

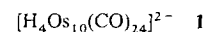
- [2] a) J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, *Synthesis* 1978, 696; b) J. Thiem, J. Elvers, *Chem. Ber.* 112 (1979) 818; c) J. Thiem, P. Ossowski, J. Schwentner, *ibid.* 113 (1980) 955; d) R. U. Lemieux, A. R. Morgan, *Can. J. Chem.* 43 (1965) 2190; e) K. Tatsuta, K. Fujimoto, M. Kinoshita, S. Umezawa, *Carbohydr. Res.* 54 (1977) 85; f) P. J. Garegg, B. Samuelsson, *ibid.* 84 (1980) C1.
- [3] a) K. Bock, C. Pedersen, J. Thiem, *Carbohydr. Res.* 73 (1979) 85; b) R. Preuss, R. R. Schmidt, *Synthesis* 1988, 694; c) M. Perez, J.-M. Beau, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 75; d) K. C. Nicolaou, T. Ladduwahetty, J. L. Randall, A. Chucholowski, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2466; e) H. Jin, R. Tsai, K. Wiesner, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 2442.
- [4] T. Hayashi, T. Iwaoka, N. Takeda, E. Ohki, *Chem. Pharm. Bull.* 26 (1978) 1786; b) J. Thiem, H. Karl, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3039.
- [5] a) J. Lehmann, T. Schröter, *Carbohydr. Res.* 58 (1977) 65.
- [6] a) H. A. Nunez, R. Barker, *Biochemistry* 19 (1980) 489; b) S. David, C. Augé, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 1501; c) M. M. Palcic, O. P. Srivastava, O. Hindsaul, *Carbohydr. Res.* 159 (1987) 315; d) C. Augé, C. Gautheron, H. Pora, *ibid.* 193 (1989) 288; e) J. Thiem, T. Wiemann, *Angew. Chem.* 102 (1990) 78; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 80.
- [7] a) Produktinformation, Firma Riedel-de Haën, Seelze 1987; b) K. Burg, O. Mauz, S. Noetzel, K. Sauber, *Angew. Makromol. Chem.* 157 (1988) 105.
- [8] a) S. L. Haynie, C.-H. Wong, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 5416; b) C. Augé, S. David, C. Mathieu, C. Gautheron, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1467; c) J. Thiem, W. Treder, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1096.
- [9] M. D. Percival, S. G. Withers, *Can. J. Chem.* 66 (1988) 1970.
- [10] T. N. Druzhinina, Y. Y. Kusov, V. N. Shibaev, N. K. Kochetkov, P. Biely, S. Kucar, S. Bauer, *Biochim. Biophys. Acta* 381 (1975) 301.
- [11] T. G. Cooper, *Biochemische Arbeitsmethoden*, de Gruyter, Berlin 1981, S. 53.

# Direkte Lokalisierung der Hydridoliganden im Dianion $[\text{H}_4\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ durch Neutronenbeugungsuntersuchung seines $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ -Salzes bei 20 K\*\*

Von Alan Bashall, Lutz H. Gade, Jack Lewis\*, Brian F. G. Johnson, Garry J. McIntyre\* und Mary McPartlin\*

Große Hydridocarbonylcluster von Übergangsmetallen sind ideale Modellsysteme zur Untersuchung der Chemosorption von Synthesegas an der Oberfläche fester Metalle oder kolloider Partikel<sup>[1]</sup>. Mehrere zehnkernige Hydridocluster des Osmiums und Rutheniums sind durch Röntgenbeugung charakterisiert worden<sup>[2–4]</sup>, und die meisten haben ein vierfach überdachtes oktaedrisches Metallgrundgerüst, das von einer Hülle dicht gepackter Carbonylliganden umgeben ist, die näherungsweise senkrecht zu den vier durch sechs Metallatome definierten Außenseiten des Grundgerüsts stehen. Keiner dieser Cluster weist die deutlichen Unregelmäßigkeiten in der Anordnung der Carbonylliganden auf, die stets mit oberflächengebundenen Hydridoliganden in kleineren Clustern einhergehen<sup>[5–8]</sup> und man nahm daher an, die Hydridoliganden seien wahrscheinlich alle auf interstitiellen Positionen zu finden. Eine Neutronenbeugungsuntersuchung eines dieser zehnkernigen Cluster, des Dianions

1, hat nun ergeben, daß sich alle vier Hydridoliganden auf der Oberfläche des Metallgerüsts befinden.



Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen ermöglichen nicht die direkte Lokalisierung von H-Atomen in vielkernigen Carbonylclustern von Metallen der dritten Übergangsreihe, doch lassen sich mit ihnen Wasserstoffpositionen oft durch Anwendung indirekter Methoden ermitteln, sei es daß man auffällige Lücken („gaps“) zwischen den Carbonylliganden aufspürt<sup>[5–8]</sup> oder Potentialminima bestimmt<sup>[9]</sup>. So wurde beispielsweise eine  $\mu_3$ -Position auf der Oberfläche des oktaedrischen Clustermonoanions 2 aus der röntgenstrukturanalytisch ermittelten Verteilung der Liganden auf der Oberfläche abgeleitet<sup>[6]</sup> und später durch Neutronenbeugungsuntersuchungen bestätigt<sup>[10]</sup>. Zum ersten Mal wurde ein interstitielles H-Atom in einem Carbonylcluster im oktaedrischen Hohlraum des Ruthenium-Analogons von 2,



dem Clustermonoanion 3<sup>[11]</sup> nachgewiesen. Diese unerwartete Lage wurde zunächst indirekt aus der extrem dichten Anordnung der Carbonylliganden, die keinen Raum für ein H-Atom auf der Oberfläche ließ, und aus NMR-Daten abgeleitet. Diese Strukturzuordnung war anfangs umstritten<sup>[12]</sup>, wurde aber später durch Neutronenbeugungsuntersuchungen abgesichert<sup>[13]</sup>. Eine ähnliche oktaedrische Hydridumgebung liegt auch im Hexacobaltcluster  $[\text{HCo}_6(\text{CO})_{15}]$  vor, wie Neutronenbeugungsuntersuchungen ergaben<sup>[14]</sup>.

Röntgenstrukturuntersuchungen des zehnkernigen Clustermonoanions 4<sup>[2]</sup> sprachen ebenso für eine interstitielle Lokalisierung des H-Atoms, weil sie eine vollständige Bedeckung des Metallgerüsts durch Carbonylliganden sehr



ähnlich der im entsprechenden nichthydridischen Dianion 5<sup>[15]</sup> ergaben. Da die einzige oktaedrische Lage in 4 vom Carbido-C-Atom besetzt ist, wurde als mögliche Position für einen Hydridoliganden ein leicht aufgeweiteter tetraedrischer Hohlraum im Cluster vorgeschlagen, was mit dem <sup>187</sup>Os-Satellitenmuster des NMR-Signals des Hydrid-H-Atoms in Einklang war<sup>[16]</sup>.

Die Carbidbildung beim Aufbau dieser vielkernigen Cluster wird durch Thermolyse der Os<sub>3</sub>-Vorstufen in hochsiedenden protischen Lösungsmitteln unterdrückt. Die Röntgenstrukturuntersuchung von 1<sup>[3]</sup>, das ursprünglich in geringer Ausbeute durch Reaktion von  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$  mit *i*BuOH erhalten worden war<sup>[17]</sup>, ergab wiederum eine Gesamtstruktur, die, abgesehen vom zentralen C-Atom, kaum von der des Carbidoanions 5 zu unterscheiden war. 1 wurde als  $[\text{H}_4\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  formuliert, da die Hydridoliganden notwendig waren, um die für einen vierfach überdachten Oktaeder erforderliche Zahl von 134 Gerüstelektronen zu erreichen<sup>[15, 18]</sup>. Die Anwesenheit der Hydridoliganden wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestätigt. Die große Ähnlichkeit der Carbonylverteilung in 1 mit der im nichthydridischen Dianion 5 sprach für möglicherweise interstitielle Lagen der vier Hydridoliganden. Darüber hinaus war auch eine Anzahl von Metall-Metall-Abständen im Cluster signifikant

