

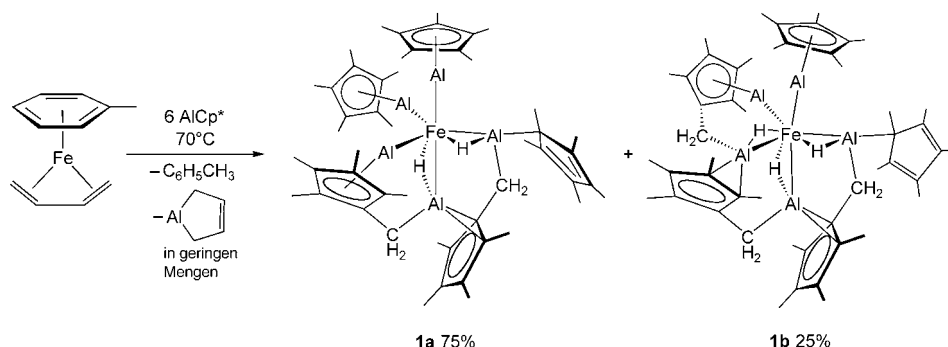
C-H-aktivierte Isomere von $[M(\text{AlCp}^*)_5]$ ($M = \text{Fe}, \text{Ru}$)**

Tobias Steinke, Mirza Cokoja, Christian Gemel,
Andreas Kempter, Andreas Krapp, Gernot Frenking,
Ulrich Zenneck und Roland A. Fischer*

Quantenchemische Rechnungen an den Modellverbindungen $[\text{Fe}(\text{ECH}_3)_5]$ ($E = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) legen die Existenz von homoleptischen, trigonal-bipyramidalen d^8 -Metall-Komplexen der exotischen Liganden E^1R ($R = \text{C}(\text{SiMe}_3)_3$, Cp^*) nahe.^[1] Die M-E-Bindungen sind stark und von Coulomb-Effekten bestimmt, die π -Acceptorereigenschaften von E^1R sind schwach für $R = \text{Cp}^*$, für Alkylreste R aber deutlich stärker.^[2] Bekannt sind jedoch nur die d^{10} -Komplexe $[\text{M}(E^1R)_4]$ ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$), deren Analogie zu $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ und $[\text{M}(\text{PR}_3)_4]$ die Verwandtschaft von E^1R mit CO- bzw. Phosphan-Liganden unterstreicht,^[3] sowie die Cluster $[\text{M}_n(E\text{Cp}^*)_b]$, die ebenfalls tetraedrisch koordiniertes Pd oder Pt enthalten.^[4] Zwar wurde über $[\text{Fe}(\text{AlCp}^*)(\text{CO})_4]$ und verwandte CO-substituierte Komplexe immer wieder berichtet,^[5,6] die Frage, welche

Koordinationszahl n in homoleptischen $[\text{M}(E^1R)_n]$ -Verbindungen erreicht werden kann, blieb jedoch offen: Ist $n = 5$ möglich, vielleicht auch $n = 6$, oder sogar mehr? Steht nicht der Platzbedarf von ECp^* (Tolman-Winkel von 112° für $E = \text{Ga}$ ^[7]) der Stabilität von Komplexen $[\text{M}(\text{ECp}^*)_n]$ mit $n > 4$ grundsätzlich entgegen? Das Beispiel $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{ECp}^*)_3]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $E = \text{Al}, \text{Ga}$) zeigt immerhin, dass drei ECp^* -Liganden problemlos in facialear Anordnung gebunden sein können.^[8] Daher wandten wir uns Komplexen des Typs $[\text{Fe}(\text{AlCp}^*)_n]$ zu; zur Einführung des AlCp^* -Liganden wählten wir die Fe^0 -Quelle $[\text{Fe}(\eta^6\text{-toluol})(\eta^4\text{-butadien})]$.^[9]

