

Metallaustauschreaktionen an Alkylidin-Tricobaltclustern mit reaktiven μ_3 -CX-Gruppen

H.T. Schacht und H. Vahrenkamp *

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

(Eingegangen den 29. August 1989)

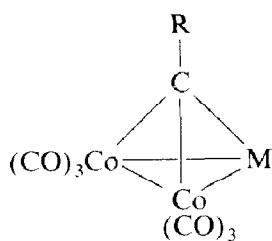
Abstract

The metal exchange reactions, established for the clusters $(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_3(\text{CO})_9$, were applied to the corresponding clusters with reactive $\mu_3\text{-CX}$ groups ($\text{X} = \text{SiEt}_3$, H, Cl, Br), and the compounds $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ and $\text{HMoCp}(\text{CO})_3$ were used as new metal exchange reagents. The lability of the $\mu_3\text{-CX}$ ligand usually results in low yields of the metal exchange products $(\mu_3\text{-CX})\text{Co}_2\text{MCp}(\text{CO})_8$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), and a common side reaction is the loss of the apical substituent X. A further side reaction is cluster fragmentation. This gives, inter alia, the tetranuclear complex $\text{Co}_3\text{WCp}(\text{CO})_{11}$, the crystal structure of which has been determined.

Zusammenfassung

Die bewährten Metallaustauschreaktionen an den Clustern $(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_3(\text{CO})_9$ wurden auf die entsprechenden Cluster mit reaktiven $\mu_3\text{-CX}$ -Gruppen ($\text{X} = \text{SiEt}_3$, H, Cl, Br) angewendet, und es wurden als neue Metallaustausch-Reagenzien die Verbindungen $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ und $\text{HMoCp}(\text{CO})_3$ eingesetzt. Die Labilität des $\mu_3\text{-CX}$ -Liganden senkte in der Regel die Ausbeuten der Metallaustausch-Produkte $(\mu_3\text{-CX})\text{Co}_2\text{MCp}(\text{CO})_8$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), und als häufige Nebenreaktion trat Verlust des apikalen Substituenten X ein. Eine weitere Nebenreaktion war die Fragmentierung der Cluster. Sie führte u.a. zum Vierkernkomplex $\text{Co}_3\text{WCp}(\text{CO})_{11}$, dessen Kristallstruktur bestimmt wurde.

Bei der Darstellung von alkylidinverbrückten Heterometallclustern haben sich, neben der Addition von Carbinkomplexen an zweikernige Metallcarbonyle [1,2], vor allem die Methoden des Metallaustausches an cobalthaltigen trimetallischen Clustern bewährt [3,4]. Diese Reaktionen sind bei den C-Methyl- und C-Phenylverbrückten Tricobaltclustern gut untersucht und mit Erfolg angewandt worden. Sie gestatten die Substitution eines $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragmentes durch $\text{MCp}(\text{CO})_2$ ($\text{M} = \text{Cr}$,



M/R	Me	SiEt ₃	H	Cl	Br
Co(CO) ₃	1a	1b	1c	1d	1e
MoCp(CO) ₂	2a	2b	2c	2d	
WCp(CO) ₂	3a	3b	3c		
NiCp	6a		6c		

Schema 1

Mo, W), M'(CO)₃H- (M' = Fe, Ru, Os) und NiCp-Einheiten. Um zu erproben, inwieweit diese Reaktionen auf Cluster übertragbar sind, die am verbrückenden Kohlenstoffatom eine substitutionslabile Gruppe, wie z.B. Triethylsilyl-, Wasserstoff, Chlor oder Brom besitzen, wurden die entsprechenden Tricobaltcluster **1** mit verschiedenen Metallaustauschreagenzien umgesetzt. Dabei wurde versucht, durch milde Bedingungen Cluster mit Co₂M-Gerüst zu synthetisieren und die Substitutionen am apikalen C-Atom zu vermeiden.

Im gleichen Zusammenhang waren wir auch bemüht, neue Metallaustauschreagenzien zu erproben. Für den Einbau der Gruppen MCp(CO)₂ (M = Mo, W) setzten wir daher nach Cp(CO)₃MAsMe₂ [5], NaMCp(CO)₃ [6] und [MCp(CO)₃]₂ [7] nun auch die Verbindungen Cp(CO)₃MoCl und HMoCp(CO)₃ ein.

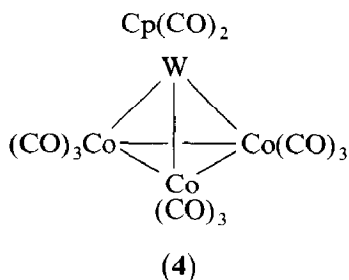
Die eingesetzten und erhaltenen Cluster sind in Schema 1 zusammengefasst.

