

# Chirale Cluster mit $\mu_3$ -Alkin- und $\mu_3$ -Vinyliden-Liganden

Thomas Albiez, Wolfgang Bernhardt, Christine von Schnering, Eckehart Roland, Harald Bantel und Heinrich Vahrenkamp\*

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 10. September 1986

Durch Umsetzung von alkinverbrückten Dicobalt-Komplexen mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  bzw.  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  wurden alkin- und vinylidenverbrückte Cluster des allgemeinen Typs  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-L})$  zugänglich. Auf diese und die homologen  $\text{RuCo}_2$ -Cluster ließen sich die Reaktionstypen Metallaustausch und Alkin-Vinyliden-Umlagerung anwenden. Kombination beider Reaktionstypen in der geeigneten Reihenfolge lieferte insgesamt 16 neue Hetero-Dreikerncluster mit  $\mu_3$ -Alkin-Liganden und 29 entsprechende Verbindungen mit  $\mu_3$ -Vinyliden-Liganden. Es kamen interne Alkine  $\text{R}_2\text{C}_2$  mit  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$  und terminale Alkine  $\text{HC}_2\text{R}$  mit  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$  zum Einsatz; letztere waren auch die Vorläufer der entsprechenden Vinyliden-Liganden  $\text{C}_2\text{HR}$ . Die entstehenden Metallgerüste waren vom  $\text{FeCoNi}$ -,  $\text{FeCoMo}$ -,  $\text{FeCoW}$ -,  $\text{RuCoNi}$ -,  $\text{RuCoMo}$ -,  $\text{RuCoW}$ -,  $\text{FeNi}_2$ - und  $\text{FeCo}_2$ -Typ. Die Alkin-Vinyliden-Umlagerungen auf den chiralen Clustern zeigten Diastereoselektivitäten zwischen 0 und 100%. Die kristallographisch bestimmte Molekülstruktur von  $\text{RuCoWCp}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CCH-}t\text{-Bu})$  läßt sich so interpretieren, daß die Diastereoselektivität nicht auf sterischen Effekten beruht.

Die bereits sehr umfangreiche Chemie metallorganischer Alkin Komplexe erlebt in den letzten Jahren eine Renaissance. Die zunehmende Leistungsfähigkeit strukturanalytischer Methoden hat es möglich gemacht, die ungewöhnlichen Reaktivitäten des Alkinliganden und die zahlreichen Umwandlungsmöglichkeiten der Komplexgerüste zu verfolgen. Für Cluster mit Alkinliganden bedeutet dies regioselektive Reaktionen<sup>1)</sup>, Auf- und Abbausequenzen im anorganischen<sup>2)</sup> wie im organischen<sup>3)</sup> Molekülteil sowie Gerüstumwandlungen<sup>4)</sup>. Weitere Herausforderungen in der Cluster-Alkin-Chemie bestehen darin, Stereo-Diskriminierung durch Einführung von Chiralität anzustreben sowie die oft für Komplexsynthesen zu reaktiven terminalen Alkine systematisch einzubringen. Beides ist nicht nur von theoretischem Interesse<sup>5,6)</sup>, sondern eröffnet auch neue Reaktionswege<sup>7,8)</sup>.

Wir haben durch Überdachung von  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_{11}$  unter sehr milden Bedingungen einen Zugang zur Mehrzentren-Anbindung von Acetylen und terminalen Alkinen gefunden<sup>9)</sup>, wodurch prochirale  $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-L})$ -Cluster ( $\text{L} = \text{Alkin oder Vinyliden}$ ) erhältlich wurden. Wir erwarteten, daß mit den verschiedenen Metallaustausch-Methoden<sup>10)</sup> daraus chirale  $\text{RuCoM}$ -Cluster entstehen sollten. Da entsprechende  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-L})$ -Cluster bisher nur unbequem und unsystematisch zugänglich waren, suchten wir auch für sie nach einer gezielten Synthese als Voraussetzung für den anschließenden Metallaustausch. Die vorliegende Arbeit, von der Einzelheiten schon kurz mitgeteilt wurden<sup>8)</sup>, be-