Wird gemäß Schema 1 eine rote Suspension von $[\text{Fe}(\eta^6\text{-toluol})(\eta^4\text{-butadien})]$ mit 6 Äquivalenten AlCp^* in Toluol auf 80°C erwärmt, so bildet sich rasch eine orangefarbene Lösung. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten deuten auf ein Gemisch zweier Produkte im Verhältnis von 3:1 hin und schließen die Struktur $[\text{Fe}(\text{AlCp}^*)_5]$ aus! Charakteristische Resonanzen bei hohem Feld ($\delta = -18$ bis -20 ppm) und Vielfalt sowie Aufspaltung der Cp^* -Signale im aliphatischen Bereich legen eine C-H-Aktivierung einzelner Methylgruppen nahe. Aus der Toluol-Lösung des Produktgemischs ist **1a** durch Kristallisation innerhalb weniger Minuten bei -30°C in 35 % Ausbeute gut abtrennbar. Die gelben, prismatischen Kristalle sind gemäß ^1H -NMR-Spektroskopie frei von **1b**;



Schema 1. Synthese von **1a** und **1b**, Isomeren des hypothetischen $[\text{Fe}(\text{AlCp}^*)_5]$ (Anteile im Reaktionsgemisch in Prozent gemäß ^1H -NMR-Daten).

[*] Dr. T. Steinke, Dipl.-Chem. M. Cokoja, Dr. C. Gemel,
Dipl.-Chem. A. Kempter, Prof. Dr. R. A. Fischer
Lehrstuhl für Anorganische Chemie II –
Organometallics & Materials
Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4174
E-mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de
Dipl.-Chem. A. Krapp, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie
Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
Prof. Dr. U. Zenneck
Institut für Anorganische Chemie
Universität Erlangen-Nürnberg
91058 Erlangen (Deutschland)

[**] Organometallkomplexe von d-Block-Elementen, XXXVII. Mitteilung; XXXVI Mitteilung siehe Lit. [16]. $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

eine Umkristallisation dieser Probe ergab Einkristalle von **1a**. Kristallisation aus der Mutterlauge über längere Zeit führt zu einem größeren Anteil von **1b** im Feststoff, reines **1b** wurde jedoch nicht erhalten. Mehrmalige fraktionierende Kristallisation lieferte gelbe Einkristalle (ca. 5 %), die **1a** zu ca. 50 % und **1b** zu ca. 50 % enthalten. Reines **1a** kann auch durch mehrstündiges Erhitzen in Toluol auf 110°C nicht in **1b** überführt werden.

Die Kristallstrukturanalyse von **1a** belegt die nach NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse vermutete Zusammensetzung (Abbildung 1). Zwei Methylgruppen von verschiedenen Cp^* -Ringen (an Al3 und Al4) sind C-H-aktiviert. Die Methylenheiten (C30 und C39) sind leicht aus der Ebene der Cyclopentadienylringe herausgebogen (ca. 15°) und an die benachbarten Atome Al4 bzw. Al5 gebunden. So ergibt sich ein dreizähliger Chelatligand der Form $\{(\eta^1\text{-Cp}^*\text{Al})\text{-CH}_2\text{-(}\eta^2\text{-C}_3\text{Me}_4\text{Al)-CH}_2\text{-(}\eta^1\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Al)}\}$. Die Koordinationsumgebung des Eisenzentrums lässt sich als Übergang zwischen einer trigonal-bipyramidalen und einer quadratisch-

