

Journal of Organometallic Chemistry, 400 (1990) 107–120
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21152

Isoelektronische Beziehungen in der Chemie von Mehrkernkomplexen *

Heinrich Vahrenkamp

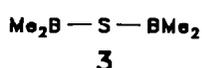
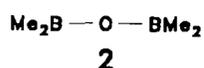
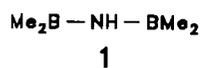
*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg, Albertstr. 21,
 W-7800 Freiburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 1. Juni 1990)

Wer im Institut von E. Wiberg an der Universität München seine wissenschaftliche Laufbahn begonnen hat, wird wohl sein ganzes Leben lang die Chemie im Sinne von isoelektronischen Beziehungen betrachten. Ich durfte dies schon in meiner Doktorarbeit bei H. Nöth tun. Daß die Zahl der Möglichkeiten für isoelektronische Beziehungen schier unbegrenzt ist, machte mir ebenfalls E. Wiberg in meinem Promotionsexamen schmerzlich klar. Während meines überaus glücklichen Postdoktoranden-Jahrs bei L.F. Dahl fand ich dann allerdings keine Hilfe in dieser Denkweise. Denn die synthetische Chemie der Mehrkernkomplexe war zu jener Zeit alles andere als vorhersagbar. Ich hätte damals nicht gedacht, daß dieser Zustand mehr als zwanzig Jahre lang mein Bestreben nähren würde, der Mehrkernkomplexchemie eine Systematik abzugewinnen. In dem vorliegenden Bericht möchte ich zeigen, daß isoelektronische Betrachtungen dabei immer wieder eine Rolle gespielt haben.

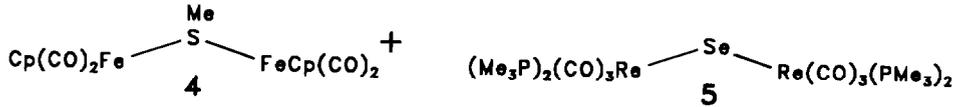
I. Die Ausgangspunkte in der Hauptgruppenchemie

Eine der bekanntesten isoelektronischen Beziehungen ist die zwischen B–N- und C–C-Verbindungen. Sie führte mich während meiner Doktorarbeit zu der Frage nach der Delokalisation in **1** und **2**, die beide isoelektronisch zum Allen $R_2C=C=CR_2$ sind, was speziell für **2** eine lineare B–O–B-Anordnung erhoffen ließ. Die NMR-Untersuchungen wiesen aber für **1** und **2** auf eine gewinkelte Struktur in Lösung hin [1,2]; und für das bei Raumtemperatur flüssige **2** konnten wir erst in jüngster Zeit durch Tieftemperaturkristallographie eine ungewöhnliche dimere Struktur im festen Zustand ermitteln [3].



* Meinem akademischen Lehrer H. Nöth und meinem großzügigen Mentor E.O. Fischer in Dankbarkeit gewidmet.

Während meiner äußerst stimulierenden Postdoktorandenzeit in Madison lernte ich die Vielseitigkeit des Schwefels und die Freude an der Übergangsmetallchemie kennen. Ausgehend von den Arbeiten an **1** und **2** führte das zur Synthese und spektroskopischen Untersuchung von **3** [4]. Die Verbindung **3** markiert unsere Wende zur Mehrkernkomplexchemie. Diese Wende bestand in dem, was man heute eine Isolobalbeziehung nennt. Konkret stellte sich die Frage, ob man anstelle zweier BR_2 -Einheiten nicht auch zwei $Cp(CO)_3Mo$ - oder $(CO)_5Mn$ -Einheiten an ein Schwefelatom anbinden könnte. Die Beantwortung dieser Frage und ihrer Variationen hat uns mehr als 10 Jahre beschäftigt.



Der Versuch, durch Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{S}$ mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{MoCl}$ zu $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}]_2\text{S}$ zu kommen, machte sofort auf abenteuerliche Weise klar, daß molekulare Bis(Organoübergangsmetall)sulfide nichts Selbstverständliches sind: es bildete sich die Ionenverbindung $[\text{Cp}_3\text{Mo}_3\text{S}_4]^+ [\text{Me}_3\text{SnCl}_2]^-$ [5]. Es bedurfte dann mancher Anstrengung, um die Verbindungen **4** und **5** zu erhalten, die dem gewünschten Ziel am nächsten kommen [6,7]. Und es kann im Nachhinein gesagt werden, daß die Variationen dieser Aufgabenstellung viel weiter geführt haben als sie selbst.

II. Pseudosymmetrische Zweikernkomplexe

Beim Umgang mit den Metall-Chalkogen-Komplexen hatten wir gelernt, daß geläufige Synthesemethoden der Hauptgruppenchemie bequem auch zum Aufbau Hauptgruppenelement-verknüpfter Mehrkernkomplexe einsetzbar sind. Deren wichtigste waren die Me_3SnCl -Eliminierung zwischen einer Organometall-Halogen-Komponente und einer Element-SnMe₃-Komponente sowie die NaCl-Eliminierung zwischen einem Natrium-Carbonylmetallat und einer Element-Halogen-Komponente. Die an den Schwefelverbindungen erprobte Aufbausequenz

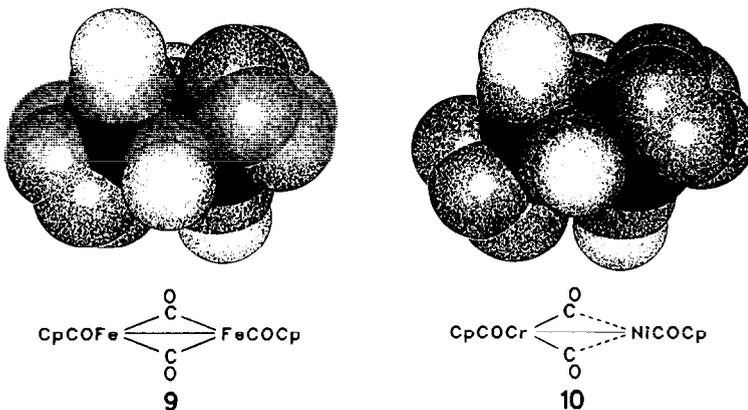
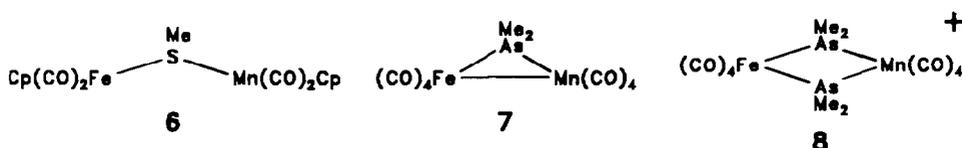


Fig. 1. Van der Waals-Darstellungen der Molekülstrukturen von **9** und **10**.

