

<sup>4</sup>H; H<sup>3</sup>, H<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>5'</sup>), 6.07 (dd,  $J(1',2') = 6.6$  Hz,  $J(1',2'') = 5.8$  Hz, 1H; H<sup>1</sup>'), 7.33 (q,  $J(6, \text{Me}) = 1.2$  Hz, 1H; H<sup>6</sup>); <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 12.8 (Me), 20.7 (*MeCO*), 37.7 (C<sup>2</sup>), 60.2 (C<sup>3</sup>'), 63.0 (C<sup>5</sup>'), 82.3 (C<sup>4</sup>'), 86.8 (C<sup>1</sup>'), 110.7 (C<sup>5</sup>), 134.9 (C<sup>6</sup>), 145.0 (C<sup>2</sup>), 156.1 (C<sup>4</sup>), 170.1 (COMe).

**2\***: Eine Mischung aus 189 mg **3** (0.53 mmol), 145 mg  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  (2.66 mmol, IC-Chemikalien, MSD-Isotopes, Markierungsgrad 99 %), 169 mg gepulvertem 85%igem KOH (2.56 mmol), 4 mL Acetonitril und 1 mL Wasser wurde in einem geschlossenen Gefäß eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  95/5) wurden 111 mg **2\*** (67 %) sowie 14 mg **1\*** (10 %) erhalten [8].  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.94 (d,  $J(\text{Me}, 6)$  = 1.2 Hz, 3 H; Me), 2.15 (s, 3 H;  $\text{MeCO}$ ), 2.3–2.6 (m, 2 H;  $\text{H}^2$ ,  $\text{H}^2'$ ), 4.0–4.5 (m, 4 H;  $\text{H}^3$ ,  $\text{H}^4$ ,  $\text{H}^5$ ,  $\text{H}^5'$ ), 6.13 (t,  $J(1', 2') \approx J(1', 2'')$  = 6.3 Hz, 1 H;  $\text{H}^1$ ), 7.24 (q,  $J(6, \text{Me})$  = 1.2 Hz, 1 H;  $\text{H}^6$ ), 9.66 (d,  $J(^{15}\text{N}, \text{H})$  = 90.9 Hz, 1 H; NH);  $^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.6 (Me), 20.7 ( $\text{MeCO}$ ), 37.5 (C $^2$ ), 60.5 (C $^3$ ), 63.3 (C $^5$ ), 81.6 (C $^4$ ), 85.5 (C $^1$ ), 111.2 (d,  $J(\text{C}, ^{15}\text{N})$  = 6.3 Hz; C $^5$ ), 135.3 (C $^6$ ), 150.2 (d,  $J(\text{C}, ^{15}\text{N})$  = 18.1 Hz; C $^2$ ), 163.9 (d,  $J(\text{C}, ^{15}\text{N})$  = 10.0 Hz; C $^4$ ), 170.2 (COMe).

**1<sup>\*</sup>:** Die Lösung nach der Reaktion von **3** (189 mg, 0.53 mmol), <sup>13</sup>NH<sub>4</sub>Cl und KOH (je ca. 5 Äquiv., siehe oben) wurde mit einem Überschuss wässrigem NH<sub>3</sub> (30proz., 15 mL) und MeOH (15 mL) 1 h bei Raumtemperatur behandelt. Nach Abziehen des überschüssigen NH<sub>3</sub> und des Lösungsmittels im Vakuum lieferte die säulenchromatographische Reinigung **1<sup>\*</sup>** (107 mg, 75%). - <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.91 (d, *J*(Me,6) = 1.2 Hz, 3H; Me), 2.3–2.6 (m, 2H; H'<sup>2</sup>, H<sup>2</sup>'), 3.75–4.05 (m, 3H; H'<sup>4</sup>, H<sup>5</sup>, H<sup>5</sup>'), 4.42 (m, 1H; H<sup>3</sup>'), 6.08 (t, *J*(1',2') ≈ *J*(1',2") = 6.6 Hz, 1H; H<sup>1</sup>'), 7.41 (q, *J*(6,Me) = 1.2 Hz, 1H; H<sup>6</sup>), 9.64 (d, *J*(<sup>15</sup>N,H) = 91.0 Hz, 1H; NH); <sup>13</sup>C-NMR (50.3 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 12.2 (Me), 36.2 (C<sup>2</sup>'), 60.2 (C<sup>3</sup>'), 60.8 (C<sup>5</sup>'), 83.4 (C<sup>4</sup>' oder C<sup>1</sup>'), 84.0 (C<sup>1</sup>' oder C<sup>4</sup>'), 109.5 (d, *J*(C,<sup>15</sup>N) = 6.4 Hz; C<sup>5</sup>), 136.1 (C<sup>6</sup>), 150.4 (d, *J*(C,<sup>15</sup>N) = 17.3 Hz; C<sup>2</sup>), 163.7 (d, *J*(C,<sup>15</sup>N) = 9.9 Hz; C<sup>4</sup>).