[\*] Prof. M. McPartlin, A. Bashall  
School of Chemistry, The Polytechnic of North London  
Holloway Road, GB-London N7 8DB (Großbritannien)  
Prof. Lord Lewis, L. H. Gade, Dr. B. F. G. Johnson  
University Chemical Laboratory  
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Dr. G. J. McIntyre  
Institut Laue-Langevin (ILL)  
156X, F-38042 Grenoble Cedex (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom britischen Science and Engineering Research Council (M. Mc P.) und dem Foreign and Commonwealth Office (Kurt Hahn-Stipendium für L. H. G.) gefördert. Wir danken Prof. J. W. Lauher (Stony Brook, USA) für die Überlassung seines Molekülgraphik-Programms CHEM-RAY.

verlängert, was einer Hohlräumeaufweitung durch die interstitiellen Hydridoliganden zugeschrieben wurde. Dynamische  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zeigte in Lösung bei Raumtemperatur ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K) einen raschen Ligandenaustausch. Beim Kühlen auf 198 K spaltete das einzige, breite NMR-Signal des Hydrid-H-Atoms bei  $\delta = -16.48$  in zwei Signale gleicher Intensität bei  $\delta = -14.70$  und  $-19.08$  auf<sup>[19]</sup>. Dieses Signalmuster war nicht durch ein Modell zu erklären, bei dem die vier Hydridoliganden interstitielle Lagen im Inneren des Cluster einnehmen (vier tetraedrische, eine oktaedrische); daher konnte ihre Lokalisierung auf der Clusteroberfläche, wenn auch aus der Röntgenstrukturanalyse nicht erkenntlich, nicht ausgeschlossen werden.