$M \rightarrow M-E \rightarrow M-E-M'$ wurde dann durch isoelektronischen Ersatz auf andere Einheiten M ($CpV(CO)_3$, $Cr(CO)_5$, $CpMn(CO)_2$, $Fe(CO)_4$, $CpCoCO$, $Ni(CO)_3$), E (S , Se , Te , SR , SeR , PR_2 , AsR_2) und M' ($V(CO)_6$, $CpCr(CO)_3$, $Mn(CO)_5$, $CpFe(CO)_2$, $Co(CO)_4$) übertragen. Besonders mit SR und AsR_2 als verbrückenden Gruppen führten viele Umsetzungen zum Ziel.

Die Tatsache, daß die Gruppen SR , PR_2 und ihre Homologen ungeradzahlig sind, verlangt für die mit ihnen verbrückten Zweikernkomplexe, daß eine der Organometallgruppen ebenfalls ungeradzahlig und die andere geradzahlig ist. Das führte zum Konzept der pseudosymmetrischen Zweikernkomplexe, die benachbarte Übergangsmetalle in gleicher Ligandenumgebung (z.B. $Cr(CO)_5$ und $Mn(CO)_5$) enthalten. Ein Beispiel ist **6** [6]. Das Konzept ist auch auf die Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen anwendbar, die sich oft durch CO -Eliminierung aus ihren Vorläufern ohne Metall-Metall-Bindung gewinnen lassen. So führt die UV-Bestrahlung von $(CO)_4Fe-AsMe_2-Mn(CO)_5$ zu **7** [8].

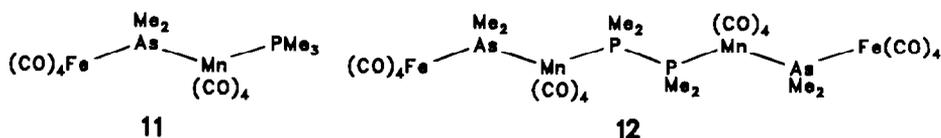


Die Strukturanalysen haben die Pseudosymmetrie bestätigt. Wegen ihres geringen Elektronendichteunterschieds sind die im Periodensystem benachbarten Metalle nicht zu unterscheiden, und die praktisch gleichen Bindungslängen zwischen dem Brückenelement und den beiden Metallen lassen eine strukturelle Unterscheidung zwischen der normalen $E-M$ -Bindung (z.B. $As-Fe$ in **7**) und der $E-M$ -Donorbindung (z.B. $As-Mn$ in **7**) nicht zu. Als weiteres Beispiel eines pseudosymmetrischen Zweikernkomplexes sei das Kation **8** aufgeführt, das aus einer unübersichtlichen Reaktion resultiert [9] und wieder Eisen und Mangan enthält.

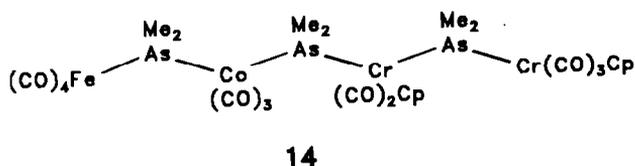
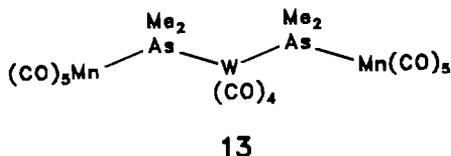
Einen anderen Weg zu nahezu symmetrischen Zweikernkomplexen demonstriert der $Cr-Ni$ -Komplex **10**. Gerade so, wie sich aus der $GaAs$ -Struktur über die ZnS -Struktur die $CuCl$ -Struktur ergibt, so führt isoelektronischer Ersatz über zwei Schritte von **9** zu **10**. Und obwohl **10** aus den Organometall-Fragmenten $CpCr(CO)_3$ und $CpNiCO$ resultiert (s.u.), ist seine Struktur der von **9** sehr ähnlich [10]. Dies gilt besonders bei Betrachtung der Kalottenmodelle, vgl. Fig. 1. Die in diesen Beispielen angedeutete geometrische Anpassungsfähigkeit der verschiedenen Metalle korrespondiert mit ihrer unten anhand der ESR-Spektren diskutierten elektronischen Ähnlichkeit.

III. Alternierende Ketten und Käfige

Die einfach verbrückten Zweikernkomplexe des Typs $M-E-M'$ stellen die Anfangsglieder von Kettenkomplexen dar, die alternierend aus M - und E -Bausteinen aufgebaut sind. Die Aneinanderfügung solcher Kettenglieder wurde möglich durch die Beobachtung, daß in den Metall-Metall-verknüpften Zweikernkomplexen wie **7** sich durch Addition von Donoreinheiten die Metall-Metall-Bindung öffnen läßt. Aus **7** und PMe_3 entsteht so **11** mit $Fe-As-Mn-P$ -Kette [11]. **11** läßt sich gewissermaßen zu **12** verdoppeln, wenn man statt PMe_3 für die Umsetzung mit $7 P_2Me_4$ einsetzt [9].