Umsetzungen der CMe- und CSiEt₃-verbrückten Cluster **1a** und **b**

Bei den Umsetzungen des Clusters **1a** mit HMoCp(CO)₃ zeigte sich, dass die Ausbeute der des Metallaustausches mit dem Dimeren [MoCp(CO)₃]₂ entspricht, allerdings bei wesentlich mildereren Bedingungen (Raumtemperatur, Lichtausschluss). Beim Erhitzen der Reaktionslösung konnte die Ausbeute bis auf 63% gesteigert werden. Ein zweifacher Austausch, wie er bei den Umsetzungen des Clusters **1a** mit NaMCp(CO)₃ oder [MCp(CO)₃]₂ (M = Mo, W) als Nebenreaktion stattfindet, konnte bei äquimolarem Ansatz nicht beobachtet werden. Somit kann die Hydridverbindung HMoCp(CO)₃ als neue Alternative zu den bisherigen Metallaustauschreagenzien betrachtet werden. Die chlorhaltige Spezies ClMoCp(CO)₃ erwies sich als sehr schlechtes Austauschreagenz. Selbst Versuche bei Temperaturen bis 60 °C oder mit dem Benzophenylketylradikal als Radikalstarter [8] liessen die Ausbeute an **2a** nie über 8% gelangen.

Wie erneute Versuche bestätigten, ist zum Einbau von MCp(CO)₂-Gruppen das Reagenz NaMCp(CO)₃ am besten geeignet (M = Mo, W). Doch auch mit diesem Reagenz treten, wie mit allen anderen, Nebenreaktionen des Metallaustauschs ein. Charakteristisch dafür ist die Umsetzung von **1a** mit NaWCp(CO)₃. Sie lieferte neben dem Produkt **2a** den in Lösung blauen Cluster Co₄(MeCCMe)(CO)₁₀ [9] und den dinuclearen Komplex [WCp(CO)₃]₂. Dazu entstand eine schon in früheren Arbeiten [6] beobachtete Substanz. Da die spektroskopischen Daten keine eindeutige Schlussfolgerung zuließen, wurde eine röntgenographische Strukturbestimmung (s.u.) durchgeführt. Diese identifizierte die Substanz als den schon bekannten

tetranuclearen Cluster **4** [10] mit Co_3W -Gerüst, der keinen μ_3 -verbrückenden Methylidinliganden mehr besitzt.



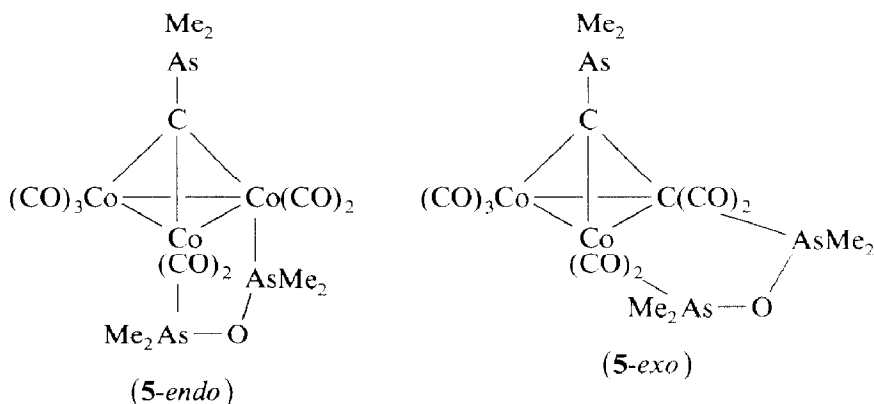
Erfolgreich verlief der Metallaustausch mit $\text{NaMCp}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) bei dem triethylsilylmethylidinverbrückten Cluster **1b**. So konnten nach kurzer Reaktionszeit die Cluster **2b** und **3b** in guten Ausbeuten erhalten werden. Anscheinend verleiht auch eine Silylgruppe am apikalen C-Atom dem Cluster genügend Stabilität, um eine Metallaustauschreaktion erfolgreich durchführen zu können. Die Verbindungen **2b** und **3b** konnten auch durch Umsetzung der hydrogenmethylidinverbrückten Cluster **2c** und **3c** mit Triethylsilan dargestellt werden, entsprechend den Umsetzungen, die von Seyferth und Mitarbeitern am Tricobaltcluster **1a** beschrieben wurden [11,12].

Umsetzungen mit dem CH-verbrückten Cluster **1c**

Bekannt und vollständig charakterisiert waren bisher die CH-verbrückten Heterometall-Cluster **2c**, **3c** und die analoge chromhaltige Spezies $\text{HCCO}_2\text{CrCp}(\text{CO})_8$, die in mittleren Ausbeuten durch die Reaktion von **1c** mit den entsprechenden Arsenidkomplexen $\text{AsMe}_2\text{MCp}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) dargestellt worden waren [5]. Die jetzt durchgeführten Umsetzungen von **1c** mit den Metallaustauschreagenzien $\text{NaMCp}(\text{CO})_3$, $[\text{MCp}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{HMoCp}(\text{CO})_3$ liessen die Ausbeuten an den Clustern **2c** bzw. **3c** nie über 20% ansteigen. Erst eine Modifizierung der Umsetzung von **1c** mit $\text{AsMe}_2\text{MCp}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) (s. exp. Teil) liess die Synthese der Cluster **2c** und **3c** in nunmehr 40% Ausbeute zu.

