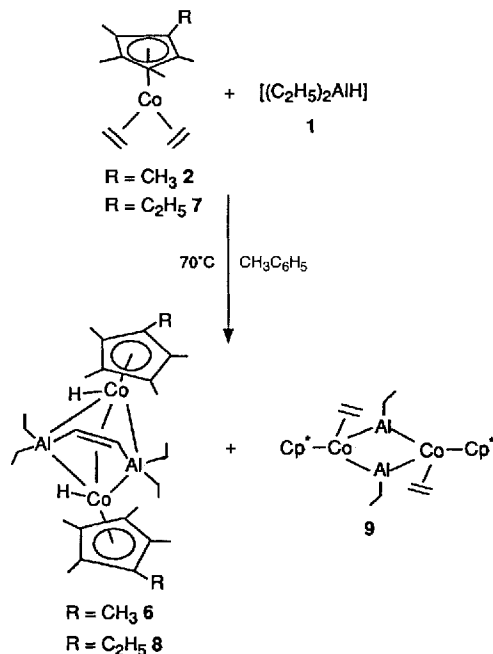


Ether/Pentan) ergibt jedoch neben unumgesetzten Edukten in 20–30% Ausbeute braunrote Kristalle der analytischen Zusammensetzung. Aufgrund der geringen Löslichkeit der Substanz konnte unter anderem kein ^{13}C -NMR-Spektrum von **6** mit vollständigem Signalsatz erhalten werden. Daher versuchten wir durch Variation des Cp-Liganden die Löslichkeit sowie das Kristallisationsverhalten von **6** zu verbessern, um dadurch die Struktur dieser Verbindung aufzuklären.



Bei gleicher Reaktionsführung wie bei der Synthese von **6** lieferte die Umsetzung des entsprechenden Cp*-Edukts **7** mit **1** die zu **6** analoge Verbindung **8**, ebenfalls in Ausbeuten zwischen 20 und 30% in kristalliner Form. Die beiden Verbindungen **6** und **8** ergeben vergleichbare spektroskopische Daten, und beide können massenspektrometrisch nur unter Zersetzung im Temperaturbereich von 130–150 °C verdampft werden, so daß hauptsächlich Fragment-Ionen in den Spektren beobachtbar sind. Die intensivsten Signale (100%) in den MS-Spektren von **6** und **8** liegen bei m/z 527 bzw. 555, die Moleküllionen können nur mit geringer Intensität detektiert werden. In beiden Verbindungen wird zu Beginn der Verdampfung die schlagartige Bildung von Ethan beobachtet. Die ^1H -NMR-Spektren von **6** und **8** belegen das Vorliegen zwei hydridischen Wasserstoffatomen; ihre Signale liegen im typischen Verschiebungsbereich für Übergangsmetallhydrid-Signale bei $\delta = -17.90$ für **6** sowie $\delta = -18.02$ für **8**. Im IR-Spektrum für **8** findet sich die sehr breite Co-H-Valenzschwingung bei 1810 cm^{-1} ($\tilde{\nu}_{1/2} = 40\text{ cm}^{-1}$). Für das Cp*-Derivat **6** ist allerdings keine eindeutige Zuordnung der Co-H-Valenzschwingung möglich. Die ^1H -NMR-Signale bei $\delta = 1.85$ für **8** und bei $\delta = 1.90$ für **6** können Protonen an einer C_2 -Alkeneinheit zugeordnet werden. Die Protonen der unterschiedlichen Ethylreste von **8** erscheinen im ^1H -NMR-Spektrum als insgesamt drei Signalgruppen, wobei jede aus einem Quartett und einem Triplet besteht.