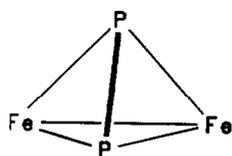
Auch die oben genannten Methoden zur M-E-Verknüpfung ließen sich zur Gewinnung der Ketten-Komplexe nutzen. So bildete sich der Dreikernkomplex **13** aus $(\text{CO})_4\text{W}(\text{AsMe}_2\text{Cl})_2$ und $\text{NaMn}(\text{CO})_5$ [12]. Der Vierkernkomplex **14** geht auf die zweifache Addition der Lewis-Base $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}-\text{AsMe}_2$ an den Zweikernkomplex $\text{FeCo}(\text{CO})_7(\mu-\text{AsMe}_2)$ zurück [13].



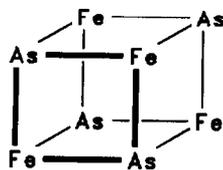
In den Kettenkomplexen **11–14** lassen sich durch isolobalen Ersatz die Endglieder in CH_3 -Einheiten und die Zwischenglieder in CH_2 -Einheiten “überführen” [14]. Damit lassen sich alle vier Komplexe als Analoga der Alkan-Kohlenwasserstoffe sehen. Dies brachte uns für den Komplex **14** (dort **89** genannt) im letzten Satz von R. Hoffmanns Nobel-Vortrag die Bemerkung ein “Now it is simple — the inorganic chain **89** is really n-heptane!” [14].

Ebenso wie sich die Bausteine der Komplexe **11–14** als Analoga der Bausteine von Alkan-Kohlenwasserstoffen sehen lassen, so lassen sich ähnliche, um ein oder zwei Elektronen ärmere Bausteine als Analoga der CH - und CH_2 -Einheiten organischer Käfigmoleküle auffassen. Wir konnten diese Beziehung für Fe-P- und Fe-As-Käfige verwirklichen. Gemäß den Skelettelektronen-Abzählregeln ist eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit analog zu einer BH-Einheit. Umgekehrt ist eine PR- oder AsR-Einheit analog zu einer NH-Einheit. BH und NH zusammen entsprechen wiederum zwei CH-Bausteinen. Es besteht deshalb die isoelektronische Beziehung $[\text{RPF}(\text{CO})_3]_n \cong [\text{CH}]_{2n}$.

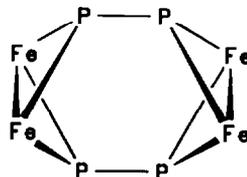
Die einfachste Realisierung dieser Beziehung besteht zwischen dem Komplex **15** und dem Tetraeder. Wir erhielten **15** durch Oxidation von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{PH}^t\text{Bu})_2$ [15]. Für die Stabilisierung von **15** scheinen die sperrigen t-Butylgruppen maßgeblich zu sein. Denn aus der analogen Oxidationsreaktion an $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu-\text{PHMe})_2$ resultierte **17** [16], dessen Gerüst dem des Oktabisvalens entspricht, das sich als ein



15



16



17

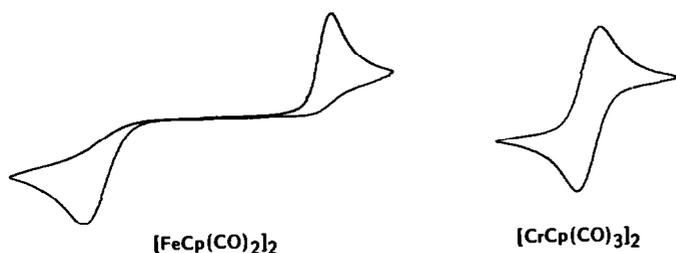


Fig. 2. Zyklische Voltammogramme (in Benzonitril, Pt-Elektroden).

Dimeres des Tetrahedrans auffassen läßt. Am einfachsten war die Synthese des Cuban-analogen **16**, das durch spontane H_2 - und CO -Abspaltung aus $(\text{CO})_4\text{Fe} \cdot \text{AsH}_2\text{Me}$ entsteht [17]. Während die Synthese der $[\text{CH}]_{2n}$ -Kohlenwasserstoffe recht aufwendig ist, verlangt diejenige ihrer Analoga **15–17** kaum Ausdauer, sondern bestenfalls präparatives Geschick.

IV. Präparative Chemie mit Organometall-Fragmenten

Während für die bisher besprochenen Verbindungen die isoelektronische Beziehung zwischen Organometall-Baugruppen und den entsprechenden CH_n -Fragmenten nur formaler Natur war, soll im folgenden die praktische Nutzung solcher Baugruppen gezeigt werden. Wir wurden auf die Existenz von Organometall-Fragmenten in Lösung durch unsere elektrochemischen Untersuchungen aufmerksam. Figur 2 zeigt die entscheidenden Messungen an zweikernigen Cyclopentadienylmetallcarbonylen. Während das zyklische Voltammogramm von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ den normalen Verlauf hat (zwei deutlich getrennte Peaks, d.h. chemische Reversibilität, da die zu reduzierende Spezies (der Zweikernkomplex) und die zu oxidierende Spezies (das einkernige Anion $\text{FeCp}(\text{CO})_2^-$) chemisch verschieden sind), zeigt das zyklische Voltammogramm von $[\text{CrCp}(\text{CO})_3]_2$ alle Anzeichen elektrochemischer Reversibilität und ein Redoxpotential, das für die Oxidation des Anions $\text{FeCp}(\text{CO})_2^-$ entspricht. Das kann nur so gedeutet werden, daß das elektrochemische Experiment nur den einkernigen Komplex $\text{CrCp}(\text{CO})_3$ (neutral oder anionisch) erfaßt. Wir konnten dann plausibel machen, daß dieser in Lösung zu ca. 1% neben seinem Dimeren im Gleichgewicht vorliegt [18].