## Chiral Clusters with $\mu_3$ -Alkyne and $\mu_3$ -Vinylidene Ligands

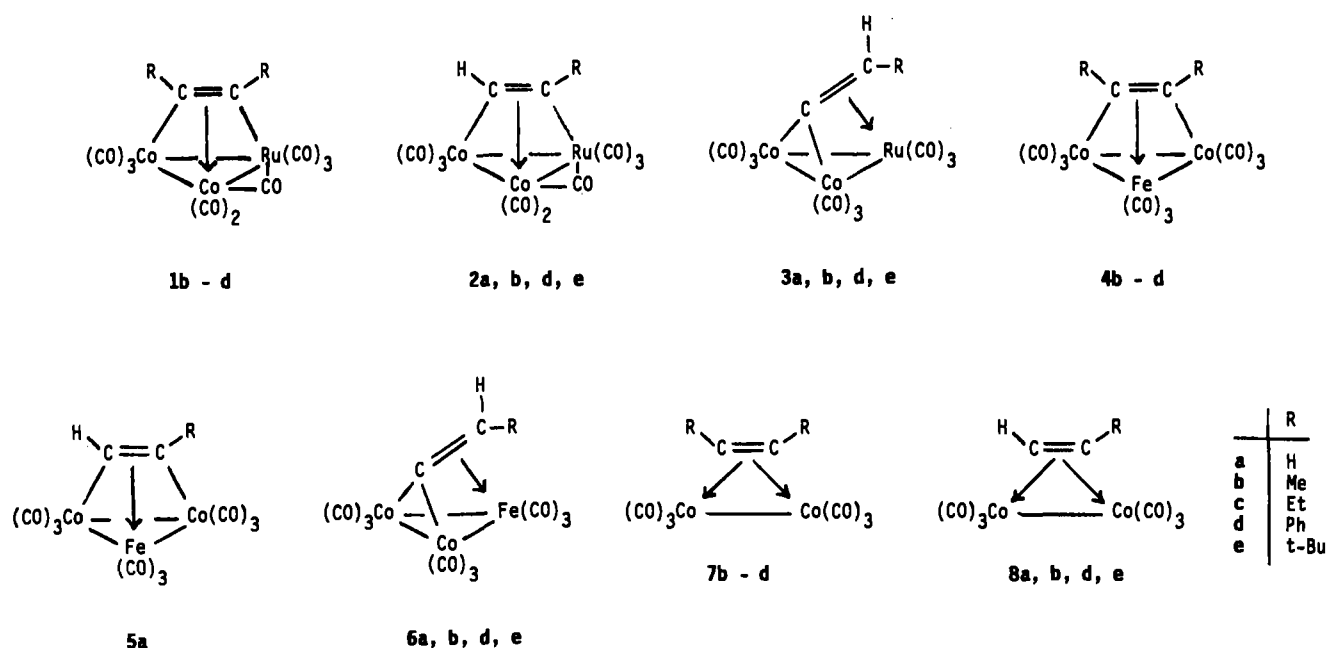
By reaction of alkyne-bridged dicobalt complexes with  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  or  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  alkyne- and vinylidene-bridged clusters of the general type  $\text{FeCo}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-L})$  were accessible. These and the homologous  $\text{RuCo}_2$  clusters could be subjected to the reaction types metal exchange and alkyne-vinylidene rearrangement. Combination of both reaction types in the appropriate sequence yielded altogether 16 new hetero trinuclear clusters with  $\mu_3$ -alkyne ligands and 29 corresponding compounds with  $\mu_3$ -vinylidene ligands. Internal alkynes  $\text{R}_2\text{C}_2$  with  $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$  and terminal alkynes  $\text{HC}_2\text{R}$  with  $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$  were used; the latter were also the precursors of the corresponding vinylidene ligands. The resulting metal frameworks were of the  $\text{FeCoNi}$ ,  $\text{FeCoMo}$ ,  $\text{FeCoW}$ ,  $\text{RuCoNi}$ ,  $\text{RuCoMo}$ ,  $\text{RuCoW}$ ,  $\text{FeNi}_2$ , and  $\text{FeCo}_2$  types. The alkyne-vinylidene rearrangements on the chiral clusters showed diastereoselectivities between 0 and 100%. The crystallographically determined molecular structure of  $\text{RuCoWCp}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-CCH-}t\text{-Bu})$  allows to interpret the diastereoselectivity as not resulting from steric effects.

schreibt die Synthesen der prochiralen  $\text{FeCo}_2$ - und der chiralen  $\text{FeCoM}$ - und  $\text{RuCoM}$ -Cluster. Über die Ausnützung der Reaktivität der Alkin- und Vinyliden-Liganden wird später berichtet.