Die Molekülstruktur des Cp*-Derivates **8** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse aufgeklärt werden^[8] (Abb. 1), und für die Cp*-Verbindung **6** nehmen wir eine entsprechende Struktur an. In **8** sind über eine zweizählige Achse eine Dialuminioetheneinheit zwei 15 VE-(Cp*CoH)-Komplexfragmente, die ihrer-

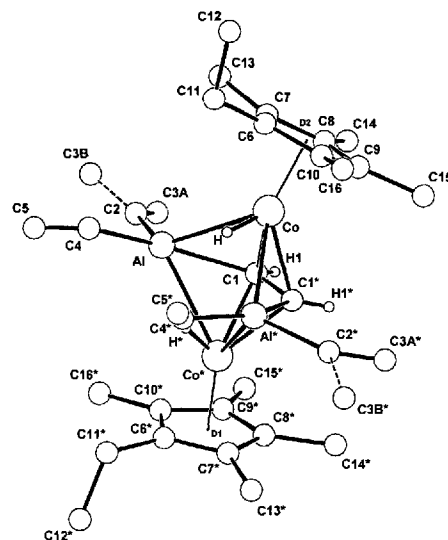


Abb. 1. Molekülstruktur von **8** im Kristall ohne Darstellung der Wasserstoffatome an den Cp*-Ringen, den Ethylgruppen sowie der C_2 -Einheit. Die Positionen der Kohlenstoffatome C2 und C3 an Al und Al* sind fehlgeordnet (gestrichelt dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-Al 2.604(1), Co-Al* 2.591(2), Co-C1 1.992(4), Co-C1* 1.986(4), Al-C1 2.088(4), Co-C6 2.030(4), Co-C7 2.052(4), Co-C8 2.065(5), Co-C9 2.080(5), Co-C10 2.050(4), C1-C1* 1.363(5), C1*-Co-Al 52.1(1), C1*-Co-H 88(2), C1*-Co-Al 81.8(1), Al*-Co-H 47(2), Co-Al-H 57(2), Co*-Al-C1 48.7(1), C1-Al-Co 48.7(1), C1*-C1-Co 70.2(2), Co*-C1-Co 114.2(2), Al-C1-Co 79.3(1).

seits jeweils η^2 an das π -System dieser C_2 -Brückeneinheit gebunden sind, verknüpft. Eine terminale Ethylgruppe jeder $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$ -Einheit ist im Kristall fehlgeordnet. Die Positionen der hydridischen Protonen an den Co-Atomen konnten während der Strukturlösung bestimmt und verfeinert werden. Der nichtbindende Abstand zwischen den beiden Al-Atomen ist mit 3.503 Å sehr groß, sogar größer als der Co-Co-Abstand ($\text{Co-Co}^* 3.338\text{ Å}$). Aufgrund des Fehlens einer Al-Al-Bindung läßt sich die C_2 -Einheit in **8** somit als *cis*-dimetalliertes Olefin auffassen^[9].

Formal ist die Reaktion von **1** mit **2** bzw. **7** als Addition eines Lewis-sauren Komplexes an einen koordinierten ungesättigten Kohlenwasserstoff zu betrachten. Dieser Reaktionstyp bietet einen Zugang zu Dimetallacycloalkenen^[10]. Für Aluminiumverbindungen existieren bislang zwei strukturell charakterisierte Beispiele dieser Verbindungsklassen^[11]. Darin sind die Al-Al-Abstände mit 3.37 Å ^[11a] und 3.47 Å ^[11b] ebenfalls als nichtbindend anzusehen und in einer entsprechenden Größenordnung wie in **8**. Die Länge der olefinischen C=C-Bindung in **8** ist mit $1.363(5)\text{ Å}$ vergleichbar mit der anderer dimetallierter Olefine^[9, 10, 11a] und unterscheidet sich auch nur geringfügig gegenüber der in freiem Ethen (1.34 Å). Dies spricht für einen stärkeren Beitrag des Alken- $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Donoranteils gegenüber dem Metall- $\sigma \rightarrow \pi^*$ -Acceptoranteil an der Bindung des Co-Dimetallioalken-Molekülfragmentes, der schließlich zu der kurzen $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -koordinierten C=C-Bindung in **8** führt. Für die Dialuminioolefineinheit in **8** wird eine nahezu ideal planare Anordnung aller vier Atome C1, C1*, Al und Al* ermittelt (maximale Abweichung aus der besten Ebene kleiner $\pm 1.6 \times 10^{-3}\text{ Å}$). Das deutet auf keine nennenswerte Umhybridisierung der sp^2 -Kohlenstoffatome C1 und C1* in Richtung auf eine sp^3 -Hybridisierung bei der Bildung der Dialuminioetheneinheit hin^[12]. Die Co-Al-Abstände in **8** sind mit $2.604(1)$ und $2.598(1)\text{ Å}$ im Vergleich zu den Co-Al-Kontakten in **9** ($2.336(1)$, $2.333(1)\text{ Å}$) überraschenderweise sehr lang. Die Atomabstände der beiden Co-Atome zu den C-Atomen C1 und C1* des *cis*-dialuminio-metallierten Ethen-Brückenliganden in **8** liegen im Mittel bei

