

Heterometall-Cluster durch C–H-Spaltung cluster-gebundener Acetylenliganden *

Wolfgang Bernhardt und Heinrich Vahrenkamp *

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

(Eingegangen den 15. April 1988)

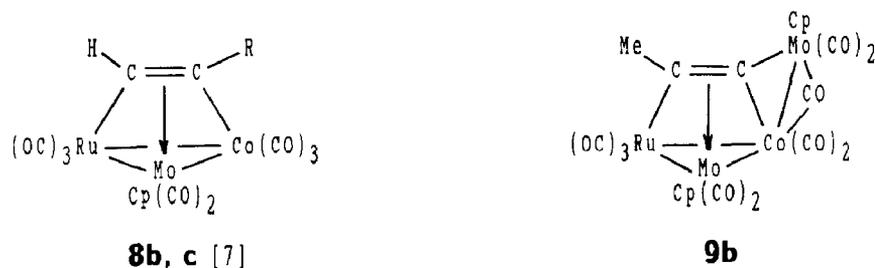
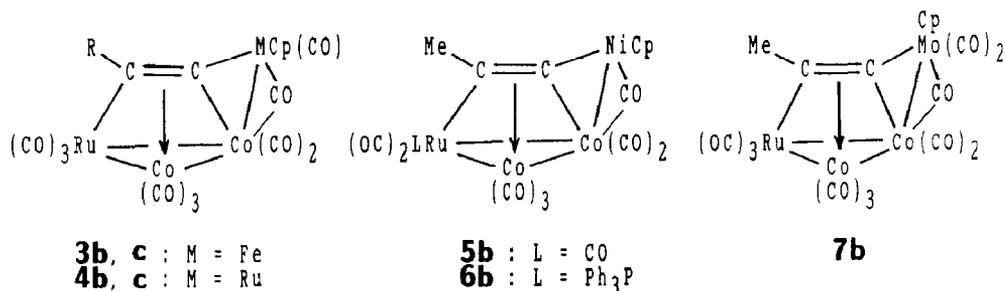
Abstract

The alkyne-bridged clusters $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RC}\equiv\text{CH})$ can be deprotonated with a variety of bases. With acids, the resulting acetylide-bridged clusters are reconverted into the starting materials. If the deprotonation is performed in triethylamine in presence of catalytic amounts of copper(I) iodide, the organometallic halides $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RuCl}$, $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$, and $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ are incorporated as organometallic acetylides $\text{MC}\equiv\text{CR}$ into the clusters which contain novel RuCo_2M metal frameworks. With $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ the main reaction is a metal exchange leading to $\text{RuCoMoCp}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-RC}\equiv\text{CH})$ which itself can be converted into the $\text{RuCoMo}(\mu_3\text{-RC}\equiv\text{CMo})$ -type cluster. These reactions provide new insight into the mechanism of metal exchange. CuI also catalyzes the alkyne–vinylidene rearrangement in these clusters.

Zusammenfassung

Die acetylenverbrückten Cluster $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-RC}\equiv\text{CH})$ lassen sich mit einer Reihe von Basen deprotonieren. Die entstehenden acetylidverbrückten Cluster gehen mit Säuren wieder in die Ausgangsverbindungen über. Nach Deprotonierung in Triethylamin unter Verwendung katalytischer Mengen von Kupfer(I)iodid gelingt es, die Organometall-Halogenide $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$, $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RuCl}$, $\text{Cp}(\text{PPh}_3)\text{NiCl}$ und $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ als Organometall-Acetylide $\text{MC}\equiv\text{CR}$ in Cluster mit neuartigen RuCo_2M -Metallatomgerüsten einzubringen. Die Hauptreaktion mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ ist dabei ein Metallaustausch zu $\text{RuCoMoCp}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-RC}\equiv\text{CH})$, das seinerseits wieder zu einem Cluster des $\text{RuCoMo}(\mu_3\text{-RC}\equiv\text{CMo})$ -Typs umgewandelt werden kann. Diese Reaktionen erlauben neue Einsichten in den Mechanismus des Metallaustauschs. CuI katalysiert auch die Acetylen–Vinyliden-Umlagerung in diesen Clustern.