## Prochirale Cluster

Die  $\text{RuCo}_2$ -Komplexe **1**, **2** und **3** mit internen Alkinen, terminalen Alkinen und Vinyliden-Gruppen als  $\mu_3$ -Liganden haben wir schon beschrieben<sup>9)</sup>. Von den entsprechenden  $\text{FeCo}_2$ -Komplexen **4**, **5** und **6** waren **4c**<sup>11)</sup>, **4d**<sup>12)</sup> und **6a**<sup>13)</sup> bekannt. Ihr ungewöhnlicher Syntheseweg durch thermischen Abbau von  $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$  in Gegenwart des Alkins zum Cluster **4** ließ sich zwar von uns zur Darstellung von **4b** aus  $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{Me}_2\text{C}_2$  nutzen, doch waren die Ausbeuten dabei wiederum sehr schlecht. Als wesentlich besser erwies sich die auch in anderen Zusammenhängen<sup>2b,14)</sup> schon bewährte Methode des Ankondensierens von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fragmenten an reaktive Mehrkernkomplexe. Als Quelle der  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Fragmente diente  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , als reaktive Mehrkernkomplexe boten sich die bequem zugänglichen<sup>15)</sup> alkinverbrückten  $\text{Co}_2$ -Verbindungen **7b–d** an. Bei Verwendung von überschüssigem  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  fielen so die Cluster **4b–d** in Ausbeuten bis 50% an. Sie sind damit für die chemische Untersuchung ihres Alkinliganden zugänglich.

Die Versuche, auf dem gleichen Wege zu den Clustern **5** mit verbrückendem terminalen Alkin zu kommen, waren nur in einem Fall erfolgreich. Aus  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  und **8a** bildete sich bei Raumtemperatur in mäßigen Ausbeuten **5a**, das als



Grundkörper der Reihe Interesse beansprucht. Die drei anderen Komplexe **8** reagierten unterhalb der Temperatur für die Alkin-Vinyliden-Umwandlung nicht mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  oder  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Mit dem *tert*-Butylacetylen-Komplex **8e** entstand schon bei Raumtemperatur der Vinyliden-verbrückte Cluster **6e**, die Methyl- und Phenylacetylen-Ausgangsverbindungen **8b** und **d** führten beim Erhitzen direkt zu **6b** und **d**. Wie beim  $\text{RuCo}_2$ -System sind damit die CCHR-verbrückten Cluster thermisch stabiler als die HCCR-verbrückten. Daß die Alkin-Vinyliden-Umwandlung auf der Stufe der Dreikerncluster stattfindet, wurde durch die thermische Umwandlung von **5a** in **6a** plausibel gemacht. Der beste und dem beschriebenen Verfahren<sup>13</sup> weit überlegene Weg zu **6a** ist aber die direkte Umsetzung von **8a** mit  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  in siedendem THF.

Die im festen Zustand braunschwarzen, in Lösung braunen Komplexe **4–6** sind in Lösung luftempfindlich, im festen Zustand aber an der Luft handhabbar. Ihre Spektren (vgl. Tab. 1) bestätigen für die alkinverbrückten Vertreter **4** und **5** den aus Strukturanalysen<sup>9,11</sup> und durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie<sup>11,16</sup> bekannten Strukturunterschied zu den entsprechenden  $\text{RuCo}_2$ -Verbindungen **1** und **2**. Letztere besitzen eine CO-Brücke und haben bei eingefrorener Fluktuation den Alkinliganden parallel zu einer Ru–Co-Bindung. Erstere haben nur terminale CO-Liganden (IR-Spektren). Wegen der in Komplexen der leichteren Metalle auch leichteren Fluktuation ist anzunehmen, daß in

den  $\text{FeCo}_2$ -Clustern **4** und **5** der Alkinligand einer sehr schnellen propellerartigen Rotation unterliegt. Da diese aber zu einem symmetrischen Zustand einfriert ( $\text{C}=\text{C}$  parallel Co–Co, beide R-Gruppen chemisch äquivalent), ist ihre Energetik NMR-spektroskopisch nicht erfaßbar: im Gegensatz zu den um Raumtemperatur beginnenden Aufspaltungen der NMR-Signale von **2a** und **e**<sup>9</sup> bleiben die NMR-Signale von **4b** bis  $-95^\circ\text{C}$  scharf.