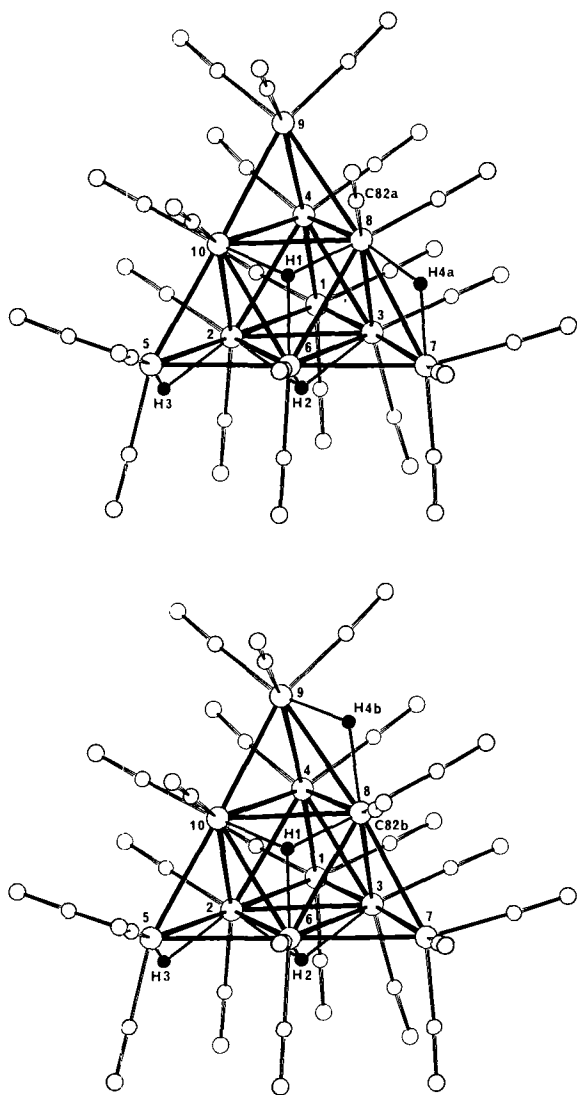


Abb. 1. Strukturen der zwei Isomere von **1** im Kristall mit Lokalisierung der Hydridoliganden auf der Oberfläche; aus Gründen der Übersichtlichkeit sind für die Osmiumatome nur die Nummern ausgedrückt. Oben: Isomer **1a**, das eine  $C_2$ -Achse durch Os6 und Os4 hat. Unten: Isomer **1b**, das keine Symmetrie hat. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (in Klammern mittlere Standardabweichungen): Os1–Os2 2.801(8), Os1–Os3 2.772(8), Os1–Os4 2.745(9), Os2–Os3 2.868(7), Os2–Os4 2.816(8), Os2–Os5 2.862(8), Os2–Os6 2.900(8), Os2–Os10 2.805(9), Os3–Os4 2.755(8), Os3–Os6 2.881(8), Os3–Os7 2.733(8), Os3–Os8 2.815(9), Os4–Os8 2.798(8), Os4–Os9 2.739(9), Os4–Os10 2.789(8), Os5–Os6 2.793(7), Os5–Os10 2.778(8), Os6–Os7 2.779(7), Os6–Os8 2.910(8), Os6–Os10 2.858(8), Os7–Os8 2.855(8), Os8–Os9 2.888(8), Os8–Os10 2.894(7), Os9–Os10 2.754(8), Os2–H2 1.87(2), Os2–H3 1.82(3), Os3–H2 1.89(2), Os5–H3 1.81(4), Os6–H1 1.88(3), Os6–H2 1.85(3), Os7–H4a 1.80(5), Os8–H1 1.82(2), Os8–H4a 1.70(4), Os8–H4b 1.77(6), Os9–H4b 1.82(5), Os10–H1 1.89(2), Os6–H1–Os8 104(2), Os10–H1–Os6 99(1), Os10–H1–Os8 103(1), Os3–H2–Os2 100(1), Os6–H2–Os2 103(1), Os6–H2–Os3 101(1), Os5–H3–Os2 104(2), Os8–H4a–Os7 109(2), Os9–H4b–Os8 107(3).

Für Neutronenbeugungsuntersuchungen geeignete Kristalle eines zehnkernigen Hydridoclusters konnten jedoch, trotz einer ganzen Palette von Gegenionen, bisher nicht erhalten werden.

Bei der nun durchgeführten Neutronenbeugungsuntersuchung des  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ -Salzes von **1** bei 20 K wurden die Hydrid-H-Atome direkt durch Differenz-Fourier-Synthese gefunden, und zwar auf der Clusteroberfläche, zwei in  $\mu_3$ - und zwei in  $\mu_2$ -Position<sup>[20]</sup>. Die vier Hydridoliganden verursachten fünf negative Maxima, drei von ungefähr gleicher Höhe und zwei von halber Höhe. Diese wurden zwei Isomeren des Tetrahydridodiansions, **1a** und **1b**, zugeordnet, die sich in der Position des vierten Hydridoliganden unterscheiden und die statistisch im Kristall verteilt waren. Das erste Isomer, **1a**, hat  $C_2$ -Symmetrie (Abb. 1 oben), wobei der vierte Hydridoligand, H4a, die Kante Os7–Os8 überbrückt; im Isomer **1b** überbrückt der entsprechende Hydridoligand H4b die Kante Os8–Os9 (Abb. 1 unten). Für eine solche Anordnung spricht auch, daß zwei alternative Orientierungen für einen Carbonylliganden an Os8 gefunden wurden. Diese beiden Liganden, CO82a und CO82b, wurden den Isomeren **1a** bzw. **1b** zugeordnet<sup>[21]</sup>. Die Abstände der verbrückten Os-Atome voneinander weisen die charakteristische Vergrößerung auf, die mit der Anwesenheit von Hydridoliganden einhergeht (H-verbrückt 2.855 bis 2.910(8) Å; unverbrückt 2.733 bis 2.816 Å). Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, wie wichtig die Neutronenbeugung bei der vollständigen Charakterisierung großer Hydridometallcluster ist<sup>[22]</sup>. Erste Ergebnisse von Neutronenbeugungsuntersuchungen an **1** bei 295 K ergaben eine ähnliche Verteilung der Hydridoliganden wie bei den Tieftemperaturuntersuchungen.