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.



unübersichtlich. Erfolgreiche Umsetzungen wurden erst möglich durch die aus der organischen Alkinchemie bekannte Kupferkatalyse, die Bruce in Form der Verwendung von CuI und Triethylamin in die Chemie der Organoubergangsmetall-Acetylide eingeführt hat [8]. Für die im folgenden beschriebenen Umsetzungen erwies es sich als vorteilhaft, die CuI-katalysierten Reaktionen in Triethylamin als Lösungsmittel durchzuführen. Zum Einsatz kamen die Cluster **1b** und **1c**. In allen Fällen, in denen der Ersatz ihres acetylenischen H-Atoms durch eine Organometall-Gruppe gelang, gingen diese Reaktionen mit der gleichzeitigen Knüpfung neuer Metall-Metall-Bindungen einher.

Aus **1b** und **c** entstanden so mit Cp(CO)₂FeCl und Cp(CO)₂RuCl die RuCo₂Fe-Cluster **3b** und **c** und die RuCo₂Ru-Cluster **4b** und **c**, von denen wir **3c** und **4c** schon beschrieben haben [9]. Mit Cp(Ph₃P)NiCl bildeten sich aus **1b** nebeneinander **5b** und **6b** mit dem gleichen RuCo₂Ni-Gerüst, von denen **5b** wegen zu geringer Menge nur spektroskopisch identifiziert werden konnte. Gleiches gilt für die analoge Verbindung **7b**, die nur als Nebenprodukt aus der Umsetzung von **1b** mit Cp(CO)₃MoCl resultierte. Das Hauptprodukt war hier der Dreikerncluster **8b** [7], der das Ergebnis einer Metallaustauschreaktion ist. Analog fiel aus der Umsetzung von **1c** mit Cp(CO)₃MoCl nur **8c** [7] an. Der auf diese Weise in wesentlich größeren Mengen als zuvor verfügbare Cluster **8b** wurde dann auf die gleiche Weise noch einmal mit Cp(CO)₃MoCl umgesetzt, wobei mit dem RuMoCoMo-Cluster **9b** ein Produkt der erwarteten Zusammensetzung entstand.

In Kontrollexperimenten wurde geklärt, daß in den meisten Fällen diese Reaktionen ohne CuI überhaupt nicht stattfinden. Nur **8b** und **c** entstanden auch ohne CuI, aber wesentlich langsamer. Triethylamin führte mit und ohne CuI bei **1b** zu keiner merklichen Reaktion außer der langsamen Zersetzung. Erst die Kombination aller drei Reagenzien (Organoubergangsmetallhalogenid, Triethylamin, Kupferio-

did) macht das reaktive System aus. Eine wichtige Nebenbeobachtung bei diesen Versuchen bestand darin, daß katalytische Mengen an CuI in Hexan auch die Alkin-Vinyliden-Isomerisierung katalysieren. Aus **1a** und **b** entstanden so bei 40 °C in 1–5 Tagen die Cluster $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C=CHR})$ mit R = H, Me [6] in wesentlich besseren als den beschriebenen Ausbeuten.

Produktidentifizierung

Während die Dreikerncluster **8b** und **c** [7] einem uns geläufigen Strukturtyp angehören, sind die RuCo_2M -Cluster **3–7** und ihr Analogon **9b** Vertreter des relativ seltenen Vierkerncluster-Gerüsttyps $\text{M}_3\text{-M}$, einer der Varianten für 64 Valenzelektronen. Ihre IR-Spektren (Tab. 1) sind charakteristisch, aber ohne Strukturaussage, ebenso wie ihre NMR-Spektren (Tab. 1). Mit Bezug auf den schon strukturanalytisch charakterisierten Cluster **3c** [9] ließ sich aus der Spektrenverwandtschaft die Konstitution der Verbindungen ableiten. Ein chemisches Indiz für die angegebenen Strukturen besteht darin, daß **3c** und **4c** unabhängig durch Überdachung von $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$ mit $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MC}\equiv\text{CPh}$ (M = Fe, Ru) erhalten wurden [9].