1.989 Å. Sie sind damit deutlich kleiner als die entsprechenden Al-C-Abstände zu den π -Bindungen der *cis*-dimetallierten Olefineinheiten (2.35 Å) in dimerem 1,4-Dichloro-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-dialumina-2,5-cyclohexadien^[1a]. Für μ - η^2 : η^2 -überbrückende Alkenliganden, wie sie nun erstmals bei Cobaltverbindungen in **8** beobachtet wurden, sind strukturell charakterisierte Komplexe bislang rar ($M = \text{Zr}^{[13]}$, $\text{Hf}^{[14]}$, $\text{Sm}^{[15]}$). Ein Beispiel eines C_2 -Kohlenstofffragmentes als σ - μ - π -Brücke für vier Metallatome ist bislang nicht bekannt.

Fehlen wichtige Strukturparameter aus Einkristall-Strukturuntersuchungen, so lassen sich alternativ dazu mit EXAFS-Spektroskopie wertvolle Aussagen über charakteristische M-M-Atomabstände in Organometallkomplexen gewinnen. Für **6** sind bislang keine Strukturdaten aus Einkristallstrukturanalysen verfügbar, eine Analyse der Co-K-EXAFS-Spektren^[16] polykristalliner Proben von **6** und **8** zeigt jedoch, daß für beide eine analoge Struktur angenommen werden kann. Die Fourier-Transformierten der k^3 -gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen lassen für die Co-Atome in **6** und **8** zwei Koordinationsschalen erkennen. Die erste Koordinationsschale wird von C-Atomen im Abstand 2.06(1) Å gebildet, die zweite Koordinationsschale von Al-Atomen im Abstand 2.56(3) Å (**6**) bzw. 2.59(3) Å (**8**). Die mit der EXAFS-Methode bestimmten Co-Cp_{Ring} und die Co-Al-Abstände in **6** und **8** stimmen sehr gut mit denen aus der Einkristallstrukturanalyse an **8** ermittelten Abständen überein.

Möglicherweise ist für die Bildung der neuen Komplexotypen **6** und **8** der Angriff der aluminiumorganischen Komponente am cobaltorganischen Edukt **2** bzw. **7** und die π -Präkoordination der Ethenliganden am Cobaltzentrum entscheidend, da dadurch die CH-Acidität der Protonen des koordinierten Ethens stark erhöht wird, und diese Liganden so in einer möglichen Folge-reaktion leichter abgelöst werden können.