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Reaktionsprodukts aus **1c** und $\text{AsMe}_2\text{MoCp}(\text{CO})_3$ konnte neben dem Edukt, dem Substitutionsprodukt $\text{HCCO}_3(\text{CO})_8\text{AsMe}_2\text{MoCp}(\text{CO})_3$ [5] und der Verbindung **2c** noch eine vierte Substanz isoliert werden. Aufgrund der Spektren ist diese Substanz ein Gemisch der *endo*- und *exo*-Isomeren von **5**. Das Infrarotspektrum zeigt eine grosse Ähnlichkeit zu denen der zweifachsubstituierten Methylidin-Tricobaltcluster $\text{RCCO}_3(\text{CO})_7(\text{PR}'_3)_2$ [13] und denen der kakodylsubstituierten Tricobaltcluster $\text{RCCO}_3(\text{CO})_7[(\text{AsMe}_2)_2\text{O}]$ [14]. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennt man zwei Gruppen von je drei Singulets. Dabei liegen jeweils ein Singulett hoher Intensität und ein Singulett niedriger Intensität dicht beieinander, was die Möglichkeit eines Isomerengemisches sehr nahe legt [15]. Die beiden Signalaare, die bei tiefem Feld gemessen werden, können mit den Werten für die chemische Verschiebung der Methylprotonen am Arsen des Kakodylliganden im Cluster $\text{MeCCO}_2(\text{CO})_7[(\text{AsMe}_2)_2\text{O}]$ [14] in Übereinstimmung gebracht werden. Das dritte Paar von Singulets kann man einer apikalen AsMe_2 -Gruppierung zuordnen. Der Strukturvorschlag für **5** konnte auch

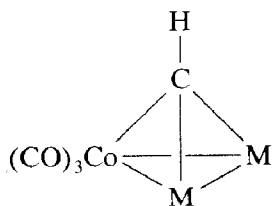
massenspektroskopisch bestätigt werden. Im FD-Massenspektrum tritt das Molekülion auf.



Für den Ersatz eines $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragmentes durch eine NiCp-Einheit hatte sich bei den alkyl-, aryl- und methoxycarbonylmethylidinverbrückten Tricobaltclustern die Umsetzung mit der dimeren Nickelverbindung $[\text{NiCp}(\text{CO})]_2$ bewährt [6,7]. Im Gegensatz dazu konnten bei den Umsetzungen der Tricobaltcluster, die Chlor, Brom oder Wasserstoff am apikalen Kohlenstoff besitzen, mit $[\text{NiCp}(\text{CO})]_2$ keine Produkte des Metallausstauschs isoliert werden. Bei Verwendung von Nickelocen als NiCp-Lieferant konnte **1c** aber unter milden Reaktionsbedingungen (Raumtemperatur, 5 Wochen) zum Cluster **6c** umgesetzt werden.

Umsetzungen mit den CCl- und CBr-verbrückten Clustern **1d** und **1e**

Die hohe Reaktivität der Tricobaltcluster **1d** und **1e**, die für eine Reihe von Reaktionen am apikalen Kohlenstoffatom benutzt wurde [16,17], machte es bisher unmöglich, aus ihnen die entsprechenden Heterometallcluster zu synthetisieren, da bei den Umsetzungen mit $\text{AsMe}_2\text{MCp}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) hauptsächlich Zersetzung beobachtet wurde [18]. Um vielleicht doch Heterometallcluster mit Halogenatomen am apikalen Kohlenstoffatom darstellen zu können, wurde **1e** mit $\text{NaMCp}(\text{CO})_3$, $[\text{MCp}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) und $\text{HMoCp}(\text{CO})_3$ umgesetzt. In allen Fällen konnten in schlechten Ausbeuten die CH-verbrückten Cluster **2c** und **3c** isoliert werden. Bei der Umsetzung mit den Dimeren $[\text{MCp}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) bei 60°C entstanden ausserdem die Cluster mit CoM_2 -Gerüst (**7c**: $\text{M} = \text{Mo}$, **8c**: $\text{M} = \text{W}$).



(**7c**: $\text{M} = \text{MoCp}(\text{CO})_2$;

8c: $\text{M} = \text{WCp}(\text{CO})_2$)

Ähnlich verhielt es sich bei den Umsetzungen des chlorhaltigen Clusters **1d** mit den Metallaustauschreagenzien $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$, $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ und $\text{HMoCp}(\text{CO})_3$. In allen Fällen entstanden Cluster mit Co_2Mo -Gerüst, wobei das $^1\text{H-NMR}$ - und das Massenspektrum zeigen, dass nicht eine Verbindung, sondern eine Mischung der Cluster **2c** und **2d** vorlag. Eine chromatographische Anreicherung oder Trennung der beiden Substanzen war nicht möglich. Daher konnte die Verbindung **2d** nur durch das IR-, das $^1\text{H-NMR}$ - und das Massenspektrum charakterisiert werden.

Bei all diesen Metallaustauschreaktionen wurde das Halogenatom mehr oder weniger vollständig durch ein Wasserstoffatom ersetzt. Dieses muss vom Lösungsmittel stammen, denn nur bei der Umsetzung mit $\text{HMoCp}(\text{CO})_3$ stand neben dem Lösungsmittel eine weitere Wasserstoffquelle zur Verfügung. Interessanterweise erhielt man aus **1d** bei Anwendung von $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ als Metallaustauschreagenz einen grösseren Anteil des chlorhaltigen Clusters **2d** (ca. 50% im Produktgemisch) als bei den Umsetzungen mit $\text{ClMoCp}(\text{CO})_3$ und $\text{HMoCp}(\text{CO})_3$ (ca. 30% im Produktgemisch).

