

Preliminary communication

DARSTELLUNG UND METALLAUSTAUSCH DER CLUSTER $(RGe)_2Co_4(CO)_{11}$

PETRA GUSBETH und HEINRICH VAHRENKAMP*

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

(Eingegangen den 10. Februar 1983)

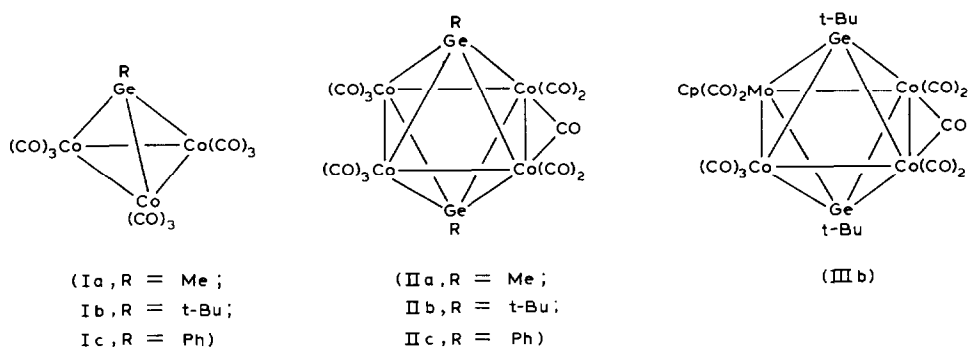
Summary

The reaction of $RGeHal_3$ ($R = Me, t-Bu, Ph$) with $KCo(CO)_4$ yields the trinuclear clusters $RGeCo_3(CO)_9$, and in the case of $R = t-Bu$ or Ph the tetranuclear clusters $(RGe)_2Co_4(CO)_{11}$. Under CO the yield of $(RGe)_2Co_4(CO)_{11}$ is increased. In $(t-BuGe)_2Co_4(CO)_{11}$ metal exchange can be performed with $[CpMo(CO)_3]_2$ producing the cluster $(t-BuGe)_2Co_3MoCp(CO)_{10}$.

Kürzlich beschrieben Mackay et al. [1] den Cluster $(MeGe)_2Co_4(CO)_{11}$ (IIa), der auf undurchsichtige Weise aus $Ge[Co_2(CO)_7]_2$ und $MeGeH_3$ entsteht. Dies veranlasst uns, unsere Beobachtungen zur Synthese und Reaktivität analoger Ge_2Co_4 -Cluster II vorläufig mitzuteilen. Wir fanden die Cluster II bei der Modifizierung der von Schmid et al. [2] beschriebenen Darstellung der $GeCo_3$ -Cluster I aus $RGeHal_3$ und $KCo(CO)_4$.

Die wesentliche Beobachtung bestand darin, dass die Reaktionen unter CO-Atmosphäre anders verlaufen, und zwar so, dass der Anteil der Cluster II im Produktgemisch erhöht wird. Dies führt ausgehend von $MeGeI_3$ zur spurensweisen Entstehung von IIa neben Ia. Ausgehend von $t-BuGeI_3$ werden unter N_2 -Atmosphäre 2% und unter CO-Atmosphäre 7% IIb neben Ib erhalten. Und die Bildung von Ic aus $PhGeCl_3$ wird unter CO fast vollständig zugunsten derjenigen von IIc unterdrückt. Die Entstehung von IIc aus $PhGeCl_3$ ähnelt damit in Bezug auf Ausbeute und Reaktionsverlauf der Entstehung von $(PhP)_2Co_4(CO)_{10}$ aus $PhPCl_2$ [3]. Über den Mechanismus dieser Reaktionen kann bisher nur spekuliert werden; eine gegenseitige Umwandlung der Cluster I und II konnten wir jedoch ausschliessen.

Die Reaktivität der Cluster II überprüften wir bis jetzt im Hinblick auf den Metallaustausch zur Synthese von Heterometallclustern [4]. Hier scheinen sie sich analog zu den Clustern I [5] zu verhalten. So bildet sich aus IIb und



$[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ in guter Ausbeute der Cluster IIIb. IIIb erweitert die Palette der E_2M_4 -Cluster um einen solchen mit einer 3/1-Heterometall-Zusammensetzung. Er ist das zweite Beispiel [4] eines Vierkernclusters, der durch gezielten Metallaustausch erhalten wurde.