In geringen Ausbeuten (< 2%) konnte weiterhin eine zweite metallorganische Komponente **9** in Form roter Kristalle aus dem Produktgemisch der Reaktion von **1** mit **2** isoliert werden. Neben der massenspektrometrischen Identifizierung wurde **9** auch durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert (Abb. 2)^[8]. Eine zu **9** analoge Verbindung konnten wir im Falle der Umsetzung des Cp⁺-Derivates **7** bislang nicht untersuchen. Formal liegt in **9** die Verknüpfung zweier 16-VE-[Cp⁺(η^2 -ethen)Co]-Einheiten durch [Al(C₂H₅)₂]-Gruppen vor. Der Verring in **9** ist planar, und **9** kristallisiert um ein Inversionszentrum C_i . Alle Liganden an den Metallatomen sind daher, bedingt durch die Raumgruppensymmetrie, paarweise *trans*-ständig angeordnet. Zwischen den beiden Co-Atomen besteht keine Bindung (Co-Co*, 3.835(0) Å). Die Co-Al-Abstände betragen 2.336(1)

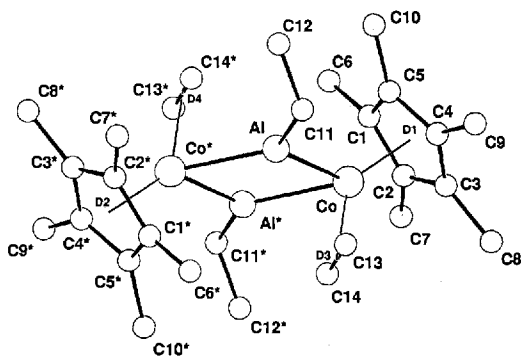


Abb. 2. Molekülstruktur von **9** im Kristall ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Al-Al* 2.663(3), Co-Al 2.336(1), Co-Al* 2.333(1), Al-C(11) 1.976(3), Co*-Al-Co 110.4(1), Al*-Co-Al 69.6(1), Co-Al-C(11) 123.8(1), Co*-Al-C(11) 125.7(1), C(13)-Co-Al 68.9(1), Al-C(11)-C(12) 119.1(3).

und 2.333(1) Å und sind damit im Vergleich zu den Abständen in **6** und **8** bedeutend kürzer. Vergleichsdaten für metallorganische Verbindungen fehlen hierzu bislang, da **6**, **8** und **9** Prototypen solcher Co-Al-Cluster sind. Der Abstand der beiden Aluminiumatome in **9** beträgt 2.663(3) Å. Er ordnet sich damit sinnvoll in den Bereich der Al-Al-Abstände ein, die für dimere Alkylaluminiumverbindungen bislang ermittelt wurden und ist im Bereich einer bindenden Al-Al-Wechselwirkung^[18].

Die Reaktion, die zum Aufbau des heterodinuclearen Clusters **9** führt, kann als bimolekulare Eliminierung betrachtet werden^[23]. Dabei tritt eine Al-C-Bindungsspaltung am Co-Zentrum ein, und es kommt zur Abspaltung von Ethan und zur Bildung von Al-Co-Bindungen.

Experimentelles

6, **9**: 2.57 g (10.3 mmol) **2** werden in 100 mL Toluol gelöst, mit 1.9 mL (17 mmol) **1** versetzt und 12 h bei 70 °C gerührt. Dabei bildet sich eine braunrote Lösung. Man entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und extrahiert den öligen, semikristallinen Rückstand mit Pentan, danach mit Ether. Hauptmenge beider Extrakte: rote Kristalle von **6** (Pentan, -30 °C); 360 mg (24.2%). MS (EI, 70 eV, Verdampfungstemperatur 140 °C), m/z (%): 557(32), 527(100), 471(22), 386(28), 353(28), 264(23), 133(15), 57(26), 28(28), 27(63). - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 27 °C, TMS): δ = -17.9 (s, 2H), 0.50 (q, 4H), 0.93 (q, 4H), 1.62 (s, 30H), 1.62 (t, 6H, COSY), 1.72 (t, 6H), 1.90 (s, 2H, HC=). - ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 27 °C, TMS): δ = 10.1 (Cp*), 12.47, 12.52, 90.2 (Cp*). - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 525(s), 580(s, br), 620(s), 890(ss), 945(m), 980(m), 1025(s), 1085(s), 1380(ss), 1405(m), 1460(ss, br), 2850, 2910(ss). Zusätzlich dazu können einige wenige rotorange Kristalle von **9** aus der Mutterlauge isoliert werden. - MS (EI, 70 eV, Verdampfungstemperatur 160 °C), m/z (%): 556(59) [M⁺], 528(100), 500(49), 440(41), 377(52), 353(27), 264(32), 27(77). - Bei längerer Kühlung auf -78 °C kristallisieren aus dem Pentanextrakt zusätzlich 1.3 g (5.2 mmol) Edukt **2** aus.