Insgesamt ist also festzustellen, dass das Konzept des Metallaustausches bei Clustern mit reaktiven apikalen Substituenten an die Grenzen seines breiten Anwendungsgebietes stösst. Dies mindert allerdings nicht die Erfolge dieses Konzeptes bei C-Methyl-, C-Phenyl- und, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, bei C-SiR₃-verbrückten Cobaltclustern.

Produktidentifizierung

Die Tabellen 1 und 2 geben die spektroskopischen Daten der neu erhaltenen Verbindungen wieder. Die IR-Spektren der Verbindungen mit Co_2M - und CoM_2 -Gerüst belegen die Verwandtschaft mit den schon bekannten entsprechenden mehylydinverbrückten Clustern, deren Struktur bestimmt worden war [5,6]. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen alle zu erwartenden Signale.

Molekülstruktur von $\text{Co}_3\text{WCp}(\text{CO})_{11}$ (**4**)

Da die Verbindung **4**, die bei der Umsetzung von **1a** mit $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$ angefallen war, aufgrund der spektroskopischen Daten [10] nicht eindeutig identifiziert

Tabelle 1

IR-Daten (C_6H_{12} , cm^{-1})

Komplex	$\nu(\text{CO})$						
2b	2082s	2072m	2035sst	2018sst	1991sst	1977st	1942st
	1891s						
2d	2095m	2078m	2048st	2041sst	2024st	2002st	1956m
	1956m	1941m	1894s				
3b	2087m	2081st	2039sst	2021sst	1994sst	1989st	1944st
	1896s						
4	2092st	2049sst	2044st	2023s	1996m	1991st	1976m
	1960m	1944st	1909m	1861m	1834st		
5	2064m	2010sst	2001st	1984s	1971s	1961s	1949ss
6c	2086m	2058st	2042sst	2025sst	2002m		
7c	2055m	1994sst	1986st	1979m	1955s	1922m	1851m
8c	2047m	1989sst	1979st	1972m	1948s	1919m	1852s

Tabelle 2

¹H-NMR-Daten (CDCl₃, int. TMS, ppm, *J* in Hz)

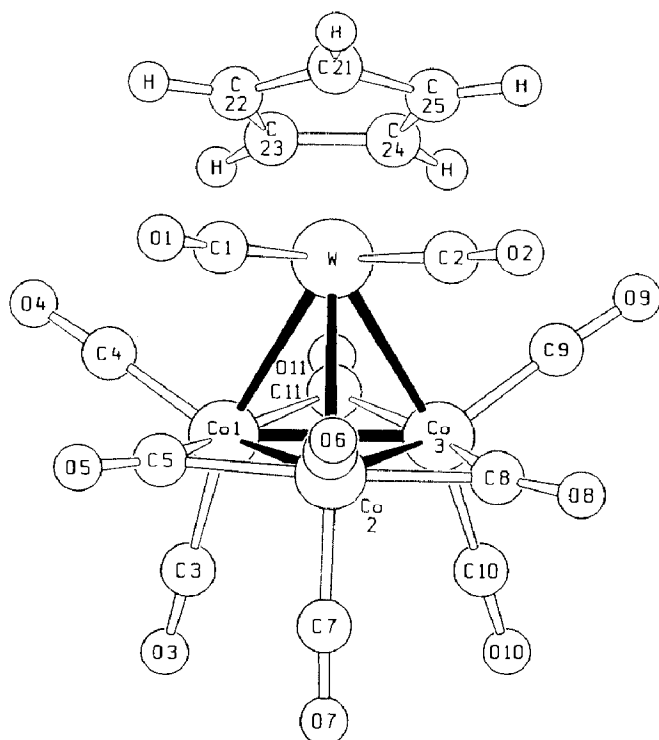
Komplex	δ (R)/ <i>J</i>	δ (Ligand)
2b ^a	0.81 Q/7.6 1.01 T/7.6	5.28 S
2d		5.44 S
3b ^a	0.74 Q/7.4 0.93 T/7.4	5.13 S
4		5.38 S
5 ^a	Isomer A: 1.22 S Isomer B: 1.21 S	1.61 S 1.52 S 1.64 S 1.58 S
6c	12.53 S	5.20 S
7c	11.54 S	5.30 S
8c	12.08 S	5.33 S

^a In CD₂Cl₂.

Tabelle 3

Wichtigste Bindungsabstände (pm) und -Winkel (°) in Co₃WCp(CO)₁₁ (**4**)

W–Co1	271.6(1)	Co1–W–Co2	54.0(1)	W–Co2–Co1	62.8(1)
W–Co2	272.5(1)	Co1–W–Co3	55.1(1)	W–Co2–Co3	62.5(1)
W–Co3	270.6(1)	Co2–W–Co3	54.2(1)	Co1–Co2–Co3	60.9(1)
Co1–Co2	247.2(2)	W–Co1–Co2	63.2(1)	W–Co3–Co1	62.7(1)
Co2–Co3	247.4(2)	W–Co1–Co3	62.3(1)	W–Co3–Co2	63.3(1)
Co1–Co3	250.6(2)	Co2–Co1–Co3	59.6(1)	Co1–Co3–Co2	59.5(1)

Fig. 1. Molekülstruktur von Co₃WCp(CO)₁₁ (**4**).

werden konnte, wurde die Molekülstruktur bestimmt. Die wichtigsten Atomabstände und Bindungswinkel in Tabelle 3 aufgeführt. Figur 1 zeigt die Molekülstruktur.