Das Radikal $\text{CrCp}(\text{CO})_3$ blieb das einzige, das wir direkt nachweisen konnten. Die durch seine Existenz genährte Annahme, daß alle anderen Metallcarbonyl-Zweikernkomplexe auch leicht ihre einkernigen Fragmente liefern, war aber sehr leicht zu untermauern. Wir taten dies durch die in Schema 1 wiedergegebene Komproportionierungsreaktion [19]. Das durch die Reaktion beschriebene Gleichgewicht stellt sich in Lösung bei Raumtemperatur von beiden Seiten her schnell ein und liegt in den meisten Fällen weit auf der rechten Seite. Von den 21 möglichen heterodinuklearen Komplexen wurden 19, von denen 9 bisher nicht bekannt waren, in reiner Form isoliert. Einer davon ist das oben beschriebene **10**.

Alle in Schema 1 erfaßten Organometall-Fragmente sind natürlich zueinander isoelektronisch. Die generelle Ähnlichkeit der Carbonylkomplexe aller Metalle zeigt sich dann hier darin, daß sie auch alle nach dem gleichen Muster reagieren.

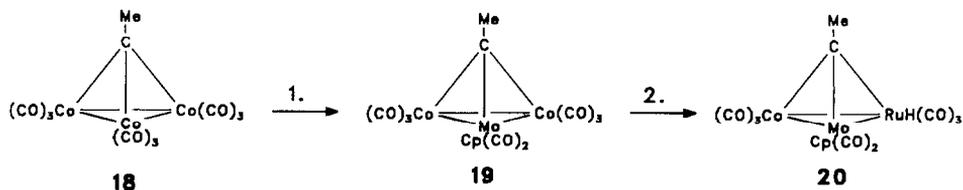
$M' \backslash M$	$Cp(CO)_3Cr$	$Cp(CO)_3Mo$	$Cp(CO)_3W$	$(CO)_3Mn$	$Cp(CO)_2Fe$	$(CO)_4Co$	$Cp(CO)Ni$
$Cp(CO)Ni$	Cr - Ni	Mo - Ni	W - Ni	Mn - Ni	Fe - Ni	Co - Ni	Ni - Ni
$(CO)_4Co$	Cr - Co	Mo - Co	W - Co	Mn - Co	Fe - Co	Co - Co	
$Cp(CO)_2Fe$	Cr - Fe	Mo - Fe	W - Fe	Mn - Fe	Fe - Fe		
$(CO)_3Mn$	Cr - Mn	Mo - Mn	W - Mn	Mn - Mn			
$Cp(CO)_3W$	Cr - W	Mo - W	W - W				
$Cp(CO)_3Mo$	Cr - Mo	Mo - Mo					
$Cp(CO)_3Cr$	Cr - Cr						

$M - M + M' - M' \rightleftharpoons 2 M - M'$

Schema 1. Komproportionierung von Zweikernkomplexen.

Es dauerte mehrere Jahre, bis wir begriffen, daß auch die um zwei Elektronen ärmeren Organometall-Fragmente als chemische Reagenzien handhabbar sind, z.B. also statt des $Co(CO)_4$ -Bausteins in Schema 1 der $Co(CO)_3$ -Baustein oder statt des $MoCp(CO)_3$ -Bausteins der $MoCp(CO)_2$ -Baustein. Letztere Fragmente, die isoelektronisch zur CH-Einheit sind, wurden für uns zu den täglich gehandhabten Bausteinen für metallorganische Tetrahedrangerüste. Das Ganze begann mit der zufälligen Beobachtung, daß aus dem Cluster **18** bei unvorsichtiger Umsetzung mit der Lewis-Base $Cp(CO)_3Mo-AsMe_2$ der Cluster **19** entsteht, bei dem eine Co-Einheit durch eine Mo-Einheit ersetzt ist [20]. Diese Reaktion, die erste unserer Metall-austauschreaktionen, ließ sich leichter ausbeuten als mechanistisch verstehen. Doch auch letzteres gelang schließlich, und im Verlauf der Jahre fanden wir immer einfachere Metallaustauschreagenzien, z.B. diejenigen von Schema 2. Wenn auch die 15-Elektronen-Bausteine, z.B. $Co(CO)_3$, $MoCp(CO)_2$ und $HRu(CO)_3$ in Schema 2, wahrscheinlich nicht als solche reagieren, so haben die vielen Variationen des Metallaustauschs doch gezeigt, daß die gezielte Handhabung dieser Fragmente als Molekülbausteine möglich ist.

Die Chemie des Metallaustauschs ist zusammenfassend beschrieben [21]. Sie hat nicht nur die ersten und bisher einzigen chiralen Cluster, z.B. **20**, zugänglich gemacht [22], sondern auch den Weg geebnet für viele Messungen und chemische Umsetzungen an heterometallischen Clusterverbindungen, die heute noch andauern und von denen einige im folgenden beschrieben sind.



Schema 2. Metallaustausch: 1. $+ MoCp(CO)_3^- / - Co(CO)_4^-$; 2. $+ Ru(CO)_4^{2-}, + H^+ / - Co(CO)_4^-$.

V. ESR-Spektroskopie von EM_3 -Clustern oder "Alle Metalle sind gleich"

Als Postdoktorand bei L.F. Dahl in Wisconsin lernte ich nicht nur die Freude an der Übergangsmetallchemie kennen, sondern auch an Versuchen, Bindungsfragen mit einfachen Mitteln nachzuspüren. Ich erlebte die klassische ESR-Untersuchung von $Co_3(CO)_9(\mu_3-S)$ [23] mit, und ich kam über die ESR-Untersuchungen von B.H. Robinson und B.M. Peake in Neuseeland am Anion von $Co_3(CO)_9(\mu_3-CMe)$ zu einer fruchtbaren Kooperation mit den beiden [24]. Einer unserer Beiträge zur ESR-Spektroskopie von Clustern geht direkt auf die Strouse/Dahl-Publikation [23] zurück und wurde möglich durch unsere Clusteraufbau- und Metallaustauschreaktionen. Diesmal besteht die isoelektronische Beziehung in der Verwandtschaft des paramagnetischen Clusters **21** mit den Anionen von **22** und **23**.