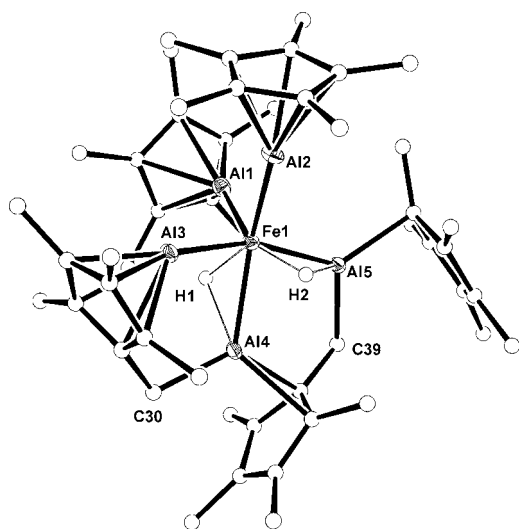


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1a** im Festkörper (ORTEP-Darstellung, Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Fe und Al; die C-Atome wurden der Übersicht wegen isotrop dargestellt, nicht überbrückende H-Atome sind weggelassen). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe1-Al1 2.2124(15), Fe1-Al2 2.2419(15), Fe1-Al3 2.2404(15), Fe1-Al4 2.3686(15), Fe1-Al5 2.3272(14), Fe1-H1 1.59(8), Al4-H1 1.88(8), Fe1-H2 1.46(7), Al5-H2 1.89(7), Al4-C30 2.030(5), Al5-C39 1.990(4), $\text{Cp}^*_{\text{Zentrum}}\text{-Al1}$ 1.914, $\text{Cp}^*_{\text{Zentrum}}\text{-Al3}$ 1.891; Al1-Fe1-Al2 90.44(6), Al1-Fe1-Al3 108.83(6), Al1-Fe1-Al4 118.07(6), Al1-Fe1-Al5 88.02(5), Al2-Fe1-Al3 84.78(6), Al2-Fe1-Al4 150.52(6), Al2-Fe1-Al5 106.21(6), Al3-Fe1-Al4 79.19(5), Al3-Fe1-Al5 160.09(5), Al4-Fe1-Al5 83.55(5), $\text{Cp}^*_{\text{Zentrum}}\text{-Al1-Fe1}$ 161.00, $\text{Cp}^*_{\text{Zentrum}}\text{-Al2-Fe1}$ 172.22, $\text{Cp}^*_{\text{Zentrum}}\text{-Al3-Fe1}$ 149.43, Al1-Fe1-Al2-Al4 165.9(5).

pyramidalen Struktur beschreiben. Die Atome Fe, Al1, Al2 und Al4 liegen nahezu in einer Ebene (Winkelsumme 359.03°) während die „axialen“ Positionen Al3 und Al5 mit einem Winkel Al3-Fe-Al5 von 160.09(5)° aufgrund der Brücke Fe1-H2-Al5 deutlich in Richtung von Al2 und Al4 abgewinkelt sind.

Die überbrückenden Atome H1 und H2 wurden lokalisiert und sind frei verfeinert (Fe1-H1 1.59(8) Å, Fe1-H2 1.46(7) Å, Al4-H1 1.88(8) Å, Al5-H2 1.89(7) Å). Vergleichbare Komplexe mit Fe-H-Al-Strukturelementen sind nicht bekannt. Typische Fe-H-Bindungslängen in Fe-H-Fe-Brücken liegen zwischen 1.5 und 1.8 Å,^[10] und der Al-H-Abstand in **1a** ist dem in $[\text{Ni}(\text{AlCp}^*)_3(\text{HAlCp}^*\text{Ph})]$ (Al-H 1.76(3) Å) sehr ähnlich.^[11] Die Fe-Al-Bindungslängen spiegeln die formalen Oxidationsstufen der Al-Zentren wider: Al^I für AlCp^* (Al1, Al2 und Al3) und Al^{III} für die Fragmente $[\text{HAl}(\text{Cp}^*)(\text{CH}_2\text{C}_5\text{Me}_4)]$ (Al4 und Al5). Die Fe-Al^I-Abstände liegen zwischen 2.2124(15) und 2.2419(15) Å. Im Vergleich dazu sind die Fe-Al^{III}-Abstände infolge der höheren Koordinationszahl und veränderten elektronischen Situation um rund 10 pm aufgeweitet (2.3272(14) und 2.3686(15) Å).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **1a** in C₆D₆ (298 K) zeigt zwei Singuletts bei $\delta = 2.20$ (15 H) und 1.82 ppm (30 H) für die fluktuierenden C₅Me₅-Gruppen an Al5 ($\eta^1\text{-Cp}^*$) sowie Al1 und Al2 ($\eta^5\text{-Cp}^*$). Die Methylgruppen der beiden aktivierten Cp*-Ringe rufen vier schwächere Signale mit gleicher Intensität bei $\delta = 2.23$ (6 H), 2.09 (6 H), 1.88 (6 H) und 1.63 ppm (6 H) hervor. Für die verbrückenden CH₂-Gruppen wurden