Zur Absicherung der Konstitutionen wurden von **6b** und **9b** Kristallstrukturanalysen durchgeführt. Fig. 1 und 2 geben die molekularen Strukturen wieder, Tab. 2 faßt die wichtigsten Atomabstände zusammen. Mit diesen Strukturbestimmungen ist die neuartige Molekülform der Acetylid-verbrückten Vierkerncluster nunmehr an vier Beispielen belegt [9].

Allen diesen Vierkernkomplexen mit $\mu_4\text{-}\eta^2$ -Acetylidliganden ist gemeinsam, daß das externe Metallatom sich in axialer Stellung über dem Dreieck der anderen

Tabelle 1

IR (cm^{-1} , C_6H_{12})- und ^1H -NMR-Daten (CDCl_3 , int. TMS, ppm) der Vierkerncluster

Nr.	$\nu(\text{CO})$	δ
3b	2085m 2045sst 2028sst 2018Sch 1993m 1975s 1840s	5.03 Cp 3.30 Me
3c	2085st 2048sst 2032sst 2020st 2008st 1985s 1981m 1961ss 1912ss 1847m	7.63 Ph 4.82 Cp
4b	2084m 2048sst 2030sst 2015Sch 1992m 1976s 1846s	5.47 Cp 3.03 Me
4c	2088m 2049sst 2038sst 2020m 2008m 1855s	7.54 Ph 5.23 Me
5b	2089s 2059sst 2042sst 2028m 1995s 1865ss	5.62 Cp 3.30 Me
6b	2063st 2028sst 2020sst 1991s 1980s 1852s	7.43 Ph 5.45 Cp 2.77 Me
7b	2094m 2070sst 2055sst 2040m 2018s 1995s 1880ss	–
9b	2072st 2038ss 2012sst 1990sst 1968s 1940st 1893ss 1874m 1814ss	5.30 Cp 4.97 Cp 3.29 Me

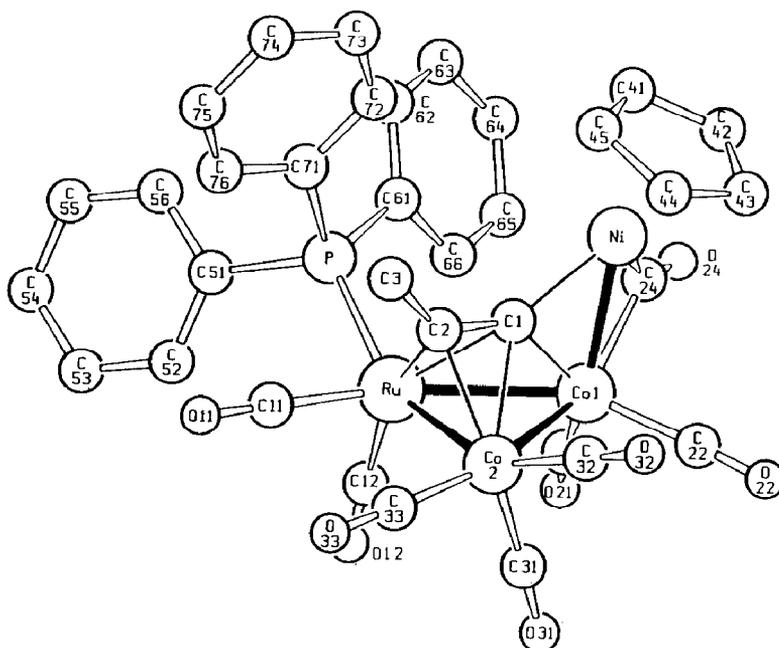


Fig. 1. Molekülstruktur von **6b**.