Das Grundgerüst von **4** besteht aus einem leicht verzerrten Metalltetraeder. Die drei Cobaltatome besetzen die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks, und die Tetraederspitze wird von einer $WCp(CO)_2$ -Einheit gebildet. Das Molekül besitzt eine nichtkristallographische Spiegelebene, die durch das W- und das Co3-Atom senkrecht zur Co1–Co2-Bindung verläuft.

Vergleicht man die Co–Co-Bindungsabstände mit denen im Cluster $MeCCo_3(CO)_9$ [19], so sind sie im Rahmen der Fehlergrenzen gleich lang. Bedingt durch die Grösse des Wolframs gegenüber der des apikalen Kohlenstoffs sind die Abstände der Tetraederspitze zum Cobaltdreieck grösser (um 80 pm) und der Co–W–Co-Winkel durchschnittlich um 27° kleiner als der Co–C_{ap}–Co-Winkel. Jedes Cobalt-Zentrum ist mit zwei terminalen und zwei verbrückenden CO-Liganden verbunden. Die Ausbildung von CO-Brücken hat wahrscheinlich sterische Ursachen, da die $WCp(CO)_2$ -Einheit viel voluminöser ist als das isolobale CMe-Fragment.

Die von Schmid röntgenographisch untersuchte Verbindung $Co_3MoCp(CO)_{11}$ ist zu **4** isomorph [10]. Im Vergleich zu den Mo–Co-Abständen dieser Verbindung sind die Längen der W–Co-Bindungen in **4** um 2 pm kürzer. Dies entspricht der Erfahrung, dass beim Ersatz eines Übergangmetalls aus der zweiten Reihe durch eines aus der dritten Reihe kaum Veränderungen zu erwarten sind [20], was bei Metallen der ersten Übergangsreihe nicht immer zutreffen muss [21].

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben [22], das Kieselgel zur Normaldruckchromatographie war zwei Tage bei $160^\circ C$ i. Vak. getrocknet worden. Die Ausgangsverbindungen wurden alle nach den genannten Literaturvorschriften dargestellt. Alle neuen Komplexe sind in Tab. 6 charakterisiert.

Umsetzungen mit $XMoCp(CO)_3$ ($X = H, Cl$)

Ca. 1 mmol des Tricobaltclusters wurde mit der äquimolaren Menge des Metall-Austauschreagens in 10 ml THF unter Lichtausschluss gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 10 bis 20 ml Hexan aufgeschlämmt und über eine 2×50 cm Kieselgelsäule chromatographiert. Die erste Fraktion (Hexan, violett) war stets das Edukt, der als zweite Fraktion (Hexan/Benzol 5/1), grün) die Cluster mit Co_2 –Mo-Gerüst folgten. Die genauen Angaben sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Umsetzungen mit den Carbonylmetallaten $NaMCp(CO)_3$ ($M = Mo, W$)

Für diese Umsetzungen wurden die jeweiligen Edukte unter Stickstoff eingewogen, mit frisch destilliertem THF versetzt und unter Rühren bei Raumtemp. zur Reaktion gebracht. Die Reaktionskontrollen erfolgten dünnschichtchromatographisch, und die Umsetzung wurde beim Auftreten der Cluster **7** und **8** mit CoM_2 -Gerüst ($M = Mo, W$) durch das Entfernen des Lösungsmittels abgebrochen. Die quantitativen Angaben zu den Umsetzungen sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die Aufarbeitung der Produkte ist anschliessend gemäss A–D beschrieben.

A: Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. auf die Hälfte eingengt, auf Kieselgel aufgezogen und über eine 2.5×70 cm Kieselgelsäule chromatographiert.

(Fortsetzung siehe S. 270)

Tabelle 4

Umsetzungen mit $\text{XMoCp}(\text{CO})_3$ (X = H, Cl)

Ausgangskluster		$\text{XMoCp}(\text{CO})_3$		Reakt.-		1. Fraktion		2. Fraktion			
mg	mmol	X	mg	mmol	zeit, (d)	-temp. (°C)	mg	%	[g]	[%]	
1a	505	Cl	352	1.25	4	30 ^a	1a	420	83	2a	48
1a	525	Cl	417	1.49	1	40	1a	397	76	2a	25
1a	497	H	261	1.06	2	30	1a	273	55	2a	96
1a	296	H	161	0.65	1	60	1a	in Spuren		2a	217
1c	380	H	212	0.86	3	30	1c	210	55	2c	76
1e	400	Cl	216	0.77	8	30	1e	283	71	2c	28
1e	468	H	222	0.90	5	30	1e	146	31	2c	52
1d	602	Cl	383	1.37	2	60	1d	376	63	2c/2d	40(6/1) ^b
1d	420	H	216	0.88	8	30	1d	237	56	2c/2d	47(5/1) ^b

^a Mit 0.06 ml 0.023 molarer **BPK**-Lösung in THF. ^b Im ¹H-NMR-Spektrum bestimmtes Mengenverhältnis.