### Chirale Cluster

Voraussetzung für die Gewinnung chiraler Cluster des hier beschriebenen Typs mit  $\text{RuCoM}'$ - und  $\text{FeCoM}'$ -Gerüsten war die Anwendbarkeit des Metallaustauschs<sup>10</sup> auf die Ausgangscluster **1–6**. Andere Wege zu entsprechenden Verbindungen sind zwar beschrieben, z. B. zu alkinverbrückten Systemen mit  $\text{FeCoNi}$ <sup>17</sup>,  $\text{RuCoNi}$ <sup>17</sup>- und  $\text{FeMoNi}$ -Gerüst<sup>18</sup>, doch sind die Synthesen nicht verallgemeinerungsfähig und die Ausbeuten nicht immer befriedigend. Es zeigte sich nun, daß unsere Metallaustauschvarianten in diesem Fall zwar nicht immer funktionierten, aber trotzdem die meisten der gewünschten Verbindungen zugänglich machten. Zum Einsatz kamen jeweils die erfolgreichsten Metallaustausch-Reagenzien  $[\text{CpNiCO}]_2$ ,  $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$  und  $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$ . Einige Versuche mit  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$  und  $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) lieferten keine bzw. nur unbefriedigende Ergebnisse.

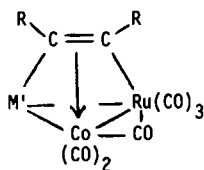
Tab. 1. IR ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )- und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ , int. TMS, ppm, Hz) der neuen  $\text{FeCo}_2$ -Cluster **4–6**

|           | $\nu(\text{CO})$ |          |          |          |        |          | $\delta/J$ (R) |            | $\delta/J$ (H) |
|-----------|------------------|----------|----------|----------|--------|----------|----------------|------------|----------------|
| <b>4b</b> | 2096 s           | 2054 st  | 2036 sst | 2017 s   | 1970 s |          | 2.61           |            |                |
| <b>5a</b> | 2105 s           | 2062 st  | 2048 sst | 2030 m   | 1977 m |          |                |            | 9.13 (br.)     |
| <b>6b</b> | 2104 s           | 2058 sst | 2050 sst | 2042 Sch | 2020 s | 1978 Sch | 1975 s         | 2.00/D 6.0 | 5.66/Q 6.0     |
| <b>6d</b> | 2104 s           | 2060 sst | 2050 sst | 2042 Sch | 2025 s | 1982 s   | 1977 s         | 7.38/M     | 6.97/S         |
| <b>6e</b> | 2100 s           | 2053 st  | 2045 sst | 2038 Sch | 2020 s | 1978 Sch | 1975 s         | 1.25       | 5.88           |