Metallatome befindet und mit einer CO-verbrückten Metall–Metall-Bindung an dieses Dreieck geknüpft ist. Die Metall–Metall-Abstände schwanken im üblichen Rahmen [2,6,7,9]. Der Acetylidligand ist so angeordnet, daß sein äußeres C-Atom nur an zwei Metallatome des Metalldreiecks koordiniert ist, während sein inneres C-Atom mit allen vier Metallatomen in Kontakt steht. Die acetylenische C–C-Bin-

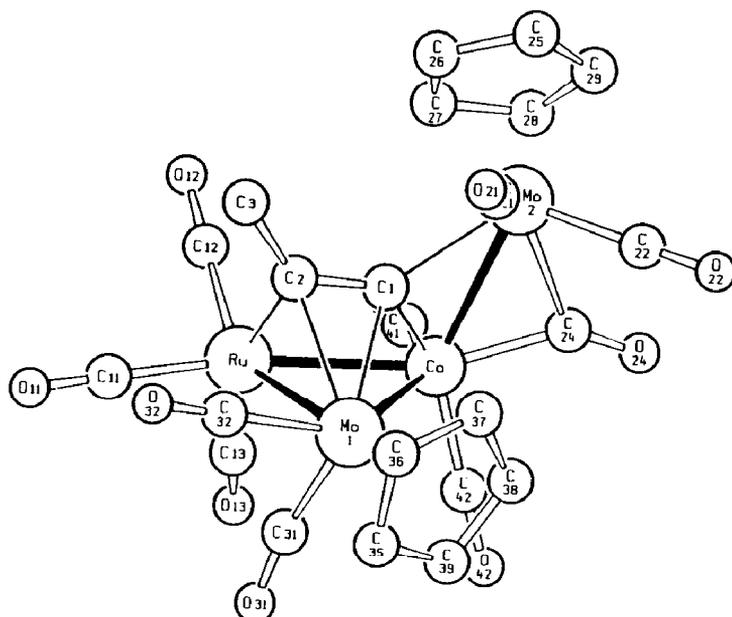


Fig. 2. Molekülstruktur von **9b**.

Tabelle 2

Wichtigste Atomabstände in **6b** und **9b**

6b		9b	
Bindung	Länge (pm)	Bindung	Länge (pm)
Ru–Co(1)	271.7(1)	Ru–Co	271.4(1)
Ru–Co(2)	257.7(1)	Ru–Mo(1)	279.6(1)
Co(1)–Co(2)	259.1(2)	Mo(1)–Co	278.2(1)
Co(1)–Ni	242.5(2)	Co–Mo(2)	280.3(1)
Ru–C(2)	220.6(9)	Ru–C(2)	212.6(5)
Co(2)–C(2)	204.9(9)	Mo(1)–C(2)	232.3(5)
Ru–C(1)	224.4(8)	Ru–C(1)	254.4(4)
Co(2)–C(1)	217.7(8)	Mo(1)–C(1)	227.9(4)
Co(1)–C(1)	190.7(8)	Co–C(1)	191.6(4)
Ni–C(1)	192.1(8)	Mo(2)–C(1)	220.0(4)
C(1)–C(2)	133(1)	C(1)–C(2)	133.5(6)

dung ist nicht wie in den alkinverbrückten Dreikernclustern parallel zu einer der Metall–Metall-Bindungen und zur Ebene der drei Metallatome. Vielmehr steht sie nahezu senkrecht auf der äußeren Metall–Metall-Bindung des Dreiecks (84° in **6b**, 75° in **9b**) und ist um 10° (**6b**) bzw. 9° (**9b**) gegen die Dreiecksebene geneigt. Der C–C-Abstand des Acetylids liegt recht konstant bei 133 pm, was etwa einem Doppelbindungsabstand entspricht und mit den Werten in alkinverbrückten Dreikernclustern zu vergleichen ist [2].