zwei Singuletts bei $\delta = 1.04$ (2 H, CH₂) und 0.76 ppm (2 H, CH₂) detektiert. Nur ein Signal bei $\delta = -19.00$ ppm (s, 2 H) wurde für die beiden hydridischen H-Atome H1 und H2 beobachtet. Die unsymmetrische Struktur von **1a** im Festkörper lässt jedoch zwei Hydrid-Resonanzen erwarten: Offenbar liegt ein fluktuierendes Verhalten vor. Zwischen 25 °C und 80 °C wurde in C₆D₆ keine Verbreiterung der Signale beobachtet. Eine reversible Aktivierung der C-H-Bindung als Ursache für die Fluktualität in Lösung ist deshalb unwahrscheinlich. Vermutlich tauschen H1 und H2 sehr rasch aus, was auch mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen im Einklang ist. Das ²⁷Al-NMR-Spektrum zeigt nur ein sehr breites Signal bei $\delta = -2.5$ ppm ($[\text{Fe}(\text{AlCp}^*)(\text{CO})_4]$: $\delta = 0.4$ ppm^[5]), möglicherweise sind die übrigen, vermutlich sehr breiten ²⁷Al-Resonanzen (für die Al^{III}-Zentren) zusätzlich durch ein Probenkopfsignal ($\delta = 66.8$ ppm) verdeckt.

Quantenchemische Rechnungen^[12] ergaben eine sehr gute Übereinstimmung der für **1aM** berechneten mit den für **1a** gefundenen Strukturparametern (siehe die Hintergrundinformationen), allerdings mit einer Ausnahme: Das Atom H1 von **1aM** ist den Rechnungen zufolge eher terminal gebunden und liegt sogar etwas näher an Al1 (2.103 Å) als an Al4 (2.156 Å). Dies kann als Hinweis auf eine sehr flache Potentialfläche für die H-Wanderung gewertet werden, was eine Unterscheidung zwischen terminalem Hydrid (klassisch) und überbrückter Struktur obsolet macht, zumal es sich um dynamische Gebilde handelt.^[13]

Erstaunlicherweise ist die hypothetische Struktur von $[\text{Fe}(\text{AlCp}^*)_5]$ mit fünf Fe-Al-Bindungen und intakten Cp*-Liganden ohne überbrückende H-Atome kein Minimum. Die Geometrieoptimierung einer Struktur mit lokaler D_{3h} -Symmetrie am Fe ohne Symmetrieeinschränkung führt zu **1aM**, für das eine Frequenzrechnung keine imaginären Moden ergab. Eine Rechnung mit erzwungener C_s-Symmetrie führt zu einer Struktur mit intakten Methylgruppen, aber mit η^1 -koordinierten Cp*-Ringen, die 22.0 kcal mol⁻¹ über dem Energieminimum liegt. Die Triebkraft für die C-H-Aktivierung ist also erheblich. Die Analyse der Ladungsverteilung mithilfe der Natural-Bond-Orbital(NBO)-Methode^[14] ergibt deutliche Unterschiede zwischen terminalen und verbrückenden Atomen. Die Methylen-Kohlenstoffatome C39 (−1.06) und C30 (−1.04) sind stärker negativ geladen als die Kohlenstoffatome der Methylgruppen (−0.64 bis −0.67). Die mit C39 und C30 verbundenen Aluminiumatome Al5 (+1.16) und Al4 (+1.24) tragen entsprechend eine größere positive Partialladung als Al3 (+0.92), Al2 (+0.75) und Al1 (+0.94). Die Atome H1 (−0.17) und H2 (−0.16) sind negativ geladen und eindeutig hydridisch, während die anderen H-Atome schwach positiv geladen sind.

Die aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten postulierte Molekülstruktur von **1b** (Schema 1) wurde durch eine Einkristallstrukturanalyse eines Mischkristalls von **1a** und **1b** gestützt (siehe Hintergrundinformationen). Strukturlösung und Verfeinerung erfolgten unter der Annahme einer Fehlordnung der beiden isomeren Komplexe auf die Positionen in der Elementarzelle; Überstrukturreflexe waren nicht erkennbar. Die Molekülstrukturen von **1a** und **1b** im Mischkristall sind einander sehr ähnlich, allerdings sind in **1b** drei Cp*-Ringe C-H-aktiviert (an Al3, Al4 und Al5). Deutlich unter-