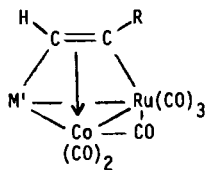
Problemlos war der Metallaustausch bei den  $\text{RuCo}_2$ -Clustern **1** mit internen Alkinen. Er wurde mit **1b–d** für den Nickel-Einbau und mit **1b** für den Molybdän- bzw. Wolframeinbau versucht und führte zu den  $\text{RuCoNi}$ -Clustern **9b–d** und den  $\text{RuCoMo}$ - bzw.  $\text{RuCoW}$ -Clustern **10b** und **11b**. Für **9c** und **d** wurde soeben<sup>17)</sup> eine mit geringeren Ausbeuten verlaufende alternative Synthese beschrieben. Auch in die  $\text{RuCo}_2$ -Cluster **2** mit terminalen Alkinen ließen sich Molybdän und Wolfram einbringen. Es wurden so die komplette Reihe **13a, b, d, e** der  $\text{RuCoMo}$ -Vertreter und die beiden  $\text{RuCoW}$ -Vertreter **14a** und **e** zugänglich. Notorisch niedrige Ausbeuten behinderten hier die Gewinnung der Methyl- und Phenylacetylen-verbrückten  $\text{RuCoMo}$ -Komplexe **13b** und **d**, für die damit der Syntheseweg durch  $\text{H}_2$ -Abspaltung aus  $\text{HRuCoMoCp(CO)}_8(\mu_3\text{-C-CH}_2\text{R})^7$  besser zu sein scheint. Ein Nickel-Einbau in die Cluster **2** war fast nicht möglich, da sich diese Reaktion nicht auf der Stufe der alkinverbrückten Produkte anhalten ließ. Es konnte so nur **12e** erhalten werden, aber in unreiner Form und begleitet von **15e**, dem Produkt einer Alkin-Vinyliden-Umwandlung. In den beiden anderen Fällen (ausgehend von **2a** und **b**) wurden nur die vinylidenverbrückten  $\text{RuCoNi}$ -Cluster **15a** und **b** isoliert, von denen das ölige **15a** wieder unrein war. **15e** war in besserer Ausbeute durch Metallaustausch ausgehend vom vinylidenverbrückten Ausgangscluster **3e** erhältlich. Es lassen sich jedoch keine allgemeingültigen Aussagen darüber machen, welches der beiden Verfahren zur Gewinnung der vinylidenverbrückten  $\text{RuCoM}'$ -Cluster (erst Metallaustausch, dann Ligandumlagerung oder umgekehrt) günstiger ist. So waren alle vier vinylidenverbrückten  $\text{RuCoMo}$ -Cluster **16a, b, d** und **e** sowohl aus den alkinverbrückten  $\text{RuCoMo}$ -Vorläufern **13** als auch aus den vinylidenverbrückten  $\text{RuCo}_2$ -Vorläufern **3** zugänglich. Erstere

Methode liefert stets hohe Ausbeuten, leidet aber z. B. bei **16b** an der niedrigen Ausbeute des Vorläufers **13b**; letztere Methode hat den Vorteil, daß sie bei hohen Ausbeuten der  $2 \rightarrow 3$ -Umwandlung als Eintopfreaktion durchführbar ist. Ähnliches gilt auch für die Gewinnung der  $\text{RuCoW}$ -Cluster **17**, von denen **17a** nur aus **14a** dargestellt wurde, während **17e** besser über **14e** als über **3e** zugänglich ist.

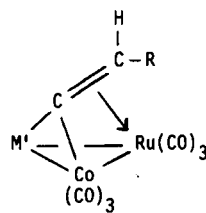
Bei den Metallaustauschversuchen an den  $\text{FeCo}_2$ -Clustern **4–6** zeigte sich die im Vergleich zum  $\text{RuCo}_2$ -System höhere Labilität dieses leichteren Übergangsmetallsystems darin, daß einige Reaktionen nur Zersetzungsprodukte lieferten und daß Heterometall-Cluster mit verbrückenden terminalen Alkinen gar nicht zugänglich waren. Letzteres beruht im wesentlichen darauf, daß von den  $\text{FeCo}_2$ -Ausgangsclustern **5** nur **5a** erhältlich war, welches sich nicht zu einem Acetylen-verbrückten  $\text{FeCoNi}$ - oder  $\text{FeCoMo}$ -Cluster umsetzen ließ. Ersteres zeigte sich in den Umsetzungen von **4c** und **d** mit  $\text{NaMoCp(CO)}_3$ , die nicht zu einem Molybdän-Einbau, sondern zu Redoxreaktionen unter Bildung von  $[\text{CpMo(CO)}_3]_2$  führten. Einzig **4b** überstand die drei Metallaustauschreaktionen und ging wie gewünscht in **18b**, **19b** und **20b** über. Daß dies auch für **4c** und **d** mit  $[\text{CpNiCO}]_2$  gelten sollte, läßt sich daraus vorhersagen, daß die zu erwartenden  $\text{FeCoNi}$ -Cluster schon beschrieben sind<sup>17)</sup>. Im Gegensatz zu den Schwierigkeiten bei den alkinverbrückten  $\text{FeCoM}'$ -Clustern ergab sich bei den vinylidenverbrückten Systemen ein lückenloses Bild. Sowohl von den  $\text{FeCoNi}$ -Verbindungen **21** als auch von den  $\text{FeCoMo}$ - bzw.  $\text{FeCoW}$ -Verbindungen **22** bzw. **23** waren alle vier Vertreter **a, b, d** und **e** ausgehend von den Clustern **6** durch Metallaustausch erhältlich. Die Ausbeuten waren dabei mäßig bis gut, die  $\text{FeCoNi}$ -Komplexe **21a** und **e** fielen wegen mangelnder Kristallisationsneigung nicht analysenrein an.