Eingegangen am 20. Juni 1994 [Z7050]

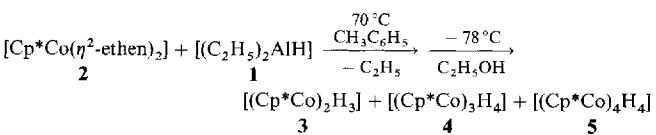
- [1] a) B. L. Gaffney, B. Goswami, R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12607; b) Y. Rhee, C. Wang, B. L. Gaffney, R. A. Jones, *ibid.* **1993**, *115*, 8742, zit. Lit.; c) W. Massefski, A. Redfield, U. D. Sarma, A. Bannerji, S. Roy, *ibid.* **1990**, *112*, 5350; d) D. R. Davis, Z. Yamaizumi, S. Nishimura, C. D. Poulter, *Biochemistry* **1989**, *28*, 4105.
  - [2] Übersichtsartikel zu anti-HIV-wirksamen Nucleosiden: a) D. M. Huryn, M. Okabe, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1745; b) C. Périgaud, G. Gosselin, J.-L. Imbach, *Nucleosides Nucleotides* **1992**, *11*, 903.
  - [3] Bei einer anderen, schriftweisen Synthese wird die Markierung sofort am Anfang eingeführt: a) J. A. Lawson, J. I. DeGraw in *Nucleic Acid Chemistry*, Part 2 (Hrsg.: L. B. Townsend, R. S. Tipson), Wiley, New York, **1978**, S. 921; b) C. D. Poulter, C. L. Livingston, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 755; c) C.-H. Niu, *Anal. Biochem.* **1984**, *139*, 404.
  - [4] T. Ueda in *Chemistry of Nucleosides and Nucleotides*, Vol. 1 (Hrsg.: L. B. Townsend), Plenum Press, New York, **1988**, S. 1.
  - [5] P. Romea, M. Aragonès, J. Garcia, J. Vilarrasa, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7038.
  - [6] Synthetisiert nach der Vorschrift von R. P. Glinski, M. S. Khan, R. L. Kalamas, M. B. Sporn, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4299.
  - [7] Enraf-Nonius-CAD-4 Diffraktometer,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphit-Monochromator; Kristallabmessungen  $0.3 \times 0.2 \times 0.1 \text{ mm}^3$ , orthorhomatisch, Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ,  $a = 7.832(3)$ ,  $b = 15.695(2)$ ,  $c = 28.076(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 3452(2) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1.43 \text{ g cm}^{-3}$ , 5933 gemessene Reflexe, davon 3561 unabhängig, 2220 beobachtet mit  $F > 2\sigma(F)$ , 482 verfeinerte Parameter,  $R = 0.067$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung könnten beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitate angefordert werden.
  - [8] Mit nur je 2 Äquiv.  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  und KOH bei  $30^\circ\text{C}$  wurde **2\*** in 64% Ausbeute erhalten (3% **1\*** und 11% **3**): mit nur 1.2 Äquiv.  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1.0 Äquiv. KOH und 1.2 Äquiv.  $\text{Et}_3\text{N}$  bei  $40^\circ\text{C}$  betrug die Ausbeute ca. 60%, ein Teil der Markierung ging allerdings verloren (das Verhältnis **2\*/2** entsprach 3/1, d. h. teilweise wurde die Nitrogruppe in **3** abgespalten).