Die beiden H-Atome in **1**, die  $\mu_3$ -Positionen einnehmen, sind die ersten Beispiele für Hydridoliganden, die im Zentrum einer großen, planaren Anordnung von Metallatomen (einer „Metalloberfläche“) lokalisiert sind. Ihren sehr engen Positionen entsprechen Potentialminima, die eine Größenordnung über dem für die  $\mu_3$ -H-Lage im sechskernigen Cluster **2** liegen (berechnet mit *Orpens* Programm HYDEX<sup>[9]</sup>). Berechnete raumerfüllende Modelle<sup>[23]</sup> (Abb. 2) zeigen, daß die H-Atome teilweise in den van-der-Waals-Kugeln der drei nächsten CO-Liganden verschwinden und sich in einer völlig anderen Umgebung befinden als auf Oberflächen kleinerer Cluster<sup>[6, 8, 10]</sup>. Die nahezu dichteste Packung der Carbonylliganden um die  $\mu_3$ -H-Atome führt in **1** zu einigen bemerkenswert engen C...H-Kontakten (2.23 bis 2.35 Å), verglichen mit einem Bereich von 2.48 bis 2.70 Å für die engsten C...H-Kontakte aus der Neutronenbeugungsuntersuchung von  $[\text{H}(\text{Os}_6(\text{CO})_{18})]^-$  bei 20 K<sup>[10]</sup>. Wie aus Abbildung 2 ersichtlich, kann aus der gemeinsamen leichten Auslenkung der Sauerstoffatome der Carbonylli-

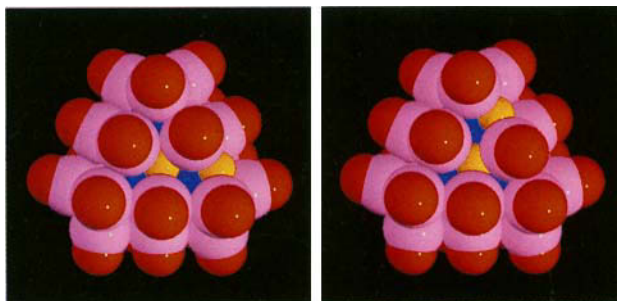


Abb. 2. Berechnete raumerfüllende Modelle der beiden Isomere **1a** (links) und **1b** (rechts). Blick senkrecht auf die vorderen Seiten in Abbildung 1, d. h. auf die durch Os6, Os8 und Os10 definierte  $\mu_3$ -Position von H1. Isomer **1a** mit dem  $\mu_2$ -H-Atom H4a, Isomer **1b** mit dem  $\mu_2$ -H-Atom H4b.

ganden weg von den besetzten  $\mu_3$ -Lagen auf eine beginnende C-H-Wechselwirkung zwischen den CO-Liganden und den H-Atomen auf den Seiten geschlossen werden; diese Erscheinung tritt bei den beiden unverbrückten Seiten des Clusters nicht auf. Mit diesen Ergebnissen liegt das bislang beste molekulare Modell für die Chemisorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei hoher Besetzungsdichte an (111)- oder (001)-Oberflächen von Metallen vor.

Eingegangen am 5. April 1991 [Z 4555]