8: Synthese erfolgte analog der von **6** durch Umsetzung von **7** mit **1** (Stöchiometrie 1:1). Braunrote Einkristalle von **8** wurden aus dem öligen rohen Reaktionsprodukt der Umsetzung durch Lösen in Diethylether/Acetonitril (3:1) und anschließendes langsames Abkühlen, zuerst auf 0 °C, dann bis auf -30 °C erhalten. Weiteres **8**, insgesamt bis zu einer Gesamtausbeute von ca. 30%, kann durch längeres Köhlen der Mutterlauge auf -30 °C erhalten werden. MS (EI, 70 eV, 130 °C): m/z (%) 555(100), 530(15), 499(45), 278(34), 57(19), 30(12), 28(47). - ¹H-NMR (200 MHz, C₆D₆, 27 °C, TMS): δ = 2.33 (q, 4H, CH₂ an Cp**), 1.85 (s, 2H, HC=), 1.69 (t, 6H), 1.61 (s, 12H, CH₃ an Cp**), 1.54 (s, 12H, CH₃ an Cp**), 1.54 (t, 6H, COSY-Zuordnung), 0.87 (q, 4H), 0.69 (t, 6H), 0.46 (q, 4H), -18.01 (s). - ¹³C-NMR (100 MHz, C₆D₆, 27 °C, TMS) δ = 10.0, 12.52, 12.56, 14.3, 19.1, 37.7, 89.7, 90.6, 95.5. - IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2990-2840 (ss), 1820 (m, Co-H), 1480 (m), 1450 (ss), 1405 (s), 1380 (s), 1370 (s), 1305 (m), 1090 (ss), 1050 (s), 1030 (s), 980 (s, br), 950 (s), 910 (s), 895 (ss), 625 (ss), 580 (s), 530 (s), 500 (s). Für **6** und **8** liegen befriedigende C, H, Al, Co-Elementaranalysen vor.

Eingegangen am 19. April/27. Juli,
veränderte Fassung am 1. September 1994 [Z 6862/7177]

- [1] a) R. A. Forder, M. L. H. Green, R. E. MacKenzie, J. S. Poland, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1973**, 426; b) R. A. Forder, K. Prout, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 2312; c) S. J. Rettig, A. Storr, B. S. Thomas, J. Trotter, *ibid.* **1974**, *30*, 666; d) J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1097; e) R. A. Fischer, J. Behm, T. Priemeier, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 746.
- [2] P. J. Black, *Acta Metall.* **1956**, *4*, 172.
- [3] K. E. Schwarzhan, H. Steiger, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 587; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 535.
- [4] a) G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185; b) *Nova Acta Leopold.* **1991**, *NF65* 277, 105.
- [5] K. R. Pörschke, W. Kleimann, Y. H. Tsay, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1267.
- [6] C. Dohmeier, H. Krautscheid, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, Nr. 23/24.
- [7] J. J. Schneider, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 691.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **8**: C₃₂H₆₀Al₂Co₂, $M = 616.7$, Kristallgröße 0.28 × 0.28 × 0.46 mm, $a = 20.230(6)$, $b = 8.723(1)$, $c = 19.922(4)$ Å, $\beta = 106.24(2)^\circ$, $V = 3375.0$ Å³, $T = 20^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{calc}} = 1.21$ g cm⁻³, $\mu = 10.50$ cm⁻¹, $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe C_{2/c} (Nr. 15), Enraf-Nomius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069$ Å, Meßmethode ω - 2θ , 4226 gemessene Reflexe [$\pm h$, $\pm k$, $\pm l$], $[\sin \theta/\lambda]_{\text{max}} 0.65$ Å⁻¹, 3969 unabhängige und 2817 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 175 verfeinerte Parameter, alle H-Atompositionen bis auf die an Co und Co* sowie C1 und C1* berechnet und nicht in die Verfeinerung mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren aufgenommen, an Co und C1 ge-