Figur 3 gibt die ESR-Spektren der drei Komplexe, die jeweils ein ungepaartes Elektron enthalten, wieder [25]. Wie erwartet zeigt der symmetrische Cluster **21** ein 22-Linien-Muster durch Kopplung des Elektronenspins mit den Kernspins der drei Cobaltatome (dreimal $7/2$) und beweist damit die Komposition des HOMO aus Metall- d -Orbitalen. Bei **22** und **23** steuern die Eisen- und Nickelatome keinen Kernspin zur Signalaufspaltung bei, so daß das 15-Linien-ESR-Muster von **22** und das 8-Linien-ESR-Muster von **23** zunächst nur die Spin-Spin-Wechselwirkung mit dem Cobaltatom anzeigen. Wichtig ist jedoch, daß in allen drei Fällen das Ausmaß der Signalaufspaltung (HFS-Konstanten ca. 30 Gauss) praktisch gleich ist, mithin der Anteil eines Cobaltatoms am HOMO sich entlang der Serie kaum ändert. Daraus darf geschlossen werden, daß der Anteil der "unsichtbaren" Atome Eisen und Nickel genauso groß ist wie der des Cobalts, also in allen drei Fällen für das ungepaarte Elektron eine praktisch gleichmäßige zyklische Delokalisation vorliegt. Diese Feststellung wird durch eine EHMO-Studie für $FeCo_2(CO)_9(\mu_3-S)$ im Detail modifiziert, grob gesehen aber bestätigt [26].

Diese ESR-Messungen lenken so den Blick auf die große elektronische Verwandtschaft benachbarter Übergangsmetalle in Metall-Carbonyl-Komplexen,

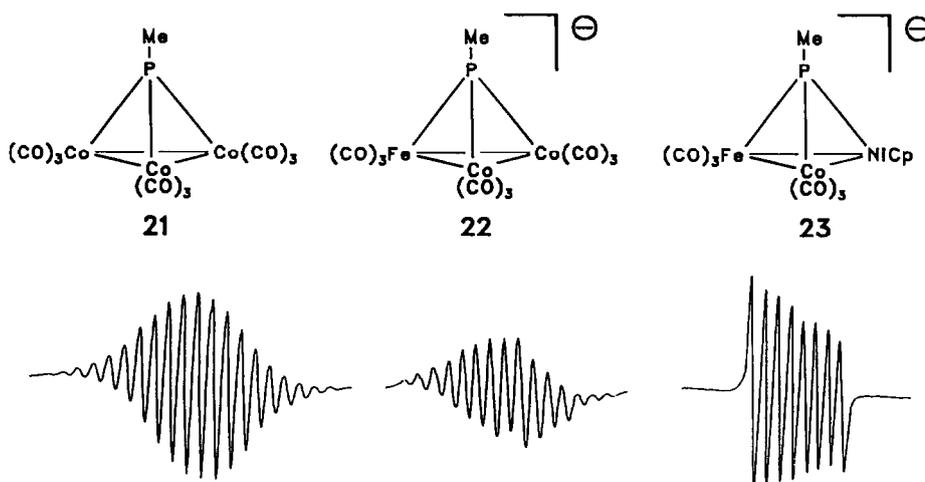


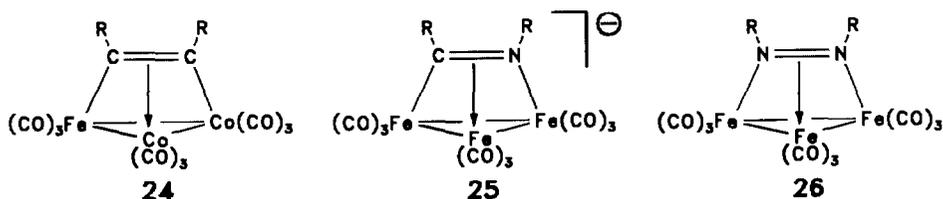
Fig. 3. ESR-Spektren von drei isoelektronischen Clustern.

die über die isoelektronische Beziehung hinausgeht. Wir haben diese Verwandtschaft in vielen elektrochemischen und strukturellen, wenn auch weniger in Reaktivitäts-Untersuchungen, wiedergefunden. Sie geben der provokativen Feststellung in der Überschrift dieses Kapitels eine gewisse Berechtigung.

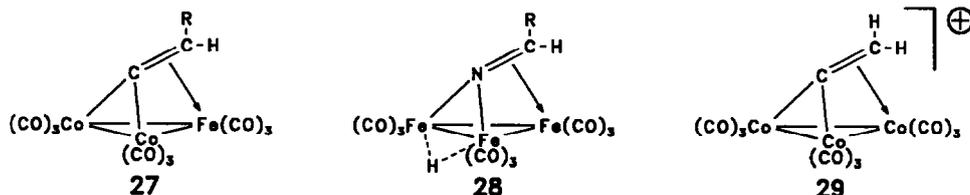
VI. Isoelektronische Cluster-Liganden

Bei der Beschäftigung mit den Heterometall-Clustern hatten wir uns zunächst auf solche mit einfachen μ_3 -Liganden (S, CR, PR) konzentriert. Es zeigte sich dann, daß die verwendeten Synthesemethoden (Clusteraufbau, Metallaustausch) auch auf Komplexe mit ausgedehnteren organischen Liganden anwendbar sind. Am besten funktionierte dies für μ_3 -verbrückende Alkine. Deren Untersuchung lieferte sehr bald Clusterverbindungen, deren Entstehung nicht auf Veränderungen des Metallatomgerüsts, sondern nur auf Umwandlungen in der Ligandensphäre zurückgeht. Das wiederum eröffnete so viele neue Möglichkeiten chemischer Umsetzungen, daß wir heute das Gebiet der Cluster-Synthese fast völlig verlassen haben und nur noch mit Liganden-Reaktionen auf Clustern beschäftigt sind.