- [1] Repräsentative Übersichtsartikel: E. L. Muetterties, *Angew. Chem.* 90 (1978) 577; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 545; E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79 (1979) 91; G. Ertl, *Gazz. Chim. Ital.* 109 (1979) 217.
- [2] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M.-C. Malatesta, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 49.
- [3] D. Braga, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 241.
- [4] P. J. Bailey, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, H. R. Powell, *J. Organomet. Chem.* 377 (1989) C17.
- [5] M. R. Churchill, J. Wormald, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 5670.
- [6] M. McPartlin, C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 883.
- [7] D. Braga, K. Henrick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, M. D. Vargas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 449; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2151.
- [8] K. Henrick, M. McPartlin, J. Morris, *Angew. Chem.* 98 (1986) 843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 853.
- [9] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2509.
- [10] A. G. Orpen, T. F. Koetzle, *Acta Crystallogr. C* 43 (1987) 2084.
- [11] C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M.-C. Malatesta, P. Machin, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 945; C. R. Eady, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M.-C. Malatesta, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 383.
- [12] P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, A. Ceriotti, *Adv. Chem. Ser.* 167 (1978) 1.
- [13] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. Raithby, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, K. D. Rouse, J. Allibon, S. Mason, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 295.
- [14] D. W. Hart, R. G. Teller, C. Y. Wei, R. Bau, G. Longoni, S. Campanella, P. Chini, T. F. Koetzle, *Angew. Chem.* 91 (1979) 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 80.
- [15] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 224; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2099.
- [16] E. C. Constable, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. N. Pain, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 752.
- [17] Ergiebige Zugänge zu 1, bei denen wesentlich höhere Ausbeuten des Clusters (>20%) erzielt werden, sind kürzlich ausgearbeitet worden und erfordern die Thermolyse von  $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$ -Derivaten in Alkoholen: A. J. Amoroso, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, unveröffentlicht.
- [18] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 18 (1976) 1; R. Mason, K. M. Thomas, D. M. P. Mingos, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3802.
- [19] Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 1 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 295 K) besteht aus zwei (austauschverbreiterten) Signalen für die CO-Liganden bei  $\delta = 175.8$  und 192.9, die bei 230 K koaleszieren. Unterhalb dieser Temperatur geben die Spektren komplizierte Austauschprozesse wider, die noch nicht völlig geklärt sind. Es war unmöglich, ein einem statischen Zustand entsprechendes Spektrum selbst bei sehr tiefer Temperatur (bis herab zu 170 K) zu erhalten.
- [20] Kristalldaten für  $[(\text{PPh}_3)_2\text{N}]\text{I}$  (Neutronenbeugung, 20 K):  $\text{C}_{96}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_{24}\text{P}_4\text{Os}_{10}$ ,  $M = 3655.5$ , triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $a = 26.641(1)$ ,  $b = 17.234(1)$ ,  $c = 10.428(1)$  Å,  $\alpha = 96.701(2)$ ,  $\beta = 100.672(3)$ ,  $\gamma = 86.148(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $V = 4667.75$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{calc}}$  (20 K) =  $2.600$  g cm<sup>-3</sup>,  $\lambda = 1.3150(2)$  Å (Ge-115-Monochromator, thermische Neutronen),  $T = 20$  K (Displex Cryorefrigerator),  $\mu = 1.25$  cm<sup>-1</sup>. Kristallgröße ca.  $0.15 \times 0.20 \times 0.35$  cm<sup>3</sup>, Vierkreis-Neutronendiffraktometer D19 mit ortsaufauflösendem Detektor, 8125 Reflexe, davon 4875 unabhängige. 4131 absorptionskorrigierte Reflexe [ $I/\sigma(I) > 2.0$ ] wurden zur Vollmatrix-Verfeinerung der Atomparameter herangezogen, die zuvor, neben denen aus dieser Untersuchung, aus Röntgenbeugungsdaten erhalten worden waren [2] ( $R = 0.0897$ ,  $R_w = 0.0941$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [21] Nach Einbeziehung der Hydrido-H-Atome in das Modell war der höchste Restpeak positiv (etwa ein Fünftel der Höhe eines Peaks für ein C-Atom) und sehr nahe dem Zentrum des  $\text{Os}_8$ -Oktaeders. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 1 aus dem Ansatz, der für die Neutronenbeugungsuntersuchung ver-

- wendet wurde, zeigten, daß zu etwa 20% das Carbidoanion 5 vorliegt, das mit 1 als  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]^+$ -Salz isomorph ist. Die Reste elektronendichte wurde daher einer statistischen Besetzung der Clusterplätze (zu 20%) durch das isostrukturelle Carbidoanion zugeschrieben. Die Parameter des Carbido-C-Atoms (Besetzungsgrad 0.2) konnten zufriedenstellend verfeinert werden; den Hydrid-H-Atomen sowie dem fehlgeordneten Carbonylliganden CO82 wurde daher ein Besetzungsgrad von 0.8 zugeordnet.
- [22] Diese Untersuchung zeigt eindrücklich, daß Befunde, die gegen eine Lokalisierung von H-Atomen an der Oberfläche großer Cluster sprechen, nicht als endgültige Beweise gelten können; die Frage nach der exakten Lokalisierung all der H-Atome, die früher interstitiellen tetraedrischen Plätzen zugeordnet worden sind, ist daher neu zu stellen. So können beispielsweise die röntgenstrukturanalytischen Ergebnisse, die zur Annahme führten, der Hydridoligand in  $[\text{HOs}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^-$  sei interstitiell, nachträglich durch ein außersitzendes  $\mu_2$ -H-Atom, dreifache Fehlordnung des Clusteranions im  $[\text{Ph}_4\text{As}]^+$ -Salz und sechsfache Fehlordnung im  $[\text{Ph}_3\text{PMe}]^+$ -Salz [2] erklärt werden. Bezeichnenderweise liegt im Dihydrid  $[\text{H}_2\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]$ , früheren Röntgenstrukturanalysen zufolge, eine ähnliche Fehlordnung zweier Carbonylliganden wie in 1 vor, was als Hinweis auf zwei  $\mu_2$ -H-Liganden auf der Oberfläche gedeutet wurde (D. Braga, Universität von Bologna, persönliche Mitteilung).
- [23] Berechnet mit dem Molekülgraphik-Programm CHEM-RAY: J. W. Lauher, *J. Mol. Graphics* 8 (1990) 34. Den Osmium-Atomen wurden Kovalenzradien von 1.5 Å zugeordnet, um ein deutlicheres Bild der Liganden an der Oberfläche zu erhalten. Alle anderen Atome sind als Kugeln mit dem van-der-Waals-Radius dargestellt<sup>[8]</sup>.

