.
- 4) J. A. Smieja, J. E. Gozum, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **6** (1987) 1311.
- 5) E. J. Wucherer, M. Tasi, B. Hansert, A. K. Powell, M. T. Garland, J. F. Hallet, J. Y. Saillard, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3564.
- 6) M. Tasi, A. K. Powell, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1549.
- 7) H. Bantel, B. Hansert, A. K. Powell, M. Tasi, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1059.
- 8) B. Hansert, M. Tasi, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **10** (1991), im Druck.
- 9) T. Jaeger, S. Aime, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **5** (1986) 245.
- 10) M. I. Bruce, M. G. Humphrey, O. bin Shawkataly, M. R. Snow, R. T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.* **336** (1987) 199.
- 11) H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, D. Wolters, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1219.
- 12) M. I. Bruce in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (G. Wilkinson, Hrsg.), Bd. 9, S. 1209, Pergamon Press, Oxford 1982.
- 13) E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **83** (1983) 203.
- 14) E. Keller, D. Wolters, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1572.
- 15) E. Sappa, A. M. Manotti Lanfredi, G. Predieri, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **288** (1984) 365.
- 16) Der Cluster **14** läßt sich als 7 SEP-Cluster zählen, wenn man das Nitril wie ein Alkin als Vierelektronenliganden rechnet. Die offensichtliche Einbeziehung des freien Elektronenpaars und die damit einhergehende grob tetraedrische Koordination am Stickstoff veranlassen uns aber, das Nitril als Sechselektronenligand zu rechnen, wodurch **14** ein 8 SEP-Cluster wird.
- 17) G. Gervasio, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 387.
- 18) M. L. Blohm, W. L. Gladfelter, *Organometallics* **5** (1986) 1049.
- 19) W. Deck, M. Schwarz, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1515.
- 20) Weitere Einzelheiten zur Strukturanalyse von **9** können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320297, der Autoren und des Zeitschriftenzitats, angefordert werden. Die Strukturanalyse von **5b** ist schon dokumentiert<sup>1)</sup>.
- 21) N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **39** (1983) 158.

[248/91]