schiedlich ist dadurch der Verkippungswinkel des Cp*-Rings an Al4 in Bezug auf die Al4-Cp*_{Zentrum}-Achse. Während in **1a** der Cp*-Ring symmetrisch im η^5 -Modus an Al4 koordiniert, ist diese Einheit in **1b** als $(\eta^3\text{-Cp}^*)\text{Al}$ zu beschreiben. Gleichzeitig findet sich in **1b** die Cp*-Einheit des benachbarten Al5 näher an Al4 als in **1a**, sodass sich ein kurzer Abstand Al4-C46 von 2.146 Å ergibt. Die Strukturparameter der Schweratome von **1a** und **1b** im Mischkristall sind aufgrund der Fehlordnung kaum unterscheidbar, sie weichen aber sehr wohl von denjenigen in reinem **1a** ab. Zur genaueren Charakterisierung von **1b** wurden daher quantentheoretische Rechnungen durchgeführt (RI-BP86/SVP). Demnach stellt die Modellverbindung **1bM** (Abbildung 2) ein Minimum dar und ist energetisch nahezu identisch mit der zweifach aktivierten Struktur **1aM** (+0.16 kcal mol⁻¹).

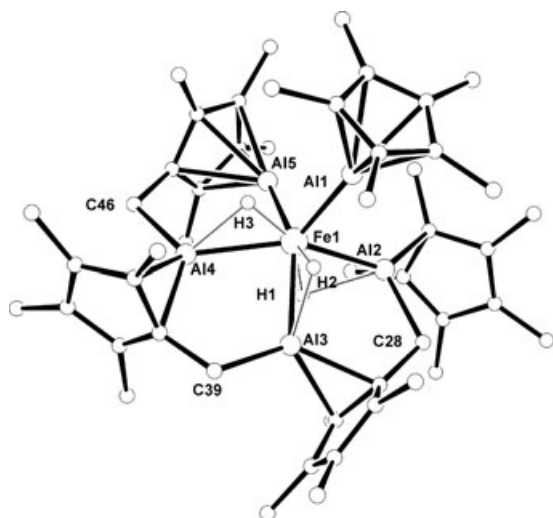
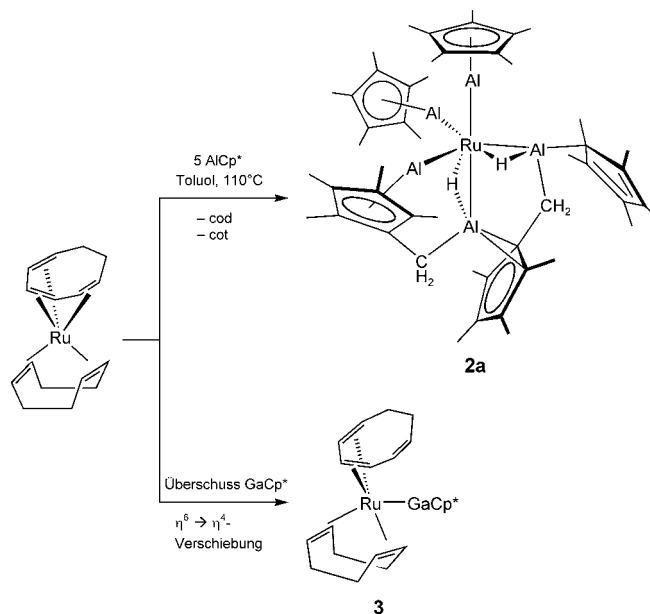


Abbildung 2. Berechnete Molekülstruktur **1bM**. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Fe1-Al1 2.223, Fe1-Al2 2.378, Fe1-Al3 2.405, Fe1-Al4 2.444, Fe1-Al5 2.263, Cp*_{Zentrum}-Al1 1.923, Cp*_{Zentrum}-Al5 1.893; Al1-Fe1-Al2 82.96, Al1-Fe1-Al3 119.42, Al1-Fe1-Al4 127.59, Al1-Fe1-Al5 95.10, Al2-Fe1-Al3 85.23, Al2-Fe1-Al4 149.41, Al2-Fe1-Al5 95.75, Al3-Fe1-Al4 80.41, Al3-Fe1-Al5 145.24, Al4-Fe1-Al5 81.17, Cp*_{Zentrum}-Al1-Fe1 163.55, Cp*_{Zentrum}-Al5-Fe1 148.97, Al1-Fe1-Al3-Al5 172.5.