Tabelle 5
 Umsetzungen mit den Carbonylmetallaten $\text{NaMCp}(\text{CO})_3$ (M = Mo, W)

Ausgangskluster	mmol		g		THF (ml)	Reakt.-dauer (h)	Auf- arb.	Produkt	Ausbeute	
	g	mmol	M	g					g	%
1a	2.86	6.28	W	3.14	75	5	B	3a	2.64	68
1b	0.79	1.42	Mo	0.39	10	1	A	2b	0.56	63
1b	1.21	2.17	W	0.94	30	2	A	3b	0.74	47
1c	0.72	1.63	Mo	0.64	15	19	C	2c	0.11	13
1c	0.45	1.02	W	0.49	10	24	C	3c	0.12	19
1d	0.52	1.09	Mo	0.48	10	48	D	2c/2d	0.18 (1/1) ^a	
1e	0.56	1.07	Mo	0.52	10	10	C	2c	0.19	17

^a Im ¹H-NMR-Spektrum bestimmtes Mengenverhältnis.

1. Fraktion (Hexan, violett): 15–20% Ausgangscluster.
2. Fraktion (Hexan/Benzol 2/1, grün): 40–70% Produkt.

B: Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst, auf Kieselgel aufgezogen und über eine 2.5×80 cm Kieselgelsäule chromatographiert.

1. Fraktion (Hexan, violett): 340 mg (12%) **1a**.
2. Fraktion (Hexan, blau): 120 mg (0.21 mmol, 7%) $\text{Co}_4(\text{MeCCMe})(\text{CO})_{10}$.
3. Fraktion (Hexan/Benzol 3/1, grün): nach dem Umkristallisieren aus Benzol/n-Pentan (1/2) wurden 2.64 g (68%) **3a** in Form schwarzgrüner Kristalle erhalten.
4. Fraktion (Hexan/Benzol 1/1, rot): Spuren von $[\text{WCp}(\text{CO})_3]_2$.
5. Fraktion (Hexan/Benzol 1/3, braungrün): 160 mg (4%) **8a**.
6. Fraktion (Benzol, braun): Nach Umkristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (1/1) wurden 220 mg (5%) **4** in Form schwarzer Kristalle isoliert.

C: Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches zur Trockne wurde der Rückstand zweimal mit 10 ml Benzol extrahiert, die organische Phase filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Hexan aufgenommen und über eine 2.5×50 cm Kieselgelsäule chromatographiert. Als erste Fraktion (Hexan, violett) wurden dabei 15–35% des Edukts und als zweite Fraktion (Hexan/Benzol 4/1, grün) 10–20% des Produkts eluiert.

D: Nachdem das Reaktionsgemisch i. Vak. zur Trockne eingeeengt worden war, wurden die in Hexan löslichen Bestandteile über eine 2.5×40 cm Kieselgelsäule chromatographiert. Die erste Fraktion (Hexan, violett) ergab 130 mg (25%) Edukt und die zweite Fraktion (Hexan/Benzol 4/1, grün) ergab nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. 180 mg einer 1 : 1-Mischung von **2c** und **2d**. Eine Anreicherung eines der beiden Cluster konnte durch präparative Zentrifugal-Dünnschichtchromatographie (Elutionsmittel n-Pentan/ CH_2Cl_2 10/1) nicht erreicht werden.

Umsetzung von 2c und 3c mit Triethylsilan

Zu 0.20 mmol der Cluster **2c** bzw. **3c** in 10 ml Toluol wurden 0.08 ml (65 mg, 0.54 mmol) Triethylsilan zugetropft und dann unter CO-Atmosphäre 7 h am Rückfluss gekocht. Die Lösungen wurden filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und die Rückstände aus Petrolether umkristallisiert. Dabei wurden 40 mg (32%) **2b** bzw. 54 mg (38%) **3b** in Form schwarzgrüner Kristalle erhalten.

Verbesserte Synthese von 2c und 3c

1.00 g (2.3 mmol) des Clusters **1c** wurden in 150 ml Hexan gelöst, zu der äquimolaren Menge von $\text{AsMe}_2\text{MCp}(\text{CO})_3$ (M = Mo: 0.83 g; M = W: 0.99 g) gegeben und 14 Tage bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann filtriert, der Rückstand dreimal mit 20 ml Benzol extrahiert und die vereinigten organischen Phasen 24 h auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. ungefähr auf 20 ml Lösungsmittel eingeeengt, auf Kieselgel aufgezogen und über eine 2.5×70 cm Kieselgelsäule chromatographiert.

1. Fraktion (Hexan, violett): 10–15% **1c**.
2. Fraktion (Hexan/Benzol 5/1, grün): für M = Mo: nach dem Umkristallisieren (Hexan) verblieben 740 mg (62%) **2c** in Form schwarzgrüner Kristalle; M = W: nach dem Umkristallisieren (Hexan) verblieben 790 mg (56%) **3c** in Form schwarzgrüner Kristalle.