# $[(\text{Cp}^{**}\text{CoH})_2 - \mu - \{\eta^2 : \eta^2 - \text{cis} - \mu - |(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al} - \text{CH} = \text{CH} - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2|\}]$ und $\{[\text{Cp}^*(\eta^2 - \text{C}_2\text{H}_4) - \text{CoAl}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2\}$ : Synthese und Struktur ungewöhnlicher Co-Al-Clusterverbindungen\*\*

Jörg J. Schneider\*, Carl Krüger, Matthias Nolte,  
Ingo Abraham, Teja S. Ertel und Helmut Bertagnolli  
*Professor Borislav Bogdanović zum 60. Geburtstag gewidmet*

Bislang sind nur wenige heteronukleare Organometallverbindungen mit Übergangsmetall-Aluminium-Bindung bekannt<sup>[1]</sup>; wohlcharakterisiert hingegen sind intermetallische Phasen wie  $\text{Co}_2\text{Al}_5$  (Al-Al 2.88, Co-Al 2.43 Å) oder auch  $\text{Co}_2\text{Al}_9$  (neunfach koordinierte Co-Zentren, Al-Al 2.83, Co-Al 2.47 Å)<sup>[2]</sup>. Dies deutet darauf hin, daß Verbindungen mit Co-Al-Bindungen prinzipiell stabil sind. Die Strukturen von Organometallverbindungen mit dieser Elementkombination konnten bisher noch nicht bestimmt werden, die Synthese von  $[\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{Al}]^{[3]}$  und von  $[(\text{CO})_3(\text{PMe}_3)\text{CoAl}\{\text{NMe}_2\}(\text{CH}_2)_3\}(\text{CH}_2t\text{Bu})^{[4e]}$  wurden jedoch beschrieben. Für die Ni<sup>0</sup>-katalysierte Alkylaluminium/Alken-Austauschreaktion (Nickeleffekt) werden direkte Ni-Al-Wechselwirkungen diskutiert<sup>[4, 5]</sup>, und Schnöckel et al. gelang kürzlich, im Anschluß an unsere hier beschriebenen Arbeiten, die erste Strukturbestimmung eines solchen Clusters mit Ni-Al-Bindungen<sup>[6]</sup>. Daß Aluminium direkt an Alkenkomplexfragmente mit Übergangsmetallen der 8. Nebengruppe bindet, zeigen unsere Untersuchungen zur Synthese von homonuklearen Hydridocobaltclusterverbindungen. Bei ihrer Herstellung entstehen Cobalt-Aluminium-Cluster als Zwischenprodukte, über deren strukturelle Charakterisierung mit Einkristall-Strukturuntersuchungen und EXAFS-Spektroskopie wir hier berichten.

Das Aluminiumhydrid **1** reagiert bei  $60^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$  langsam mit **2** unter Bildung von Ethen und Ethan. Bei der nachfolgenden Alkoholyse mit Methanol oder Ethanol bei  $-78^\circ\text{C}$  in Pentan schlägt die Farbe der Reaktionslösung augenblicklich von braun nach schwarzrot um, und die Aufarbeitung und fraktionierende Kristallisation der Reaktionsmischung liefert die paramagnetischen Cluster **3** und **4** sowie diamagnetisches **5**<sup>[7]</sup>. Die



aprotische Aufarbeitung der Reaktionsmischung der Umsetzung von **1** und **2** unter Ausschluß von Ethanol (Extraktion mit Pentan/fraktionierende Kristallisation des Rohproduktes aus

[\*] Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider<sup>†+1</sup>, Prof. Dr. C. Krüger, Dr. M. Nolte  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4570 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/306-2980