Die Atome H1, H2 und H3 überbrücken die Bindungen Fe-Al(2,3,4). Die CH₂-Gruppen bedingen kleine Al-Fe-Al-Winkel von 80–85° während der Winkel Al5-Fe1-Al2 mit 95.75° größer ist. Insgesamt ist die Struktur von **1bM** infolge der drei Fe-H-Al-Brücken noch deutlicher in Richtung auf eine quadratische Pyramide mit Al1 an der Spitze verzerrt als die von **1aM** (bzw. **1a**). Der apicale Ligand Al1 weicht dabei in Richtung der offenen Seite zwischen Al2 und Al5 aus, was sich in kleinen Winkeln Al1-Fe1-Al(2,5) (82.96 und 95.10°) und größeren Winkeln Al1-Fe1-Al(3,4) (119.42 und 127.59°) äußert. Insofern ist ein vierfach aktiviertes Produkt wegen sterischer Einschränkungen vermutlich ungünstig. Ob eine solche Situation für oktaedrische Komplexe [M(AlCp*)₆] möglich ist, wird sich zeigen.

Die Aktivierung von AlCp*-Liganden ist nicht auf [Fe(AlCp*)₅] beschränkt (siehe Hintergrundinformationen). [Ru(η^4 -cod)(η^6 -cot)]^[15] reagiert mit AlCp* in Toluol bei

110°C in 60% Ausbeute zum RuAl₅-Komplex **2a** (Schema 2), der isostrukturell zu **1a** ist. Eine zu **1b** analoge Verbindung **2b** wurde nicht identifiziert. Während [Fe(η^6 -toluol)(η^4 -butadien)] gegenüber GaCp* inert ist, reagiert



Schema 2. Synthese von **2a** und **3**. cod = 1,5-Cyclooctadien; cot = 1,3,5-Cyclooctatrien.

[Ru(η^4 -cod)(η^6 -cot)] mit GaCp* quantitativ zum Monoaddukt [Ru(η^4 -cod)(η^4 -cot)(GaCp*)] (**3**). Die Bildung von [Ru(GaCp*)₅], oder C-H-aktivierten Isomeren davon, ließ sich aber auch mit einem großem Überschuss an GaCp* nicht erreichen. InCp* ist gegenüber den eingesetzten Fe⁰- und Ru⁰-Quellen inert.

Wir vermuten, dass niedrig koordinierte Zwischenstufen [Fe(AlCp*)_n] ($n < 5$) auf dem Weg zu **1a** und **1b** die wohl intramolekularen C-H-Aktivierungen ermöglichen. So bilden sich aus [Cp*RhMe₂L] (L = dmsO, py) und ECp* (E = Al, Ga) zwitterionische Spezies [Cp*Rh(C₅Me₄EMe₃)] über die isolierbaren Zwischenstufen [Cp*RhMe₂(ECp*)].^[16a] Die intramolekulare C-C-Aktivierung läuft dabei ebenfalls am Gruppe-13-Metall E und nicht am Rh ab.^[16b] Die Koordination von AlCp* steigert also die Elektrophilie des Al-Atoms erheblich,^[1,2] begünstigt die C-H-Aktivierung und begrenzt so die Zugänglichkeit der Grundkörper [M(AlCp*)_n]. Die Umsetzung von [RuCl₂(PPh₃)₃] mit 6 Äquivalenten GaCp* ergibt allerdings quantitativ [RuCl₂(GaCp*)₆], wobei die beiden Cl-Liganden in der Peripherie um das Ru^{II}-Zentrum jeweils zwei GaCp*-Liganden verbrücken und somit die C-H-Aktivierung blockieren (siehe Hintergrundinformationen). Dieses letzte unserer Beispiele weist immerhin einen Weg zu [M(ECp*)_n] mit $n \geq 6$.^[17,18]

Experimentelles

1a: [Fe(η^6 -toluol)(η^4 -butadien)] (0.100 g, 0.495 mmol) und [(AlCp*)₄] (0.478 g, 0.742 mmol) wurden in Toluol suspendiert und auf 80°C erwärmt (2 h). Nach Filtration der orangefarbenen Lösung und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum (25°C, 10⁻² Torr) wurde