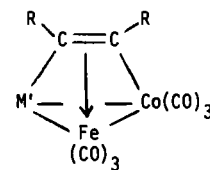
$\text{M}' = \text{NiCp} : \mathbf{9b-d}$   
 $\text{M}' = \text{MoCp(CO)}_2 : \mathbf{10b}$   
 $\text{M}' = \text{WCp(CO)}_2 : \mathbf{11b}$



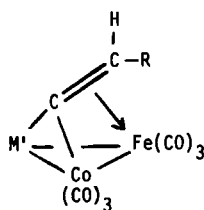
$\text{M}' = \text{NiCp} : \mathbf{12e}$   
 $\text{M}' = \text{MoCp(CO)}_2 : \mathbf{13a,b,d,e}$   
 $\text{M}' = \text{WCp(CO)}_2 : \mathbf{14a, e}$



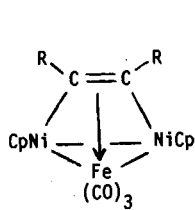
$\text{M}' = \text{NiCp} : \mathbf{15a, b, e}$   
 $\text{M}' = \text{MoCp(CO)}_2 : \mathbf{16a,b,d,e}$   
 $\text{M}' = \text{WCp(CO)}_2 : \mathbf{17a, e}$



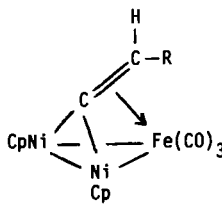
$\text{M}' = \text{NiCp} : \mathbf{18b}$   
 $\text{M}' = \text{MoCp(CO)}_2 : \mathbf{19b}$   
 $\text{M}' = \text{WCp(CO)}_2 : \mathbf{20b}$



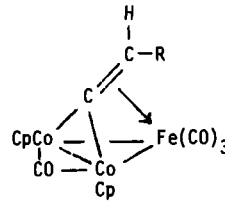
$\text{M}' = \text{NiCp} : \mathbf{21a,b,d,e}$   
 $\text{M}' = \text{MoCp(CO)}_2 : \mathbf{22a,b,d,e}$   
 $\text{M}' = \text{WCp(CO)}_2 : \mathbf{23a,b,d,e}$



**24b**



**25a,b,d,e**



**26a,b,d,e**

|   | R    |
|---|------|
| a | H    |
| b | Me   |
| c | Et   |
| d | Ph   |
| e | t-Bu |

Als weitere Konsequenz der höheren Labilität der eisenhaltigen Cluster ist die Tatsache zu werten, daß bei allen Umsetzungen zum Nickel-Einbau Folgereaktionen auftraten, deren Produkte meist in höheren Ausbeuten als die gewünschten Produkte anfielen. So ergab sich in allen fünf Fällen (4b, 6a, b, d, e) ein zweifacher Co/Ni-Austausch, der zu den FeNi<sub>2</sub>-Clustern 24b und 25a, b, d, e führte. Daneben wirkte das Reagenz [CpNiCO]<sub>2</sub> auch nur als Überträger von Cyclopentadienylgruppen, wodurch aus allen vier Clustern 6 die FeCo<sub>2</sub>-Cluster 26a, b, d und e entstanden, von denen 26d nicht analysenrein war. Insgesamt sind so einschließlich der neuen Ausgangskomplexe 50 neue Cluster mit verbrückendem ungesättigten C<sub>2</sub>-Liganden erhalten worden, von denen 14 zwei und 36 drei verschiedene Metallatome besitzen.