Daß auch hierbei die isoelektronische Betrachtungsweise eine gute Richtschnur sein kann, sollen die folgenden Beispiele belegen. Ausgangspunkt der Entwicklung waren die gut erschlossenen μ_3 -Alkin- M_3 -Cluster, deren Synthese in brauchbaren Mengen wir für die $FeCo_2$ - und $RuCo_2$ -Vertreter, z.B. **24**, erschlossen [27]. Sie sind isoelektronisch zu den entsprechenden $RC=NR$ -verbrückten Clustern, z.B. **25**, die im Metallgerüst ein Elektron weniger besitzen. Diese Verbindungsklasse, für die H.D. Kaesz Pionierarbeit leistete [28], ist bezüglich ihrer chemischen Verwandtschaft zu **24** und **26** (s. u.) bisher noch wenig untersucht. Das dritte Glied der Serie ist der $RN=NR$ -verbrückte Clustertyp **26**, der von H. Kisch [29] zuerst bearbeitet und von uns [30] für die einfachen Azoalkane zugänglich gemacht wurde.



Die Molekülstrukturen der Komplextypen **24**, **25** und **26** belegen ihre Verwandtschaft. Die Metall-Metall-Abstände und die Disposition der Liganden sind fast deckungsgleich. Im μ_3 - η^2 -Liganden beträgt der C-C-Abstand für **24** 137 pm, der C-N-Abstand für **25** 134 pm und der N-N-Abstand für **26** 139 pm. Der elektronische Ausgleich im Cluster sorgt also dafür, daß die Unterscheidung zwischen der Dreifachbindung im Alkin und der Doppelbindung im Azoalkan verschwindet. Die chemische Verwandtschaft innerhalb dieser Komplexreihe kommt für **24** und **25** in einer einfachen Umlagerung zum Ausdruck. Ist der Substituent an einem der Alkin-C-Atome in **24** oder am N-Atom in **25** ein H-Atom, dann tritt schon bei geringfügiger thermischer Belastung (50–60°) dessen Wanderung ein. Es bilden sich die Cluster **27** [28] und **28** [27], in denen der C₂- bzw. CN-Ligand charakteristisch gegenüber dem Metalldreieck aufgerichtet ist. Für **26** ließ sich diese Umlagerung bis jetzt nicht erproben, da die entsprechenden HN-NR-Liganden nicht zugänglich sind.

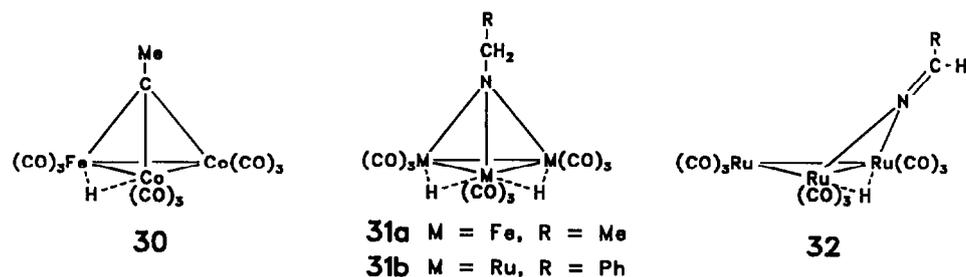


Die Strukturverwandtschaft von **27** und **28** ist wieder frappant. Trotz unterschiedlicher Anbindung des Mehrfachbindungsliganden im Vergleich zu **24** und **25** treten kaum Änderungen im C–C- bzw. C–N-Abstand ein. Die elektronische Situation in **27** und **28** wird durch Vergleich mit ihrem isoelektronischen Analogon **29** erleuchtet. Als **29** von D. Seyferth dargestellt wurde, wurde es als Carbokation ohne Koordination der CH₂-Gruppe an ein Metallatom klassifiziert [31]. Erst spätere Studien wiesen es in Analogie zu **27** als Vinylidenkomplex aus, der seine Stabilität der Verlagerung der positiven Ladung von der CH₂-Einheit in das Metallatomgerüst verdankt [32].

VII. Ligand-Reaktionen unter Beteiligung des Clusters

Die Auffindung der Alkin–Vinyliden-Umlagerung (ursprünglich am RuCo₂-System [33]) war, wie üblich, eine Zufallsentdeckung. Durch sie stimuliert begannen wir, nach weiteren Umwandlungen von C=C- und C=N-Liganden zu suchen, die auf Wasserstoff-Übertragungen beruhen. Auch hierbei ergaben sich isoelektronische Beziehungen zwischen unseren und auch zu schon bekannten Systemen.

Bei alleiniger Betrachtung des Liganden und nicht seines Bindungszustands im Cluster ist die C–C-Einheit in **24** ein Dreifach- und in **27** ein Doppelbindungssystem. Der nächste Schritt zum C–C-Einfachbindungssystem in **30** setzt die Addition von H₂ voraus. Der Cluster **30** war schon bekannt [34]. Wir fanden, daß er nicht aus **27** und H₂ zu erhalten ist, sondern umgekehrt beim Erwärmen spontan unter H₂-Entwicklung in **27** (R = H) übergeht. Die Modifikation des Metallatomgerüsts mit unseren Methoden ergab aber für die RuCoMo- und RuCoW-Cluster, daß der Vinyliden-Baustein mit H₂ in den μ₃-Alkylidin-Baustein überführbar ist, eine Reaktion, die beim Erhitzen ebenfalls entgegengesetzt verläuft [35].

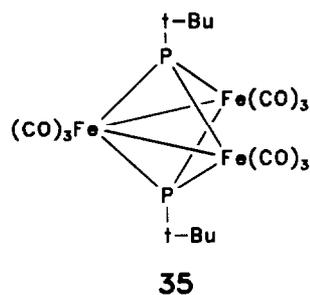
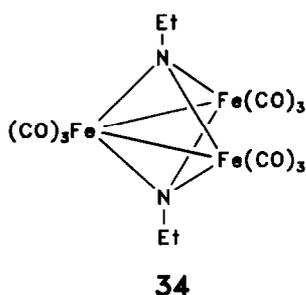
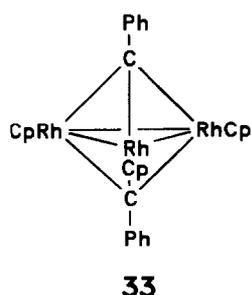


Vollkommen analog zur Beziehung zwischen **27** und **30** ist diejenige zwischen **28** (als protonierter Neutralkomplex) und **31a**. Hydrierung zu und Dehydrierung von **31a** sind beide bei nicht zu drastischen Bedingungen möglich [28]. In Ergänzung dazu fanden wir noch die gegenseitige Umwandlung zwischen **32** und **31b**, wiederum durch thermische Hydrierung bzw. Dehydrierung [36]. Zur Erweiterung der iso-

elektronischen Beziehung für diesen Fall auf das N–N-System wären zu **31** und **32** analoge Komplexe denkbar, die sich von Alkylhydrazinen ableiten. Diese sind aber noch unbekannt.