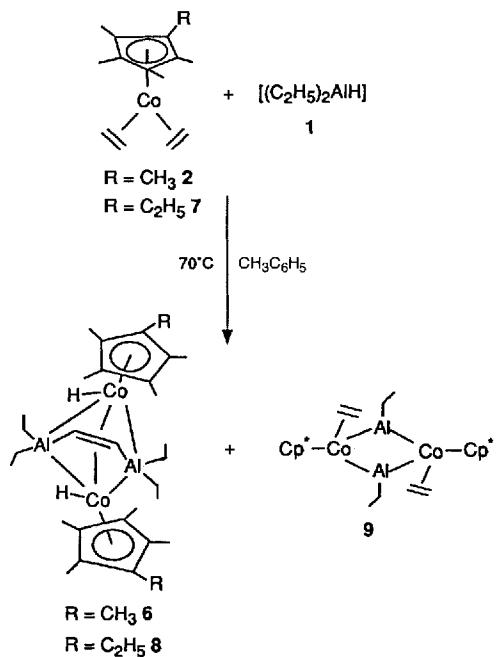
[+] Neue Adresse:

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen  
Telefax: Int. +201/183-2402

Dipl.-Phys. I. Abraham, Dr. T. S. Ertel, Prof. Dr. H. Bertagnolli  
Institut für Physikalische Chemie der Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, D-70511 Stuttgart

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken einem der Gutachter für wertvolle Hinweise. Die Einkristall-Röntgenstrukturuntersuchungen wurden von C. K. und M. N., die EXAFS-Untersuchungen von I. A., T. S. E. und H. B. durchgeführt. Abkürzungen: Cp\* =  $\eta^5$ -Pentamethylcyclopentadienyl, Cp\*\* =  $\eta^5$ -1,2,3,4-Tetramethyl, 5-ethyl-cyclopentadienyl.

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  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **6** mit vollständigem Signalsatz erhalten werden. Daher versuchten wir durch Variation des Cp-Liganden die Löslichkeit sowie das Kristallisierungsverhalten 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  $\text{Cp}^{**}$ -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  $^1\text{H}$ -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  $1810 \text{ cm}^{-1}$  ( $\tilde{\nu}_{1/2} = 40 \text{ cm}^{-1}$ ). Für das  $\text{Cp}^*$ -Derivat **6** ist allerdings keine eindeutige Zuordnung der Co-H-Valenzschwingung möglich. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 1.85$  für **8** und bei  $\delta = 1.90$  für **6** können Protonen an einer  $\text{C}_2$ -Alkeneinheit zugeordnet werden. Die Protonen der unterschiedlichen Ethylreste von **8** erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als insgesamt drei Signalgruppen, wobei jede aus einem Quartett und einem Triplet bestehen.

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

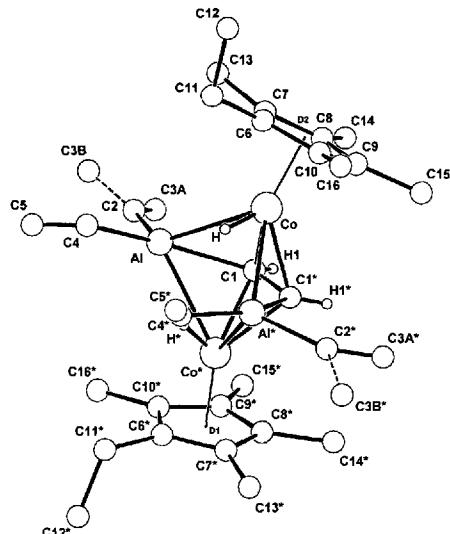


Abb. 1. Molekülstruktur von **8** im Kristall ohne Darstellung der Wasserstoffatome an den  $\text{Cp}^{**}$ -Ringen, den Ethylgruppen sowie der  $\text{C}_2$ -Einheit. Die Positionen der Kohlenstoffatome **C** 2 und **C** 3 an **Al** und **Al\*** sind fehlgeordnet (gestrichelt dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: 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  $\eta^2$  an das  $\pi$ -System dieser  $\text{C}_2$ -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 nicht-bindende Abstand zwischen den beiden Al-Atomen ist mit 3.503 Å sehr groß, sogar größer als der Co-Co-Abstand (Co-Co\* 3.338 Å). Aufgrund des Fehlens einer Al-Al-Bindung lässt sich die  $\text{C}_2$ -Einheit in **8** somit als *cis*-dimetalliertes Olefin auffassen<sup>[9]</sup>.