funden und mit in die Verfeinerung aufgenommen. Die Kohlenstoffpositionen C2 und C3 an der Ethylgruppe sind fehlgeordnet und mit einer Besetzung 70:30 verfeinert. $R = 0.053$, $R_w = 0.062$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte $0.67 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Kristallstrukturanalyse von **9**: $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{Al}_2\text{Co}_2$, $M = 556.6 \text{ g mol}^{-1}$, Kristallgröße $0.32 \times 0.39 \times 0.46 \text{ mm}$, $a = 8.486(1)$, $b = 17.989(7)$, $c = 9.792(2) \text{ \AA}$, $\beta = 106.89(1)^\circ$, $V = 1430.3 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ver}} = 1.29 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 12.32 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 592$, $Z = 2$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Meßmethode ω - 2θ , 5412 gemessene Reflexe ($\pm h, \pm k, \pm l$), $[(\sin \theta)/\lambda]_{\text{max}} 0.74 \text{ \AA}^{-1}$, 4962 unabhängige und 3808 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 145 verfeinerte Parameter. Schweratom-Methode, H-Atompositionen an den Cp*-Ring und den Ethylgruppen berechnet und in die Verfeinerung mit dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren nicht aufgenommen, an den Ethenliganden wurden die H-Atompositionen gefunden und mit in die Verfeinerung aufgenommen. $R = 0.047$, $R_w = 0.062$ [$w = 1/\sigma^2(F_o)$], max. Restelektronendichte $0.63 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58292 angefordert werden.