Bei den zuletzt beschriebenen Reaktionen unter Wasserstoffübertragung sind vermutlich immer die Metalle über Metall–Hydrid-Spezies beteiligt [37]. Ihre Beteiligung ist noch deutlicher bei den Ligand-Spaltungsreaktionen, die inzwischen für viele Cluster mit Alkinliganden beschrieben sind. Ein sehr gut untersuchtes Beispiel ist die thermische Zerlegung des Diphenylacetylen-Liganden auf dem Cluster $\text{Cp}_3\text{Rh}_3(\text{CO})(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-Ph}_2\text{C}_2)$ unter Bildung der beiden Phenylcarbin-Liganden des Clusters **33** [38]. Daß eine solche Reaktion auch umgekehrt unter Bildung eines Alkinliganden verlaufen kann, wurde von R. Mathieu gezeigt [39].

Unser Beitrag zu diesem Gebiet ist die praktisch quantitative Umwandlung von **26** in **34** unter Spaltung des Azoalkans. **34** ist nicht strikt isoelektronisch zu **33**, im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen der beiden Umlagerungen. Denn die Reaktion **26** → **34** läuft unter Erhalt der Gesamt-Zusammensetzung ab, was nach der 18-Eletronen-Regel den beobachteten Verlust einer Metall–Metall-Bindung verlangt.

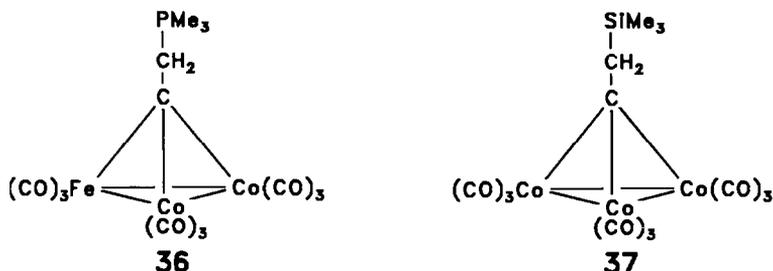


Die Spaltung von Azoarenen unter dem Einfluß von Fe_3 - oder Ru_3 -Clustern, allerdings ohne intermediäre Bildung des Azoaren-verbrückten Komplexes, war schon von M.I. Bruce beobachtet worden [40]. Wir fanden inzwischen, daß auch hierfür die Rückreaktion möglich ist: die oxidative Zerstörung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NPh})_2$ mit Trimethylaminoxid liefert neben Zersetzungsprodukten Azobenzol und Eisencarbonyl [41]. Eine nochmal andere Variante dieser Metall-assistierten Spaltungsreaktion fand W.L. Gladfelter in der Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu_3\text{-NAr})$ mit Azoarenen zu $\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-NAr})_2$ und ArNCO [42]. Wie labil die RE=ER-Doppelbindung durch Anbindung auf dem Dreikerncluster wird, fanden wir schließlich bei unseren Versuchen bestätigt, durch Clusterexpansion aus **15** zu $\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-}^t\text{BuP=P}^t\text{Bu})$ zu kommen. Erhalten wurde hierbei nur das Spaltungsprodukt **35**.

Die Spaltung und Rekombination von Mehrfachbindungssystemen sind eindringliche Beispiele für die Cluster-Oberflächen-Analogie und daher für C–C-, C–N- und C–O-Systeme auch von allgemeiner Bedeutung. Es sei deshalb erwähnt, daß vorläufige Ergebnisse von Mathieu [43] darauf hinweisen, daß auf dem Fe_3 -Cluster auch die zwischen den Fällen **24/33** und **26/34** liegende Kombination eines MeC-Bausteins mit einem N-Atom zum MeCN-Liganden möglich ist.

VIII. Cluster-Reaktionen weiter außen: Zurück zur Hauptgruppenelement-Chemie

Die isoelektronische Beziehung zwischen den Komplexen **27** ($R = H$) und **29** erlaubt es, separat nach Modifikationen im Metallatomgerüst oder nach Umwandlungen an der äußeren CH_2 -Gruppe zu schauen. Denn diese verhält sich für **29** so, als wenn sie tatsächlich gemäß der ursprünglichen Formulierung [31] ein Carbokation wie in $Co_3(CO)_9(\mu_3-C-CH_2^+)$ wäre, d.h. sie addiert alle Arten von Nucleophilen [44]. Dadurch angeregt setzten wir auch **27** ($R = H$) mit Nucleophilen um. Es zeigte sich, daß bei tiefer Temperatur alle typisch weichen Basen mit nucleophilen C-, P- und S-Atomen addiert werden. Ein Produkt ist **36** [45], das in schöner Weise die Beziehung zu **37** [46] herstellt, welches sich von **29** ableiten läßt.



Die Kombination von **27** mit PMe_3 ist eine Lewis-Säure-Base-Reaktion zwischen zwei Hauptgruppenelementen. Der Metall-Teil von **27** nimmt an der Reaktion nicht mehr teil. Er dient vor der Reaktion dazu, das elektrophile CH_2 -Zentrum zu stabilisieren. Nach der Reaktion gibt er dieses frei und begnügt sich mit der Überbrückung durch das μ_3 -C-Atom. All dies ist in Analogie zu der Situation bei **29** bzw. **37**. Die Grenzen der isoelektronischen Beziehung werden aber bei Betrachtung der Eigenschaften von **36** und **37** deutlich. **37** ist eine normale kovalente, unpolare und thermisch belastbare Substanz. **36** dagegen muß wegen seiner hohen Polarität als Zwitterion mit positiver Ladung am Phosphor und negativer Ladung im Metall-Zentrum bezeichnet werden, und beim Erwärmen lagert es sich unter CO-Abspaltung zu einem Cobalt-substituierten PMe_3 -Derivat von **27** ($R = H$) um.