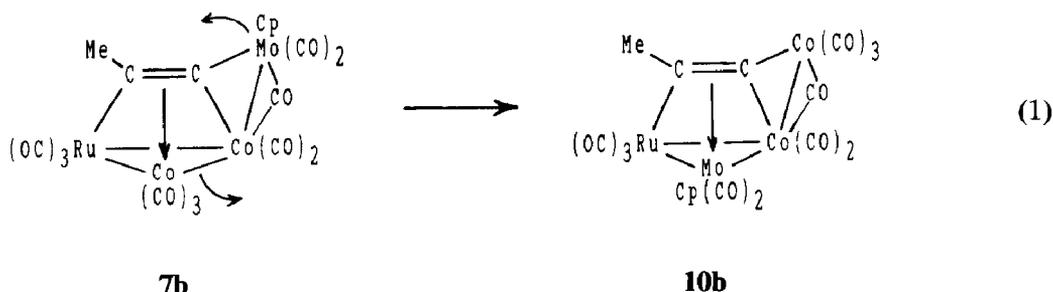
Diskussion

Die hier beschriebenen Umsetzungen stellen einen ersten Schritt zur Ausnutzung der Acetylid-Reaktivität auf Clustern dar. Durch Benutzung des Katalysators Kupfer(I)iodid ist es gelungen, die Zersetzlichkeit der anionischen Cluster **2** zu kompensieren und neue metallorganische Derivate aus ihnen zu gewinnen. Als nächstes steht nun die Aufgabe an, dies zu einer organischen Alkinchemie auf den Clustern zu nutzen.

Die acetylid-verbrückten Vierkerncluster bilden eine isoelektronische Serie von Verbindungen, deren Molekülgerüst sich von den bisher bekannten Molekülgerüsten alkinverbrückter Vierkerncluster [2,10] und auch anderer acetylidverbrückter Cluster [2,11] unterscheidet. Ihr vierfach metallkoordiniertes inneres C-Atom befindet sich in einer Bindungssituation, die der des exponierten C-Atoms in den Fe_4C -Clustern [12] nahekommt. In Analogie zu der Situation dort kann für die Cluster **3–7** und **9** mit einer ausgeprägten Labilisierung der acetylenischen C–C-Bindung und mit dem bevorzugten Angriff von Substraten am inneren C-Atom gerechnet werden.

Die Entstehung und Umwandlung der Cluster **7**, **8** und **9** liefern neue Einsichten zum Verständnis des Metallaustauschs an Clustern. Dies im wesentlichen dadurch, daß **7b** nur ein Nebenprodukt der Reaktion ist, die unter Verlust einer Cobalt-carbonyl-Einheit zu **8b** führt. Diese Reaktion setzt die Wanderung der Molybdän-Baugruppe von ihrer externen Position in **7b** in das Metallatomdreieck hinein voraus. Eine denkbare Zwischenstufe dabei ist der hypothetische Cluster **10b**, dessen Wolfram-Analogon existiert und kristallographisch abgesichert ist [9]. Dieses

Wolfram-Analogen war das erste isolierbare Produkt einer Reaktion, die zu dem zu **7b** analogen Komplex mit externer Wolfram-Einheit führen sollte [9]. Die hypothetische Umwandlung **7b** → **10b** gemäß Gl. 1 setzt nur geringfügige Bewegungen der Metallatome und Carbonylgruppen relativ zur C₂R-Einheit voraus. Sie macht die Erleichterung der anschließenden Ablösung der externen Cobaltcarbonyl-Einheit verständlich, die den Metallaustausch und die Bildung von **8b** vervollständigt. In dieses Bild paßt, daß für das inerte Wolfram die Reaktion auf der zu **10b** analogen Stufe stehenbleibt und daß bei Wiederholung des Vorgangs nur der Cluster **9b** und kein Folgeprodukt davon entsteht, denn hier kann eine zu **7b** → **10b** analoge Molekülumlagerung nicht die Cobaltcarbonyl-Einheit in die externe Position bringen.