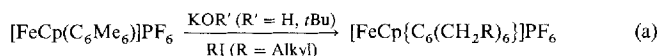
- [9] a) D. M. Hoffman, R. Hoffman, *Organometallics* **1982**, *1*, 1299; b) J. T. Mague, *Polyhedron* **1992**, *11*, 677; c) M. Cowie, G. Vasapollo, B. R. Sutherland, J. P. Emmett, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2648; d) J. T. Mague, *ibid.* **1983**, *22*, 45; e) F. R. Lemke, D. Szalda, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8466; f) W. Kaminski, J. Kopf, G. Thirase, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1531.
- [10] a) W. Beck, B. Niemcr, M. Wieser, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 969; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 923; b) D. L. Thorn, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2575.
- [11] a) H. Schnöckel, M. Leimkühler, R. Lotz, R. Mattes, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 929; b) H. Hoberg, V. Gotor, A. Milchereit, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *ibid.* **1977**, *89*, 563 bzw. **1977**, *16*, 539.
- [12] C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoberg, R. Krause-Göing, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *141*, 141.
- [13] F. A. Cotton, P. A. Kibala, *Polyhedron* **1987**, *6*, 645.
- [14] a) F. A. Cotton, P. A. Kibala, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3192; b) W. Kaminski, J. Hopf, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 688; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 629.
- [15] W. J. Evans, T. A. Ullibari, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 219.
- [16] EXAFS-Messungen an **6** und **8**: Transmissions-EXAFS-Messungen an polykristallinen, mit Polyethylen verriebenen Proben von **6** und **8** wurden am HASYLAB in Hamburg am Meßstand RÖMO II durchgeführt. Si(311)-Doppelkristallmonochromator, 30% I_0 -Reduktion bei Unterdrückung höherer Ordnungen durch Kristallverkipfung, N_2 -Ionisationskammern für I_0 - und I_1 -Messung, Meßbereich 7630–8715 eV, Meßpunkte oberhalb der Absorptionskante äquidistant im k -Raum, $\Delta k = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$, Auswertung der Absorptionsspektren nach Lit.[17]. Die Positionen der Absorptionskanten in **6** und **8** wurden durch Faltung des kantennahen Bereiches der Absorptionsspektren mit einer Sehar von Gaußfunktionen bestimmt [17]. Anpassung der $k^3 \chi(k)$ -Funktionen für $2 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ nach Fourier-Filterung im r -Raum (Rechteckfenster, $1.18 \text{ \AA} \leq r \leq 2.48 \text{ \AA}$ für **6**, $1.02 \text{ \AA} \leq r \leq 2.26 \text{ \AA}$ für **8**). Streuanplituden, Streuphasen, $S_0^2(k)$ und $\lambda(k)$ gemäß FEFV 3.1 Fitparameter: R , N und σ^2 für jede Koordinationsschale in **6** und **8**.
- [17] T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 690.
- [18] D. J. Brauer, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1293; ($\text{Al}_{\text{van der Waals}}$: 1.531 \AA). Im Vergleich zu $[\text{Al}(\text{Te}_{10})]$ (Al-Al $2.660(1) \text{ \AA}$) [19], $[\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_4\text{Al}_2]$ (Al-Al $2.660(1) \text{ \AA}$) [20] und $[\text{K}_2\{\text{Al}(\text{iBu})_{12}\}]$ (Al-Al 2.685 \AA) [21] sowie $[\{\eta^5\text{-Cp}^*\text{Al}\}_4]$ (Al-Al $2.773(4) \text{ \AA}$) [22] erscheint die Annahme von Al-Al-Bindungen gerechtfertigt. Dies ergibt für **9** die Formulierung als $\text{Bicyclo}[1.1.0]-1,3\text{-dicobalta-2,4-dialuminabutan}$. Unter Berücksichtigung der 18VE-Regel ist für **9** keine Al-Al-Bindung zu formulieren und es resultiert ein $1,3\text{-Dicobalta-2,4-dialuminacyclobutan}$.
- [19] R. Nesper, J. Curda, *Z. Naturforsch. B* **1987**, *42*, 557.
- [20] W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *43*, 1113.
- [21] W. Hiller, K.-W. Klinkhammer, W. Uhl, J. Wagner, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 179.
- [22] a) C. Dohmeier, C. Robl, M. Tacke, H. G. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 564; c) S. Schulz, H. W. Roesky, H. J. Koch, G. M. Sheldrick, D. Stalke, A. Kuhn, *ibid.* **1993**, *105*, 1828 bzw. **1993**, *32*, 1729.
- [23] Beispiele für vergleichbare Reaktionen entsprechend: $\text{MR} + \text{M}'\text{H} \rightarrow \text{M-M}' + \text{RH}$ sind für eine Reihe von Dimetallkombinationen $\text{M-M}'$ wie Mo/Al, W/Al, Mo/Ga, W/Ga bekannt; siehe dazu auch [10b] und D. G. Tuck in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 954.