Noch einen Schritt weiter in Richtung Hauptgruppenchemie führt die Umsetzung von **27** ($R = H$) mit Phosphor-Yliden. Sie wird als letzte aufgeführt, da sie einen Bezug zum Ausgangspunkt dieser Betrachtungen, der BN/CC-Isosterie, herstellt. Formuliert man das elektrophile dreibindige C-Atom in **27** als carbokationisch, dann ist die terminale C- CH_2 -Einheit isoelektronisch mit der BH_3 -Einheit, der typischen Lewis-Säure. Umgekehrt lassen sich viele Reaktionen von $R_3P=CH_2$ auf dessen carbanionische Grenzformel $R_3P^+-\bar{C}H_2$ zurückführen. In dieser wiederum ist die P- CH_2 -Einheit isoelektronisch mit NH_3 , der typischen Lewis-Base. Bei angestrengtem Bemühen der isoelektronischen Beziehungen ist die Reaktion zwischen **27** ($R = H$) und $Ph_3P=CH_2$ deshalb äquivalent zur Umsetzung zwischen BH_3 und NH_3 . Sie verläuft auch so und liefert in Analogie zum polaren $BH_3 \cdot NH_3$ das polare Addukt **38** [47]. In **38** und verwandten Komplexen liegen C-C-Bindungen mit normalem Einfachbindungsabstand vor. Die Darstellung von **38** ist der erste Fall einer C-C-Bindungsbildung, bei der die CH_2 -Einheiten von zwei Neutralmolekülen durch Lewis-Säure-Base-Kombination miteinander verknüpft wurden.

- 3 H. Borrmann, A. Simon und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 182; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 180.
- 4 H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 167, 181.
- 5 P.J. Vergamini, H. Vahrenkamp und L.F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 93 (1971) 6327.
- 6 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1471.
- 7 V. Küllmer, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 217.
- 8 W. Ehrl und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2563.
- 9 H.J. Langenbach, E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 42.
- 10 T. Madach, K. Fischer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 3235.
- 11 H.J. Langenbach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 3773.
- 12 E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *J. Chem. Res.*, (1977) S 76, M 0818.
- 13 H.J. Langenbach, E. Keller und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 191 (1980) 95.
- 14 R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 725, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 711.
- 15 H. Vahrenkamp und D. Wolters, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 152; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 154.
- 16 R.L. De und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 723.
- 17 E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 213 (1981) 1.
- 18 T. Madach und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1301.
- 19 T. Madach und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 2675.
- 20 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 915; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 863.
- 21 H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.*, 4 (1985) 253.
- 22 H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 370 (1989) 65.
- 23 C.E. Strause und L.F. Dahl, *Discuss. Faraday Soc.*, 47 (1969) 93.
- 24 P.N. Lindsay, B.M. Peake, B.H. Robinson, J. Simpson, U. Honrath, H. Vahrenkamp und A.M. Bond, *Organometallics*, 3 (1984) 413.
- 25 H. Beurich, T. Madach, F. Richter und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 751; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 690; M. Müller, B.M. Peake und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 26 R. Fisel und R. Hoffmann, zitiert bei B.M. Peake, P.H. Rieger, B.H. Robinson und J. Simpson, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2540.
- 27 T. Albiez, W. Bernhardt, C. v. Schnering, E. Roland, H. Bantel und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 141.
- 28 M.A. Andrews und H.D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 7238.
- 29 A. Albini und H. Kisch, *Topics Curr. Chem.*, 65 (1976) 105.
- 30 E.J. Wucherer, M. Tasi, B. Hansert, A.K. Powell, M.T. Garland, J.F. Halet, J.Y. Saillard und H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.*, 28 (1989), 3564; M. Tasi, B. Hansert und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 31 D. Seyferth, G.H. Williams, C.S. Eschbach, M.D. Nestle, J.S. Merola und J.E. Hallgren, *J. Am. Chem. Soc.*, 101 (1979) 4867.
- 32 R.T. Edidin, J.R. Norton und K. Mislow, *Organometallics*, 1 (1982) 561.
- 33 E. Roland und H. Vahrenkamp, *J. Mol. Cat.*, 21 (1983) 233.
- 34 R.A. Epstein, H. Withers und G.L. Geoffroy, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 942.
- 35 W. Bernhardt, H.T. Schacht und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 1060.
- 36 W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch. B*, 43 (1988) 643.
- 37 Vgl. J. Silvestre und R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta*, 68 (1985) 1461.
- 38 A.D. Clauss, J.R. Shapley, C.N. Wilker und R. Hoffmann, *Organometallics*, 3 (1984) 619.
- 39 D. Nucl, F. Dahan und R. Mathieu, *Organometallics*, 4 (1985) 1436.
- 40 Vgl. M.I. Bruce, M.G. Humphrey, O. bin Shawkataly, M.R. Snow und R.T. Tiekink, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 199.
- 41 M. Tasi und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- 42 J.A. Smieja, J.E. Gozum und W.L. Gladfelder, *Organometallics*, 6 (1987) 1311.
- 43 D. Nuel und R. Mathieu, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) C 5.
- 44 D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.*, 14 (1976) 97.
- 45 T. Albiez und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 561; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 572.

- 46 D. Seyferth, J.E. Hallgren, R.J. Spohn, G.H. Williams, M.O. Nestle und P.L. Hung, *J. Organomet. Chem.*, 65 (1974) 99.
- 47 D. Heineke und H. Vahrenkamp, *Organometallics*, im Druck.
- 48 D.S. Bohle, D. Heineke, A. Tiripichio, M. Tiripichio Camellini und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 938.