Im Vergleich zur wohletablierten Clusterchemie der internen Alkine steht die der terminalen Alkine und Acetylide noch am Anfang. Die von uns hier und an anderer Stelle [13] vorgestellten Reaktionen solcher Clusterverbindungen belegen, daß die besondere Bindungssituation der Alkinliganden in ihnen auch eine neuartige Chemie zur Folge haben kann.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben [14]. Die Ausgangsverbindungen wurden nach den genannten Literaturangaben dargestellt.

Umsetzung mit Basen

Lösungen von jeweils ca. 100 mg der Cluster **1a–d** in 20 ml THF wurden bei -70°C innerhalb einer Stunde portionsweise mit der äquimolaren Menge an Base versetzt. Danach war dünnschichtchromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr feststellbar. Als Basen kamen LiBu, LiN(SiMe₃)₂, DBU, LiAlH₄, KB(O-*i*-Pr)₃H, LiBEt₃H und NaBH₄ zum Einsatz. Von diesen zerstörten LiAlH₄ und LiBEt₃H die Cluster, während in den anderen Fällen IR-spektroskopisch die Bildung der Anionen zu erkennen war. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur setzte langsame Zersetzung ein. Wurde nach 1–2 h bei 20°C mit der äquimolaren Menge an HBF₄·OEt₂ versetzt und dann säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, Benzol/Hexan 1/5), dann wurden in 10–30% Ausbeute die Ausgangscluster zurückisoliert.

Umsetzungen mit Organoübergangsmetallhalogeniden

Quantitative Angaben zu diesen Umsetzungen finden sich in Tab. 3; die neuen Komplexe sind in Tab. 4 charakterisiert. Der Ausgangscluster **1b** bzw. **1c** wurde jeweils in 20 ml Triethylamin gelöst und mit 5 mg CuI und der angegebenen Menge an Reagenz versetzt. Es wurde für die angegebene Zeit bei der angegebenen

Tabelle 3
Darstellung der Cluster 3–9

Ausgangsverbindung			Reagenz		Reaktionszeit, Temp.		Chromatographie			Ausbeute	
Nr.	(mg)	(mmol)	Formel	(mg)	(mmol)	(h)	(°C)	Fraktion	Produkt	(mg)	(%)
1b	179	(0.35)	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$	74	(0.35)	1.5	20	1(orange) 2(braun) 3(grün)	1b $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 3b	8 12 148	(4) (6) (64)
1c	218	(0.38)	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCl}$	83	(0.39)	2	20	1(orange) 2(braun) 3(grün)	1c $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 3c	6 14 189	(3) (6) (69)
1b	260	(0.51)	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RuCl}$	134	(0.52)	2	20	1(orange) 2(braun) 3(grün)	1b $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 4b	10 14 211	(4) (5) (58)
1c	265	(0.46)	$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{RuCl}$	118	(0.46)	2	20	1(orange) 2(braun) 3(grün)	1c $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ 4c	8 15 233	(3) (5) (66)
1b	148	(0.29)	$\text{Cp}(\text{Ph}_3\text{P})\text{NiCl}$	122	(0.29)	1.5	20	1(orange) 2(grün) 3(rot) 4(grün) 5(braun) 6(braun)	1b unbekannt $[\text{NiCp}(\text{CO})]_2$ 5b unbekannt 6b	5 10 12 15 8 136	(3) – (4) (2) (–) (54)
1b	350	(0.68)	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$	227	(0.75)	4	50	1(orange) 2(grün) 3(braun) 4(rot) 5(orange)	1b 7b $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}/\text{7b}$ $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ 8b	8 9 12 18 32	(2) (2) (–) (4) (8)
1c	497	(0.98)	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$	287	(0.95)	1.5	60	1(gelb) 2(rot) 3(orange)	unbekannt $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ 8c	<5 24 196	(–) (6) (34)
8b	156	(0.27)	$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$	127	(0.42)	2	40	1(rot) 2(orange) 3(rot) 4(grün)	$[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ 8b unbekannt 9b	8 5 7 116	(2) (3) (–) (52)