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<sup>[10]</sup>. Für Aluminiumverbindungen existieren bislang zwei strukturell charakterisierte Beispiele dieser Verbindungsklassen<sup>[11]</sup>. Darin sind die Al-Al-Abstände mit 3.37 Å<sup>[11a]</sup> und 3.47 Å<sup>[11b]</sup> ebenfalls als nicht-bindend anzusehen und in einer entsprechenden Größenordnung wie in **8**. Die Länge der olefinischen C=C-Bindung in **8** ist mit 1.363(5) Å vergleichbar mit der anderer dimetallierter Olefine<sup>[9, 10, 11a]</sup> und unterscheidet sich auch nur geringfügig gegenüber der in freiem Ethen (1.34 Å). Dies spricht für einen stärkeren Beitrag des Alken- $\sigma$  → Donatoranteils gegenüber dem Metall- $\sigma$  →  $\pi^*$ -Acceptoranteil an der Bindung des Co-Dialuminioalken-Molekülfragmentes, der schließlich zu der kurzen  $\mu\text{-}\eta^2:\eta^2$ -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  $\pm 1.6 \times 10^{-3}$  Å). Das deutet auf keine nennenswerte Umhybridisierung der  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatome C1 und C1\* in Richtung auf eine  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung bei der Bildung der Dialuminioetheneinheit hin<sup>[12]</sup>. Die Co-Al-Abstände in **8** sind mit 2.604(1) und 2.598(1) Å im Vergleich zu den Co-Al-Kontakten in **9** (2.336(1), 2.333(1) Å) überraschenderweise sehr lang. Die Atomabstände der beiden Co-Atome zu den C-Atomen C1 und C1\* des *cis*-dialuminiometallierten Ethen-Brückenliganden in **8** liegen im Mittel bei

1.989 Å. Sie sind damit deutlich kleiner als die entsprechenden Al-C-Abstände zu den  $\pi$ -Bindungen der *cis*-dimetallierten Olefineinheiten (2.35 Å) in dimerem 1,4-Dichloro-2,3,5,6-tetramethyl-1,4-dialumina-2,5-cyclohexadien<sup>[11a]</sup>. Für  $\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2$ -überbrückende Alkenliganden, wie sie nun erstmals bei Cobaltverbindungen in **8** beobachtet wurden, sind strukturell charakterisierte Komplexe bislang rar ( $M = \text{Zr}^{[11b]}, \text{Hf}^{[14]}, \text{Sm}^{[15]}$ ). Ein Beispiel eines C<sub>2</sub>-Kohlenstofffragments als  $\sigma\text{-}\mu\text{-}\pi$ -Brücke für vier Metallatome ist bislang nicht bekannt.

Fehlen wichtige Strukturparameter aus Einkristall-Struktundersuchungen, 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<sup>[16]</sup> polikristalliner 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<sub>Ring</sub> 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 Komplextypen **6** und **8** der Angriff der aluminiumorganischen Komponente am cobaltorganischen Edukt **2** bzw. **7** und die  $\pi$ -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 Folgereaktion 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)<sup>[8]</sup>. Eine zu **9** analoge Verbindung konnten wir im Falle der Umsetzung des Cp<sup>\*\*</sup>-Derivates **7** bislang nicht untersuchen. Formal liegt in **9** die Verknüpfung zweier 16-VE-[Cp<sup>\*\*</sup>( $\eta^2$ -ethen)Co]-Einheiten durch [Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)-Gruppen vor. Der Vierring in **9** ist planar, und **9** kristallisiert um ein Inversionszentrum  $C_1$ . 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)

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<sup>[18]</sup>.