### Produktidentifizierung

Da von den Grundkörpern der hier untersuchten Verbindungen<sup>9,11)</sup> sowie von einigen verwandten Komplexen mit drei verschiedenen Metallatomen<sup>5,17)</sup> Kristallstrukturanalysen vorliegen und da von 17e selbst eine Strukturbestimmung durchgeführt wurde (s. u.), war die Zuordnung der erhaltenen Verbindungen unproblematisch. Als Reinheitskriterien dienten die einfachen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2), die auch die Grundlage der Isomeriediskussion im nächsten Abschnitt sind. Die Verwandtschaftsbeziehungen wurden über die IR-Spektren etabliert (Tab. 3), aus denen auch hervorging, daß die Substanzen, die aus Isomerengemischen bestehen, auf diese Weise nicht von den isomerenreinen Ver-

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>, int. TMS, ppm, Hz) der neuen Hetero-Cluster. Bei Isomerengemischen ist jeweils das häufigere Isomer zuerst genannt

|     | $\delta$ / J (R)               | $\delta$ / J (H) | $\delta$ (Cp) |     | $\delta$ / J (R)     | $\delta$ / J (H)     | $\delta$ (Cp) |
|-----|--------------------------------|------------------|---------------|-----|----------------------|----------------------|---------------|
| 9b  | 2.54 (br)                      |                  | 5.21          | 21a | 4.60/6.0             | 4.27/6.0             | 5.35          |
| 9c  | 1.30 (br, 3H)<br>2.65 (br, 2H) |                  | 5.21          | 21b | 1.80/6.0<br>1.96/6.0 | 5.67/6.0<br>5.13/6.0 | 5.40<br>5.33  |
| 9d  | 7.0 (M)                        |                  | 5.04          | 21d | 7.3 (M)              | 5.00 (S)             | 5.46<br>5.23  |
| 10b | 2.38, 2.47                     |                  | 5.24          | 21e | 1.17<br>1.14         | ca. 5.3              | 5.32<br>5.26  |
| 11b | 2.58, 2.66                     |                  | 5.36          | 22a | 4.80/4.0             | 4.33/4.0             | 5.43          |
| 12a | 1.28                           | 9.81 (br)        | 5.28          | 22b | 1.73/6.0<br>1.95/6.0 | 5.90/6.0<br>5.20/6.0 | 5.53<br>5.27  |
| 13a | 7.60/3.6                       | 8.45/3.6         | 5.43          | 22d | 7.4 (M)              | 6.72 (S)             | 5.80<br>5.43  |
| 13b | 2.40<br>2.52                   | 7.30<br>8.51     | 5.35<br>5.34  | 22e | 1.12                 | 6.05                 | 5.55          |
| 13d | 7.2 (M)                        | 7.83<br>9.17     | 5.12<br>5.17  | 23a | 5.32/4.0             | 4.32/4.0             | 5.53          |
| 13e | 1.16                           | 9.15 (br)        | 5.33          | 23b | 1.82/6.0<br>2.00/6.0 | 6.07/6.0<br>ca. 5.5  | 5.55<br>5.40  |
| 14a | 7.53/4.2                       | 8.68/4.2         | 5.50          | 23d | 7.15 (M)             | 7.06 (S)             | 5.58<br>5.54  |
| 14b | 1.18                           | 9.27 (br)        | 5.43          | 23e | 1.10                 | 6.26                 | 5.60          |
| 15a | 4.14/6.0                       | 4.40/6.0         | 5.36          | 24b | 2.58                 |                      | 5.24          |
| 15b | 2.01/6.0<br>1.86/6.0           | ca. 5.4          | 5.43<br>5.34  | 25a |                      | 5.32                 | 5.14          |
| 15c | 1.16<br>1.07                   | 5.79<br>5.14     | 5.33<br>5.29  | 25b | 1.86/6.0             | 5.30 (br)            | 5.43, 5.36    |
| 16a | 4.81/3.0                       | 4.36/3.0         | 5.42          | 25d | 7.3 (M)              | 6.13                 | 5.50, 5.37    |
| 16b | 1.84/6.0                       | 5.67/6.0         | 5.52          | 25e | 1.20                 | 7.41                 | 5.16, 5.03    |
| 16d | 7.25 (M)                       | 6.67             | 5.43          | 26a |                      | 5.03                 | 4.78          |
| 16e | 1.07                           | 5.92             | 5.44          | 26b | 2.42/6.0             | 6.00 (br)            | 4.93, 4.72    |
| 17a | 5.11/2.2                       | 4.26/2.2         | 5.45          | 26d | 6.9 (M)              | 6.76                 | 4.45 (br)     |
| 17b | 1.08                           | 6.17             | 5.56          | 26e | 1.43                 | 6.20                 | 4.86 (br)     |
| 18b | 2.68, 2.61                     |                  | 5.20          |     |                      |                      |               |
| 19b | 2.48, 2.44                     |                  | 5.32          |     |                      |                      |               |
| 20b | 2.63, 2.58                     |                  | 5.34          |     |                      |                      |               |

bindungen zu unterscheiden sind. In ausgewählten Fällen (s. exp. Teil) wurden die Zusammensetzungen der Substanzen über Massenspektren verifiziert.