3. Fraktion (Hexan/Benzol 1/1, braun): in Spuren die Verbindungen $\text{HCCO}_3\text{-(CO)}_8\text{AsMe}_2\text{MCp(CO)}_3$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$).

4. Fraktion (Hexan/Benzol 1/3, schwarzbraun): nur bei $\text{M} = \text{Mo}$: nach dem Umkristallisieren (n-Pentan/ CH_2Cl_2 2/1) wurden 140 mg (8%) **5** in Form schwarzer Plättchen erhalten.

Darstellung von **6c**

500 mg (1.13 mmol) **1c** wurden mit 550 mg (2.91 mmol) NiCp_2 in 80 ml THF 5 Wochen bei Raumtemp. gerührt. Anschliessend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 15 ml Hexan aufgenommen und über eine 2.5×70 cm Kieselgelsäule chromatographiert.

1. Fraktion (Hexan, violett): 80 mg (0.18 mmol) **1c**.

2. Fraktion (Hexan, braun): Nach zweimaligem Umkristallisieren aus n-Pentan wurden 280 mg (66%) **6c** in Form eines analysereinen Pulvers erhalten.

Umsetzung von **1e** mit $[\text{MCp(CO)}_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$)

0.40 g (0.77 mmol) des Clusters **1e** wurden mit der äquimolaren Menge von $[\text{MCp(CO)}_3]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}$: 0.38 g; $\text{M} = \text{W}$: 0.51 g) in 50 ml Benzol 18 h bei 60°C gerührt. Anschliessend wurde die Reaktionslösung i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 5 ml Hexan aufgeschlämmt und über eine 2×50 cm Kieselgelsäule chromatographiert.

1. Fraktion (Hexan, violett): 30–40% **1e**.

2. Fraktion (Hexan/Benzol 5/1, grün): Spuren von **2c** (für $\text{M} = \text{Mo}$) und **3c** (für $\text{M} = \text{W}$).

3. Fraktion (Hexan/Benzol 3/1, rot): Spuren von $[\text{MCp(CO)}_3]_2$.

4. Fraktion (Hexan/Benzol 2/1, olivgrün): nach dem Umkristallisieren aus n-Pentan/Benzol (8/1) wurden (für $\text{M} = \text{Mo}$) 43 mg (9%) **7c**, bzw. (für $\text{M} = \text{W}$) 47 mg (8%) **8c** in kristalliner Form erhalten.

Strukturbestimmung [23]

Aus einer gesättigten Lösung von **4** in Hexan/ CH_2Cl_2 wurde ein schwarzbrauner Kristall der Grösse $0.55 \times 0.44 \times 0.20$ mm erhalten: Raumgruppe $P2_1/n$, $a =$

Tabelle 6

Charakterisierung der neuen Komplexe

Komplex	Farbe (fest)	Schmp. ($^\circ\text{C}$)	Summenformel Molmasse	Analyse (Gef. (ber.)) (%)		
				C	H	Co
2b	schwarz- grün	143	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{MoO}_8\text{Si}$	38.19	3.24	18.08
		Zers.	630.27	(38.11)	(3.20)	(18.70)
3b	schwarz	169	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{O}_8\text{SiW}$	33.27	2.68	16.04
		Zers.	718.18	(33.45)	(2.81)	(16.41)
5	braun- schwarz	105	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{As}_3\text{Co}_3\text{O}_8$	23.69	2.54	23.97
			715.86	(23.49)	(2.53)	(24.70)
6c	braun	85	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Co}_2\text{NiO}_6$	34.38	1.73	27.54
			422.75	(34.09)	(1.43)	(27.88)
7c	schwarz	234	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{CoMo}_2\text{O}_7$	3.59	1.99	9.39
			590.09	(3.64)	(1.88)	(9.99)
8c	schwarz	215	$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{CoO}_7\text{W}_2$	28.44	1.75	7.19
			765.91	(28.23)	(1.45)	(7.69)

Tabelle 7

Atomparameter von $\text{Co}_3\text{WCp}(\text{CO})_{11}$ (4)