Die Reaktion, die zum Aufbau des heterodinuclearen Clusters **9** führt, kann als bimolekulare Eliminierung betrachtet werden<sup>[23]</sup>. 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 öigen, semikristallinen Rückstand mit Pentan, danach mit Ether. Hauptmenge beider Extrakte: rote Kristalle von **6** (Pantan, -30 °C): 360 mg (24.2%). MS (EI, 70 eV, Verdampfungs-temperatur 140 °C),  $m/z$  (%): 557(32), 527(100), 471(22), 386(28), 353(28), 264(23), 133(15), 57(26), 28(28), 27(63).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C, TMS):  $\delta$  = -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=).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C, TMS):  $\delta$  = 10.1 (Cp<sup>\*\*</sup>), 12.47, 12.52, 90.2 (Cp<sup>\*\*</sup>). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 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, Verdampfungs-temperatur 160 °C),  $m/z$  (%): 556(59) [M<sup>+</sup>], 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 öigen rohen Reaktionsprodukt der Umsetzung durch Lösen in Diethylether/Acetonitril (3:1) und anschließendes langsame Abkühlen, zuerst auf 0 °C, dann bis auf -30 °C erhalten. Weiteres **8**, insgesamt bis zu einer Gesamtausbeute von ca. 30%, kann durch längeres Kühlen 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).  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C, TMS):  $\delta$  = 2.33 (q, 4H, CH<sub>2</sub> an Cp<sup>\*\*</sup>), 1.85 (s, 2H, HC=), 1.69 (t, 6H), 1.61 (s, 12H, CH<sub>3</sub> an Cp<sup>\*\*</sup>), 1.54 (s, 12H, CH<sub>3</sub> an Cp<sup>\*\*</sup>), 1.54 (t, 6H, COSY-Zuordnung), 0.87 (q, 4H), 0.69 (t, 6H), 0.46 (q, 4H), -18.01 (s).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 27 °C, TMS)  $\delta$  = 10.0, 12.52, 12.56, 14.3, 19.1, 37.7, 89.7, 90.6, 95.5. IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>] = 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. Priemermeier, 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. Schwarzhans, 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. Klömann, Y. H. Tsay, C. Krüger, G. Wilke, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1267.  
[6] C. Dohmeier, H. Krautschied, 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**: C<sub>32</sub>H<sub>60</sub>Al<sub>2</sub>Co<sub>2</sub>,  $M = 616.7$ , Kristallgröße 0.28 × 0.28 × 0.46 mm,  $a = 20.230(6)$ ,  $b = 8.723(1)$ ,  $c = 19.922(4)$  Å,  $\beta = 106.24(2)^\circ$ ,  $V = 3375.0$  Å<sup>3</sup>,  $T = 20$  °C,  $\rho_{\text{ber}} = 1.21$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 10.50$  cm<sup>-1</sup>,  $Z = 4$ , monoklin. Raumgruppe C<sub>2</sub>/c (Nr. 15), Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda = 0.71069$  Å, Meßmethode  $\omega$ -2 $\theta$ , 4226 gemessene Reflexe [ $\pm h, +k, +l$ ],  $[\sin \theta]/I_{\text{max}} = 0.65$  Å<sup>-1</sup>, 3969 unabhängige und 2817 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], 175 verfeinerte Parameter, alle H-Atomanpositionen bis auf die an Co und Co<sup>\*</sup> sowie C<sub>1</sub> und C<sub>1</sub>\* berechnet und nicht in die Verfeinerung mit dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren aufgenommen, an Co und C<sub>1</sub> ge-

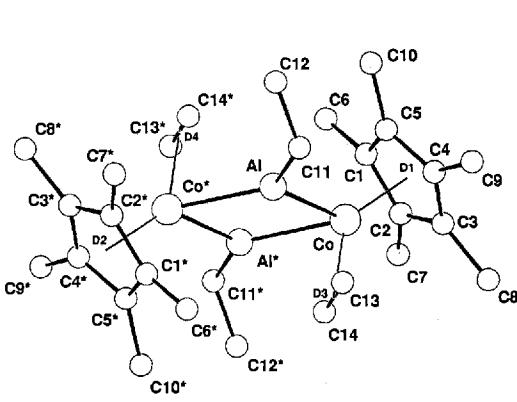


Abb. 2. Molekülstruktur von **9** im Kristall ohne Darstellung der Wasserstoffatome. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Al-Al\* 2.663(3), Co-Al 2.336(1), Co-Al\* 2.333(1), Al-C(11) 1.976(3); Co\*-Al-Co 110.4(1), Al\*-Co-Al 69.6(1), Co-Al-C(11) 123.8(1), Co\*-Al-C(11) 125.7(1), C(13)-Co-Al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