Tabelle 4
Charakterisierung der neuen Cluster

Komplex	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analyse (Gef. (ber.)(%))		
			C	H	Co
3b	195 (Zers.)	$C_{18}H_8Co_2FeO_{10}Ru$ (659.0)	33.17 (32.80)	1.19 (1.22)	17.59 (17.88)
4b	202	$C_{18}H_8Co_2O_{10}Ru_2$ (704.3)	30.99 (30.70)	1.15 (1.15)	16.38 (16.74)
6b	145	$C_{31}H_{20}Co_2NiO_8PRu$ (829.1)	44.55 (44.91)	2.62 (2.43)	14.11 (14.22)
9b	252	$C_{23}H_{13}CoMo_2O_{10}Ru$ (801.2)	34.78 (34.48)	1.61 (1.64)	6.93 (7.35)

Temperatur gerührt und dabei einige Male mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde i.Vak. zur Trockne eingengt und mit Hexan/ CH_2Cl_2 (10/1) über eine 2×40 cm-Kieselgel-Säule chromatographiert. Die neuen Produkte wurden aus Hexan/Toluol bei $-30^\circ C$ umkristalliert.

Strukturbestimmungen [15]

Die kristallographischen Techniken, die Strukturlösung mit direkten Methoden und die benutzten Programme waren wie beschrieben [14]. Die Kristalle von **6b** und **9b** wurden aus Hexan/ CH_2Cl_2 (ca. 5/1) erhalten. Es wurde mit $Mo-K_\alpha$ -Strahlung gemessen und ohne Absorptionskorrektur anisotrop verfeinert.

6b: Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, a 1116.2(3), b 1786.6(5), c 1668.8(6) pm, β $94.36(2)^\circ$, $d_{ber.}$ 1.74, $d_{gef.}$ 1.76 g cm^{-3} , μ 18.9 cm^{-1} , 4547 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, 355 Variable, $R = 0.050$, Restelektronendichten zwischen $+0.7$ und $-1.6 \times 10^6 \text{ epm}^{-3}$.

9b: Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, a 1594.2(1), b 1010.8(1), c 1562.8(1) pm, β $95.61(1)^\circ$, $d_{ber.}$ 2.12, $d_{gef.}$ 2.08 g cm^{-3} , μ 22.6 cm^{-1} , 3600 Reflexe mit $I \geq 3\sigma(I)$, $R = 0.026$, Restelektronendichten zwischen $+0.9$ und $-0.6 \times 10^6 \text{ epm}^{-3}$.

Dank

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken der Firma Heraeus (Hanau) für eine Spende von Rutheniumchlorid.

Literatur

- 1 vgl. G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel (Hrsg.), *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982.
- 2 vgl. E. Sappa, A. Tiripicchio und P. Braunstein, *Chem. Rev.*, 83 (1983) 203.
- 3 vgl. R.D. Adams und I. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.*, 33 (1985) 127.
- 4 D. Nucciarone, S.A. MacLaughlin, N.J. Taylor und A.J. Carty, *Organometallics*, 7 (1988) 106.
- 5 E. Boyar, A.J. Deeming und S.E. Kabir, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1986) 577.
- 6 E. Roland, W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2858.

- 7 T. Albiez, W. Bernhardt, C. v. Schnering, E. Roland, H. Bantel und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 120 (1987) 141.
- 8 M.I. Bruce, M.G. Humphrey, J.G. Matison, S.K. Roy und A.G. Swincer, Aust. J. Chem., 37 (1984) 1163, 1955.
- 9 E. Roland, W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 119 (1986) 2566.
- 10 E. Sappa, A. Tiripicchio und P. Braunstein, Coord. Chem. Rev., 65 (1985) 219.
- 11 P.R. Raithby und M.J. Rosales, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 29 (1985) 169.
- 12 P.L. Bogdan, C. Woodcock und D.F. Shriver, Organometallics, 6 (1987) 1377, sowie darin zitierte Arbeiten.
- 13 W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, Organometallics, 6 (1986) 2388.
- 14 W. Deck, M. Schwarz und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 120 (1987) 1515.
- 15 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53048, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.