Atom	x	y	z	U_{eq}
W	0.3166(0)	0.0788(1)	0.0792(0)	0.0296(2)
Co1	0.2197(1)	0.0540(2)	-0.0989(1)	0.0363(6)
Co2	0.2650(1)	0.3159(2)	-0.0402(1)	0.0346(6)
Co3	0.1437(1)	0.1811(2)	0.0010(1)	0.0346(6)
C1	0.4324(8)	0.125(1)	0.0570(7)	0.040(5)
O1	0.5013(5)	0.155(1)	0.0492(6)	0.059(5)
C2	0.3441(8)	0.262(1)	0.1576(7)	0.044(5)
O2	0.3631(7)	0.368(1)	0.2063(6)	0.069(5)
C3	0.1355(9)	0.073(2)	-0.2104(8)	0.064(7)
O3	0.0832(8)	0.083(2)	-0.2798(7)	0.114(8)
C4	0.2679(9)	-0.124(2)	-0.1118(8)	0.051(6)
O4	0.2955(7)	-0.241(1)	-0.1235(7)	0.075(6)
C5	0.3145(8)	0.176(1)	-0.1171(8)	0.049(6)
O5	0.3709(6)	0.185(1)	-0.1502(6)	0.072(5)
C6	0.3619(8)	0.446(1)	0.0014(8)	0.042(5)
O6	0.4194(6)	0.526(1)	0.0282(7)	0.064(5)
C7	0.1960(9)	0.420(2)	-0.1369(8)	0.056(6)
O7	0.1477(8)	0.482(2)	-0.1973(8)	0.106(7)
C8	0.1876(8)	0.386(1)	0.0300(8)	0.049(6)
O8	0.1792(7)	0.497(1)	0.0684(7)	0.065(5)
C9	0.1198(8)	0.149(1)	0.1026(8)	0.047(6)
O9	0.1035(7)	0.139(1)	0.1685(6)	0.066(5)
C10	0.0330(8)	0.245(1)	-0.0730(8)	0.048(6)
O10	-0.0335(6)	0.287(1)	-0.1182(6)	0.077(6)
C11	0.1311(8)	-0.030(1)	-0.0426(7)	0.047(6)
O11	0.0958(6)	-0.144(1)	-0.0391(6)	0.061(5)
C21	0.4129(4)	-0.0438(9)	0.2026(5)	0.051(3)
C22	0.3999(4)	-0.1437(9)	0.1278(5)	0.049(3)
C23	0.3070(4)	-0.1904(9)	0.0972(5)	0.049(3)
C24	0.2626(4)	-0.1193(9)	0.1530(5)	0.045(3)
C25	0.3281(4)	-0.0288(9)	0.2181(5)	0.049(3)
H1	0.4763(4)	0.0110(9)	0.2408(5)	0.0600(0)
H2	0.4515(4)	-0.1781(9)	0.0993(5)	0.0600(0)
H3	0.2755(4)	-0.2665(9)	0.0413(5)	0.0600(0)
H4	0.1915(4)	-0.1320(9)	0.1470(5)	0.0600(0)
H5	0.3156(4)	0.0395(9)	0.2703(5)	0.0600(0)

1549.7(4), $b = 869.9(4)$, $c = 1570.2(3)$ pm, $\beta = 109.10(2)^\circ$, $Z = 4$, $V = 2.000$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.44$, $d_{\text{gef.}} = 2.43$ g cm⁻³, $\mu = 53.4$ cm⁻¹. Im 2θ -Bereich $2\text{--}42^\circ$ wurden 3155 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$ erhalten, einer empirischen Absorptionskorrektur [24] unterworfen und zur Strukturlösung mit Patterson- und Fouriermethoden verwendet. Bei anisotoper Verfeinerung mit 247 Variablen ergab sich ein R -Wert (Einheitswichtung) von 0.033 mit Restelektronendichte-Maxima von $+1.0$ und -1.1×10^6 e pm⁻³. Die verwendeten Rechenprogramme waren von G.M. Sheldrick [25,26] und E. Keller [27]. Tab. 7 gibt die Atomparameter.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. K. Steinbach, Marburg, für

das FD-Massenspektrum, Herrn Dr. H. Bantel für die EI-Massenspektren, Frau F. Sahin für die Unterstützung bei den präparativen Arbeiten und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg für Rechenzeit.

Literatur

- 1 F.G.A. Stone, *Pure Appl. Chem.*, 58 (1986) 529.
- 2 F.G.A. Stone, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 23 (1984) 89.
- 3 H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.*, 22 (1983) 169.
- 4 H. Vahrenkamp, *Comm. Inorg. Chem.*, 4 (1985) 253.
- 5 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2385.
- 6 R. Blumhofer, K. Fischer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 194.
- 7 H. Beurich, R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2409.
- 8 S. Jensen, B.H. Robinson und J. Simpson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1983) 1081.
- 9 R.S. Dickson und G.R. Talby, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 229.
- 10 G. Schmid, K. Bartl und R. Boese, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 1277. Die in dieser Arbeit angegebenen spektroskopischen Daten für **4** stimmen mit unseren nicht überein.
- 11 D. Seyferth und C.L. Nivert, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 5209.
- 12 D. Seyferth, C.N. Rudie und M.O. Nestle, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) 227.
- 13 K. Hinkelman, J. Heinze, H.-T. Schacht, J.S. Field und H. Vahrenkamp, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 5078.
- 14 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 2542.
- 15 M. Müller, H.-T. Schacht, J. Ensling, P. Gülich und H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 4032.
- 16 D. Seyferth, C.N. Rudie, J.S. Merola und D.H. Berry, *J. Organomet. Chem.*, 187 (1980) 91.
- 17 D. Seyferth und C.N. Rudie, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 365.
- 18 H. Beurich, Dissertation, Universität Freiburg 1980.
- 19 P.W. Sutton und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 261.
- 20 H.-T. Schacht und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 21 F. Richter und H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 1 (1982) 756.
- 22 R. Mueller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 357.
- 23 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54030, der Autoren und des Zeitschriftentitales angefordert werden.
- 24 N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst.*, A 39 (1983) 158.
- 25 G.M. Sheldrick, Programm SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- 26 G.M. Sheldrick, Programm SHELX-84, Program for Crystal Structure Determination, Göttingen 1984.
- 27 CADFOR, CADSEX, LISA, SCHAKAL, E. Keller, Freiburg (1976–1988).