funden und mit in die Verfeinerung aufgenommen. Die Kohlenstoffpositionen C 2 und C 3 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 e Å<sup>-3</sup>. Kristallstrukturanalyse von **9**:  $C_{28}H_{48}Al_2Co_2$ ,  $M = 556.6$  g mol<sup>-1</sup>, Kristallgröße 0.32 × 0.39 × 0.46 mm,  $a = 8.486(1)$ ,  $b = 17.989(7)$ ,  $c = 9.792(2)$  Å,  $\beta = 106.89(1)^\circ$ ,  $V = 1430.3$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}} = 1.29$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 12.32$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 592$  e,  $Z = 2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\lambda = 0.71069$  Å, Meßmethode  $\omega-2\theta$ , 5412 gemessene Reflexe ( $\pm h, k, l$ ), [ $\sin \theta/2\lambda$ ]max 0.74 Å<sup>-1</sup>, 4962 unabhängige und 3808 beobachtete Reflexe [ $I > 2\sigma(I)$ ], 145 verfeinerte Parameter, Schweratom-Methode, H-Atompositionen an den Cp\*-Ringen und den Ethylgruppen berechnet und in die Verfeinerung mit dem Kleinste-Fehlerquadrat-Versfahren 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 e Å<sup>-3</sup>. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58292 angefordert werden.

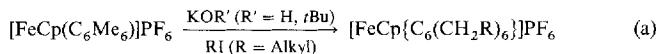
- [9] a) D. M. Hoffman, R. Hoffman, *Organometallics* **1982**, *1*, 1299; b) J. T. Mague, *Polyhedron* **1992**, *11*, 677; c) M. Cowie, G. Vasapollo, B. R. Sutherland, J. P. Emett, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2648; d) J. T. Mague, *ibid.* **1983**, *22*, 45; e) F. R. Lemke, D. Szalda, R. M. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8466; f) W. Kaminski, J. Kopf, G. Thirase, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1531.
- [10] a) W. Beck, B. Niemer, 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**, *98*, 929; b) H. Hoborg, V. Gotor, A. Milchereit, C. Krüger, J. C. Sekutowski, *ibid.* **1977**, *89*, 563 bzw. **1977**, *16*, 539.
- [12] C. Krüger, J. C. Sekutowski, H. Hoborg, 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. Ullipbarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 219.
- [16] EXAFS-Messungen an **6** und **8**: Transmissions-EXAFS-Messungen an polycristallinen, mit Polyethylen verriebenen Proben von **6** und **8** wurden am HASYLAB in Hamburg am Meßstand RÖMO II durchgeführt. Si(31)-Doppelkristallmonochromator, 30%  $I_0$ -Reduktion bei Unterdrückung höherer Ordnungen durch Kristallverkippung, N<sub>2</sub>-Ionisationskammern für  $I_0$ - und  $I_1$ -Messung, Meßbereich 7630–8715 eV, Meßpunkte oberhalb der Absorptionskante äquidistant im  $k$ -Raum,  $\Delta k = 0.04$  Å<sup>-1</sup>, Auswertung der Absorptionspektren nach Lit. [17]. Die Positionen der Absorptionskanten in **6** und **8** wurden durch Faltung des kantennahen Bereiches der Absorptionsspektren mit einer Schar von Gaußfunktionen bestimmt [17]. Anpassung der  $k^3 \chi(k)$ -Funktionen für  $2 \text{ Å}^{-1} \leq k \leq 12.5 \text{ Å}^{-1}$  nach Fourier-Filtering im  $k$ -Raum (Rechteckfenster,  $1.18 \text{ Å} \leq r > 2.48 \text{ Å}$  für **6**,  $1.02 \text{ Å} \leq r \leq 2.26 \text{ Å}$  für **8**). Streuamplituden, Streuphasen,  $S_0^2(k)$  und  $\chi(k)$  gemäß FEFF V 3.1 Fitparameter:  $R$ ,  $N$  und  $\sigma^2$  für jede Koordinationsschale in **6** und **8**.
- [17] T. S. Ertel, H. Bertagnoli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 690.
- [18] D. J. Brauer, C. Krüger, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *34*, 1293; (Al<sub>10</sub>an der Waag: 1.531 Å). Im Vergleich zu  $[Al_1Te_{10}]$  (Al-Al 2.660(1) Å) [19],  $[(CH_3SiMe_3)_2Al_2]$  (Al-Al 2.660(1) Å) [20] und  $[K_2[Al(iBu)_4]]$  (Al-Al 2.685 Å) [21] sowie  $[\{\eta^5-Cp^*\}Al_4]$  (Al-Al 2.773(4)) [22] erscheint die Annahme von Al-Al-Bindungen gerechtfertigt. Dies ergibt für **9** die Formulierung als Bicyclo[1.1.0]-1,3-dicobalta-2,4-dialuminabutan. Unter Berücksichtigung der 18VE-Regel ist für **9** keine Al-Al-Bindung zu formulieren und es resultiert ein 1,3-Dicobalta-2,4-dialuminacyclutan.
- [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; b) 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:  $MR + M'H \rightarrow M-M' + RH$  sind für eine Reihe von Dimetallkombinationen 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<sup>[11]</sup> und als Biosensoren<sup>[22]</sup> verwendet werden. Seit kurzem sind anorganische<sup>[33]</sup> und metallorganische<sup>[44]</sup> molekulare „Bäume“ zugänglich, neuartige polynucleare Verbindungen, die zwischen einkernigen und polymeren Komplexen stehen. Diese wohldefinierten molekularen Verbindungen sollten für die Herstellung von Dendrimeren<sup>[55]</sup>, in der Molekularelektronik<sup>[66]</sup> sowie in der Multielektronen-Redoxkatalyse<sup>[77]</sup> 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<sup>[77]</sup> induziert.  $[FeCp(C_6Me_6)]PF_6$  reagiert mit Base im Überschuß und einem Alkylhalogenid nach Gleichung (a) selektiv unter Hexasubstitution<sup>[77]</sup>.