der gelbe, mikrokristalline Rückstand in warmem Toluol (6 mL) aufgenommen und das Produkt durch Abkühlen auf -30°C innerhalb von 2 h kristallisiert. Ausbeute: 0.274 g (64 %). Eine Fraktion von **1a**, die nur geringe Mengen an **1b** enthält, konnte bereits nach wenigen Minuten isoliert werden (0.145 g, 35 %). Zers. 265°C . $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz, 25°C): $\delta = 2.23$ (s, 6H, CH_3), 2.20 (s, 15H, CH_3), 2.09 (s, 6H, CH_3), 1.88 (s, 6H, CH_3), 1.82 (s, 30H, CH_3), 1.63 (s, 6H, CH_3), 1.04 (s, 2H, CH_2), 0.76 (s, 2H, CH_2), -19.00 ppm (s, 2H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 62.9 MHz, 25°C): $\delta = 126.9$ (C_5Me_5), 123.9 (C_5Me_5), 118.9 (C_5Me_5), 118.2 (C_5Me_5), 114.8 (C_5Me_5), 112.7 (C_5Me_5), 112.6 (C_5Me_5), 110.5 (C_5Me_5), 17.3 (CH_2), 15.1 (CH_2), 14.3 (C_5Me_5), 12.3 (C_5Me_5), 12.2 (C_5Me_5), 11.2 (C_5Me_5), 11.1 (C_5Me_5) 11.0 ppm (C_5Me_5). $^{27}\text{Al-NMR}$ (C_6D_6 , 65.2 MHz, 25°C): $\delta = -2.5$ ppm. C-H-Analyse: ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{75}\text{Al}_5\text{Fe}$: C 69.28, H 8.72 %; gef.: C 69.43, H 8.84 %.

1b wurde nicht in reiner Form erhalten, sondern nur als Mischkristall mit **1a**. Die Mutterlauge der obigen Präparation von **1a** wurde eingengt und längere Zeit bei -30°C gelagert. Mehrmalige fraktionierende Kristallisation erhöht den Anteil von **1b** in den Kristallen. $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz, 25°C): $\delta = 2.02$ (s, 15H, CH_3), 1.77 (s, 15H, CH_3), 1.03–0.75 (m, 6H, CH_2), -18.17 ppm (nur die charakteristischen Signale sind aufgeführt, siehe auch die Hintergrundinformation).

Kristallstrukturanalysen (Oxford-Excalibur-2-Diffraktometer): Die Strukturlösung und -verfeinerungen erfolgte mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXL-97.^[19] **1a**: $\text{C}_{50}\text{H}_{75}\text{Al}_5\text{Fe}$, $M_r = 866.88$, $0.30 \times 0.25 \times 0.15$ mm, monoklin, $P2(1)/n$, $a = 10.930(3)$, $b = 20.473(5)$, $c = 21.400(6)$ Å, $\beta = 94.71(2)^{\circ}$, $V = 4772(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.206$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 103(2)$ K. 34170 gemessene Reflexe (8437 unabhängig), $R(\text{int}) = 0.0846$, $R1 = 0.0986$, $wR2(F^2) = 0.1752$. Die Atome H1 und H2 ließen sich lokalisieren; sie wurden in die abschließende Strukturverfeinerung mit Lage- und Schwingungsparametern aufgenommen und frei verfeinert. **1a/1b**-Mischkristalle: $\text{C}_{50}\text{H}_{75}\text{Al}_5\text{Fe}$, $M_r = 866.88$, $0.20 \times 0.15 \times 0.10$ mm, monoklin, $C2/c$, $a = 17.539(6)$, $b = 16.314(5)$, $c = 33.601(17)$ Å, $\beta = 98.61(4)^{\circ}$, $V = 9506(7)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.211$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 105(2)$ K. 29009 gemessene Reflexe (8391 unabhängig), $R(\text{int}) = 0.0859$, $R1 = 0.1396$, $wR2(F^2) = 0.1798$. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte unter der Annahme einer Fehlordnung von **1a** und **1b** auf den Positionen in der Elementarzelle. Die Anteile der fehlgeordneten Strukturen konnten nicht frei verfeinert werden (AFIX 109) und wurden mit **1a** (0.51796) und **1b** (0.48204) bestimmt. Die H-Atome in Brückenpositionen ließen sich aufgrund der Fehlordnung nicht lokalisieren. **2a**: $\text{C}_{50}\text{H}_{75}\text{Al}_5\text{Ru}$, $M_r = 912.11$, $0.20 \times 0.15 \times 0.20$ mm, monoklin, $P2(1)/n$, $a = 11.932(2)$, $b = 24.352(5)$, $c = 16.903(3)$ Å, $\beta = 96.84(3)^{\circ}$, $V = 4876.2(17)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.242$ g cm⁻³, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$ Å, $T = 103(2)$ K. 17067 gemessene Reflexe (8286 unabhängig), $R(\text{int}) = 0.0767$, $R1 = 0.1256$ und $wR2(F^2) = 0.1157$.