Die angegebenen Konstitutionen der neuen Cluster I, II und III sind mit ihren Spektren (Tab. 1) in Übereinstimmung, die bei I und II denen der bekannten Vertreter entsprechen. Die IR-Daten der Cluster II zeigen eine frappante Ähnlichkeit mit denen der strukturverwandten Cluster $(\text{RP})_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}$ [6]. Für IIc wurde das Molekülion im FD-Massenspektrum erhalten. Die endgültige Absicherung der Substanzklasse III über eine Kristallstrukturanalyse steht noch aus.

TABELLE 1

SPEKTREN DER NEUEN CLUSTER I, II UND III

| Cluster | R | CO-Valenzschwingungen (cm^{-1} , in Cyclohexan) | | | | | NMR-Signale (δ , in Benzol, int. TMS) |
|---------|------|--|---------|----------|---------|----------|--|
| Ib | t-Bu | 2087s | 2060Sch | 2037sst | 2025m | 2004s | 1.34 |
| IIb | t-Bu | 2061ss | 2027sst | 2008m | 1996m | 1849s,br | 1.80 |
| IIc | Ph | 2069ss | 2032sst | 2018m | 2006m | 1858s,br | 7.94 ^a |
| IIIb | t-Bu | 2032m | 2025Sch | 1999st | 1986sst | 1975st | 4.50 (Cp) |
| | | 1959m | 1912m | 1868s,br | 1807ss | | 1.43 (t-Bu) |

^aIn CDCl_3 , Multiplett.

Für jeden Clustertyp scheint es eine besonders günstige Zahl von Carbonylliganden zu geben. Dies scheint bei den EM_3 -Clustern die $\text{M}_3(\text{CO})_9$ -Stöchiometrie zu begünstigen. Und das mehrfache Auffinden von E_2M_4 -Clustern in jüngster Zeit [1,6,7] spricht hier für die Bevorzugung der $\text{M}_4(\text{CO})_{11}$ -Stöchiometrie. Dies erlaubt Vorhersagen zur Synthese weiterer Cluster vom E_2M_4 -Typ. Und die nunmehr leichte Zugänglichkeit der Ge_2Co_4 -Cluster II erlaubt auch eine weitere Untersuchung ihrer Reaktionschemie.

Experimentelles

Es wird exemplarisch die Darstellung der drei tert-Butyl-substituierten Cluster beschrieben: Ib und IIb: 1.55 g (7.4 mmol) $\text{KCo}(\text{CO})_4$ und 1.26 g (2.5 mmol) t-BuGeI_3 wurden in 50 ml Cyclohexan 48 h in CO-Atmosphäre unter Rückfluss gekocht. Es wurde filtriert, im Vakuum zur Trockne einge-

engt, in 10 ml Hexan aufgenommen und mit Hexan über eine 2.5×40 cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Die erste, violette Fraktion ergab nach Umkristallisieren aus Hexan bei -30°C 320 mg (23%) schwarzviolette Ib vom Schmp. 81°C (Zers.) (Gef.: C, 27.92; H, 1.42; Co, 31.34. $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Co}_3\text{GeO}_9$ ber.: C, 27.95; H, 1.62; Co, 31.65%). Die zweite, orangefarbene Fraktion ergab auf gleiche Weise 70 mg (7%) orangebraunes IIb vom Schmp. 165°C (Zers.) (Gef.: C, 28.55; H, 2.13; Co, 29.68. $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Co}_4\text{Ge}_2\text{O}_{11}$ ber.: C, 28.41; H, 2.26; Co, 29.35%).

IIIb: 0.15 g (0.19 mmol) IIb und 0.09 g (0.19 mmol) $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ wurden in 30 ml Benzol 2 d unter Rückfluss gekocht. Es wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt, in 10 ml Hexan aufgenommen und auf -30°C gekühlt, wobei rohes IIIb ausfiel. Die Mutterlauge hinterliess nach Einengen auf 3 ml und Kühlen auf -30°C 0.05 g IIb. Erneutes Umkristallisieren aus Hexan bei -30°C ergab 80 mg (74% bezogen auf umgesetztes IIb) dunkelbraunes IIIb vom Schmp. 127°C (Zers.) (Gef.: C, 31.75; H, 2.56; Co, 20.69. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{MoO}_{10}$ ber.: C, 31.49; H, 2.64; Co, 20.15%).

Dank. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für das Massenspektrum.

Literatur

- 1 S.P. Foster, K.M. Mackay und B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 1156.
- 2 G. Etzrodt und G. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 259
- 3 R.C. Ryan, C.U. Pittman, J.P. O'Connor und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 247.
- 4 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2385, 2409.
- 5 H. Vahrenkamp, D. Steiert und P. Gusbeth, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C17.
- 6 H. Vahrenkamp und D. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C17.
- 7 H. Vahrenkamp und E.J. Wucherer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 680.