Da die Einführung der metallorganischen Gruppen in die „Baumäste“ zum Teil umständlich ist und eine mehrstufige Synthese verlangt<sup>[8a]</sup>, haben wir unsere Forschung auf die direkte Übertragung metallorganischer Fragmente im Polyalkylierungsprozeß<sup>[8b]</sup> gerichtet und beschreiben hier unsere ersten Ergebnisse. Wir konnten sowohl die reduzierte als auch die oxidierte Form einer heptanuclearen Hexaferrocenverbindung isolieren und charakterisieren<sup>[9]</sup>. Die zentrale Eisensandwicheinheit 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  $[Fe^{II}Cp(C_6Me_6)]PF_6$  **2** liefert in 65% Ausbeute das PF<sub>6</sub>-Salz des siebenkernigen Fe<sup>II</sup>-Komplexbakions **3** (orangerote Mikrokristalle). Das Mößbauer-Spektrum von **3** bei 200 K zeigt ein Ferrocendublett mit  $QS = 2.384$  mms<sup>-1</sup> und  $IS = 0.487$  mms<sup>-1</sup> sowie eine Schulter für das  $[Fe^{II}Cp(\text{aren})]$ -Dublett bei  $QS = 1.879$  mms<sup>-1</sup> und  $IS = 0.487$  mms<sup>-1</sup>. Die Photolyse von **3** in CH<sub>3</sub>CN in Gegenwart eines Äquivalents PPh<sub>3</sub> mit sichtbarem Licht liefert unter selektiver Dekomplexierung der zentralen kationischen  $FeCp^+$ -Einheit in 96% Ausbeute den sechs-kernigen Neutralkomplex **4** (orange Mikrokristalle) und  $[FeCp(PPh_3)(NCMe)_2]PF_6$ . Die Oxidation von **3** mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liefert nach Ionenaustausch mit NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>-Lösung in 98% Ausbeute das PF<sub>6</sub>-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. + 33 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. Boukreddaden 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.