## Metallzentrierte Kupplung von zwei Carbin- zu einem Alkin-Liganden\*\*

Von Alexander Constantin Filippou\*, Walter Grünleitner, Christian Völkl und Paul Kiprof

Die Kupplung zweier Carbin- zu einem Acetylen-Liganden gemäß  $\text{M}(\text{CH})_2 \rightarrow \text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)$  ist für  $d^4$ -Metallzentren symmetriee erlaubt<sup>[1a]</sup>. MO-Modellrechnungen<sup>[1b]</sup> an den hypothetischen  $18e$ - $d^4$ -Komplexen  $[\text{W}(\text{CH})_2\text{Cl}_2(\text{CO})_2]$  und  $[\text{W}(\text{CH})_2\text{Cp}(\text{CO})]^+$ <sup>[2]</sup> sagen sogar eine spontane Umlagerung zu den durch weitere Liganden-Anlagerung stabilisierbaren  $16e$ -Acetylen-Komplexen  $[\text{W}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})\text{Cl}_2(\text{CO})_2]$  und  $[\text{W}(\eta^2\text{-HC}\equiv\text{CH})\text{Cp}(\text{CO})]^+$  voraus, lassen jedoch auch eine Stabilisierung der Bis(carbin)- relativ zur Alkin-Form durch  $\pi$ -Donor-Substituenten am Carbin-Kohlenstoff erkennen. Einkernige Bis(carbin)-Komplexe sind äußerst rar, werden aber umso häufiger als Zwischenstufen in CC-Kupplungsreaktionen von Carbin- zu Alkin-Komplexen postuliert<sup>[3]</sup>.

Die Synthese von Bis(carbin)-Komplexen des Wolframs sowie deren selektive Umwandlung in Alkin-Komplexe ist uns jetzt erstmalig gelungen. Sie erfolgt ausgehend von den  $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Wolfram-Komplexen **1a** und **1b**<sup>[4]</sup> in drei Schritten (Schema 1): Die Umsetzung von **1a** mit *t*BuNC führt unter Verdrängung des CO-Liganden zu **2**, welches anschließend mit Natriumamalgam in Gegenwart von *t*BuNC zum Komplex **4** reduziert wird. Eine ähnliche Reaktionsfolge führt von **1b** über **3** zum Ethylisocyanid-Derivat **5**. Die Monocarbin-Komplexe **4** und **5** werden schließlich mit  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  selektiv zu den gelben Bis(carbin)-Derivaten **6** bzw. **7** alkyliert.

Nucleophile Reagentien induzieren in **7** die Kupplung der zwei Carbin-Liganden zu einer Alkin-Einheit: So führt die Umsetzung von **7** mit Ethylisocyanid zum  $\text{W}^{II}$ -Komplex **8**

[\*] Dr. A. C. Filippou, Dr. W. Grünleitner, Dipl.-Chem. C. Völkl, Dipl.-Chem. P. Kiprof  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung und der Leonhard-Lorenz-Stiftung gefördert. Wir danken Prof. W. A. Herrmann und Prof. E. O. Fischer für die Unterstützung unserer Arbeiten und Prof. P. Hofmann für Diskussionen.