CCDC-257541 (**1a**), CCDC-257542 (**1b**) und CCDC-257543 (**2a**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

Eingegangen am 6. Dezember 2004,
veränderte Fassung am 10. Januar 2005
Online veröffentlicht am 12. April 2005

Stichwörter: Aluminium · Carbenoide · C-H-Aktivierung · Eisen · Ruthenium

- [1] J. Uddin, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683–1693.
[2] a) J. Uddin, C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **2000**, *19*, 571–582; b) W. Uhl, M. Benter, S. Melle, W. Saak, G. Frenking, J. Uddin, *Organometallics* **1999**, *18*, 3778–3780.

- [3] a) W. Uhl, M. Pohlmann, R. Wartchow, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1007–1009; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 961–963; b) P. Jutzi, B. Neumann, L. O. Schebaum, A. Stammeler, H.-G. Stammeler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462–4464; c) W. Uhl, S. Melle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2043–2045; d) C. Gemel, T. Steinke, D. Weiss, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Organometallics* **2003**, *22*, 2705–2710.
[4] a) D. Weiss, M. Winter, R. A. Fischer, C. Yu, K. Wichmann, G. Frenking, *Chem. Commun.* **2000**, 2495–2496; b) T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1636–1646.
[5] J. Weiss, D. Stetzkamp, B. Nuber, R. A. Fischer, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 95–97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 70–72.
[6] a) P. Jutzi, B. Neumann, O. Schebaum, A. Stammeler, H. G. Stammeler, *Organometallics* **1999**, *18*, 4462–4464; b) Q. Yu, H. Purath, A. Donchev, H. Schnöckel, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 94–97.
[7] P. Jutzi, B. Neumann, G. Reumann, H.-G. Stammeler, *Organometallics* **1998**, *17*, 1305–1314.
[8] M. Cokoja, T. Steinke, C. Gemel, T. Welzel, M. Winter, K. Merz, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *684*, 277–286.
[9] a) U. Zenneck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 171–182; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 126–137; b) S. D. Ittel, C. A. Tolman, *Organometallics* **1982**, *1*, 1432–1436; c) D. L. Williams-Smith, L. R. Wolf, P. S. Skell, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4042–4043.
[10] a) M. A. Andrews, G. van Buskirk, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7245–7254; b) H.-C. Böttcher, K. Merzweiler, C. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 857–865; c) A. Winter, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1286–1304; d) V. D. Patel, N. J. Taylor, A. J. Carty, *Chem. Commun.* **1984**, 99–100.
[11] T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2349–2352; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2299–2302.
[12] Die Rechnungen zu **1a** und **1b** wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE durchgeführt: a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354; Becke-Perdew(BP86)-Austausch-Korrelations-Funktional und Resolution-of-the-Identity-Näherung (RI): c) D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; d) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; e) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406; f) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; Bei den DFT-Rechnungen wurden SVP-Basisätze verwendet: g) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; h) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; i) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
[13] K. K. Pandey, M. Lein, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 2944–2948.
[14] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
[15] K. Itoh, H. Nagashima, T. Ohshima, N. Ohshima, N. Nishiyama, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *272*, 179–188; Die Synthese von $[\text{Ru}(\eta^1\text{-cod})(\eta^6\text{-cot})]$ wurde entsprechend der Literaturangabe durchgeführt. Anstelle eines Ultraschallbads wurde ein Magnetrührer verwendet: M. Hirano, R. Asakawa, C. Nagata, T. Miyasaka, N. Komine, S. Komiya, *Organometallics* **2003**, *22*, 2378–2386.
[16] a) T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, S. Block, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2004**, 3171–3172; b) T. Cadenbach, Diplomarbeit **2005**, Ruhr-Universität Bochum.

- [17] a) M. Cokoja, C. Gemel, T. Steinke, F. Schröder, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 44–54; b) T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Commun.* **2003**, 1066–1067; c) T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2005**, 55–62.
- [18] C. Gemel, T. Steinke, M. Cokoja, A. Kempter, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4161–4176.
- [19] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1986**; G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Universität Göttingen, **1997**.