Einstufiger Sechs-Elektronen-Transfer in einem siebenkernigen Eisenkomplex: Isolierung beider Redoxformen**

Jean-Luc Fillaut, Jorge Linares und Didier Astruc*

Dr. Jacqueline Zarembovitch gewidmet

Polymere mit Ferroceneinheiten sind Redoxkatalysatoren, die zur Elektrodenmodifizierung^[1] und als Biosensoren^[2] verwendet werden. Seit kurzem sind anorganische^[3] und metallorganische^[4] molekulare „Bäume“ zugänglich, neuartige polynucleare Verbindungen, die zwischen einkernigen und polymeren Komplexen stehen. Diese wohldefinierten molekularen Verbindungen sollten für die Herstellung von Dendrimern^[5], in der Molekularelektronik^[6] sowie in der Multielektronen-Redoxkatalyse^[7] nützlich sein. Ein ausgezeichnetes Edukt für die Herstellung der molekularen Bäume ist FeCp^+ , da es die Polyalkylierung, Polyallylierung und Polybenzylierung polymethylierter Arene unter Bildung verschiedener Topologien^[7] induziert. $[\text{FeCp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ reagiert mit Base im Überschuß und einem Alkylhalogenid nach Gleichung (a) selektiv unter Hexasubstitution^[7].



Da die Einführung der metallorganischen Gruppen in die „Baumäste“ zum Teil umständlich ist und eine mehrstufige Synthese verlangt^[8a], haben wir unsere Forschung auf die direkte Übertragung metallorganischer Fragmente im Polyalkylierungsprozeß^[8b] gerichtet und beschreiben hier unsere ersten Ergebnisse. Wir konnten sowohl die reduzierte als auch die oxidierte Form einer heptanuclearen Hexaferrocenverbindung isolieren und charakterisieren^[9]. Die zentrale Eisensandwichereinheit dieses Komplexes diente in der Mößbauer-Spektroskopie und der Cyclovoltammetrie als interner Standard zur Bestimmung der Anzahl der Ferrocengruppen an den „Ästen“.

Das 4-Ferrocenylbutyliodid **1** wurde gemäß Schema 1 hergestellt (orangerote Kristalle). Die Reaktion von **1** (dreifacher Überschuß) mit KOH und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}(\text{C}_6\text{Me}_6)]\text{PF}_6$ **2** liefert in 65% Ausbeute das PF_6 -Salz des siebenkernigen Fe^{II} -Komplekkations **3** (orangerote Mikrokristalle). Das Mößbauer-Spektrum von **3** bei 200 K zeigt ein Ferrocendublett mit $\text{QS} = 2.384 \text{ mm s}^{-1}$ und $\text{IS} = 0.487 \text{ mm s}^{-1}$ sowie eine Schulter für das $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cp}(\text{aren})]\text{-Dublett}$ bei $\text{QS} = 1.879 \text{ mm s}^{-1}$ und $\text{IS} = 0.487 \text{ mm s}^{-1}$. Die Photolyse von **3** in CH_3CN in Gegenwart eines Äquivalents PPh_3 mit sichtbarem Licht liefert unter selektiver Dekomplexierung der zentralen kationischen FeCp^+ -Einheit in 96% Ausbeute den sechskernigen Neutralkomplex **4** (orange Mikrokristalle) und $[\text{FeCp}(\text{PPh}_3)(\text{NCMe})_2]\text{PF}_6$. Die Oxidation von **3** mit H_2SO_4 liefert nach Ionenaustausch mit NH_4PF_6 -Lösung in 98% Ausbeute das PF_6 -Salz des siebenker-

[*] Prof. Dr. D. Astruc, Dr. J.-L. Fillaut

Laboratoire de Chimie Organique et Organométallique
Université Bordeaux I, URA CNRS Nr. 35
351, Cours de la Libération, F-33405 Talence Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 56846646

Dr. J. Linares
Département de Recherches Physiques
Université Pierre et Marie Curie, URA CNRS Nr. 71
Tour 22, 4, place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05 (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), den Universitäten Bordeaux I und Paris VI sowie der Region Aquitaine gefördert. Wir danken Prof. F. Varret und K. Boukheddaden für ihre Hilfe und die Diskussionen bei der Mößbauer-Spektroskopie, S. Treavett für die Zusammenarbeit bei den Synthesen und Dr. F. Moulines (Talence) für hilfreiche Diskussionen.