Tab. 3.  $\nu(\text{CO})$ -IR-Banden der neuen Hetero-Cluster

|     |         |         |         |         |          |               |                               |
|-----|---------|---------|---------|---------|----------|---------------|-------------------------------|
| 9b  | 2070st  | 2037sst | 2007sst | 1996sst | 1987Sch  | 1974m         | 1887s                         |
| 9c  | 2068m   | 2039sst | 2007st  | 1996Sch | 1979s    | 1894s         |                               |
| 9d  | 2072st  | 2042st  | 2010st  | 2001st  | 1980s    | 1883s         |                               |
| 10b | 2079st  | 2046sst | 2029Sch | 2020st  | 2011Sch  | 1989s         | 1977m 1898s,br 1874s,br       |
| 11b | 2076st  | 2042st  | 2030m   | 2014st  | 1986s    | 1978Sch 1969m | 1905s,br 1873s,br             |
| 12a | 2071m   | 2037sst | 2007st  | 1987Sch | 1976Sch  | 1962s         | 1886s,br                      |
| 13a | 2083st  | 2051sst | 2036m   | 2025sst | 1995m    | 1982st        | 1910m 1880m                   |
| 13b | 2083st  | 2054sst | 2028st  | 2020Sch | 1996s    | 1982m         | 1978Sch 1908ss 1875ss         |
| 13d | 2084st  | 2054sst | 2029st  | 2020Sch | 1985s    | 1978s         | 1890s,br 1869s,br             |
| 13e | 2079st  | 2036sst | 2016sst | 1989st  | 1971m    | 1917s,br      | 1893s,br 1872Sch              |
| 14a | 2081m   | 2050sst | 2023sst | 1991s   | 1985Sch  | 1977m         | 1955s 1915s 1909s 1883s       |
| 14b | 2076st  | 2054s   | 2031sst | 2012sst | 1987st   | 1982Sch       | 1969m 1885s                   |
| 15a | 2079m   | 2045sst | 2016st  | 2012Sch | 1991s    |               |                               |
| 15b | 2071m   | 2041sst | 2011sst | 1985Sch | 1977m    |               |                               |
| 15c | 2072st  | 2040sst | 2011sst | 1988sst | 1982Sch  | 1974m         |                               |
| 16a | 2088st  | 2075s   | 2047sst | 2029sst | 2017st   | 1994st        | 1986st 1947s 1898ss 1865s     |
| 16b | 2082st  | 2040sst | 2021sst | 1998st  | 1990m    | 1980m         | 1946s 1863m                   |
| 16d | 2084st  | 2044sst | 2025sst | 2003st  | 1990m    | 1980m         | 1946s 1860s                   |
| 16e | 2078st  | 2033sst | 2018sst | 1993st  | 1987m    | 1974st        | 1950m 1869m                   |
| 17a | 2083m   | 2073s   | 2042sst | 2023sst | 2011st   | 1990st        | 1980m 1941s 1898ss 1863s      |
| 17e | 2078st  | 2032sst | 2016sst | 1992st  | 1984m    | 1972st        | 1946m 1868m                   |
| 18b | 2066m   | 2023sst | 2015Sch | 2006m   | 1964m    |               |                               |
| 19b | 2075st  | 2032sst | 2022st  | 1987Sch | 1981m    | 1970Sch       | 1954m 1901Sch 1874s,br        |
| 20b | 2073st  | 2029sst | 2021sst | 1985Sch | 1978m    | 1965Sch       | 1949m 1900s,br 1877s,br       |
| 21a | 2075st  | 2037sst | 2018sst | 2005m   | 1975m    | 1967m         |                               |
| 21b | 2072m   | 2049m   | 2033sst | 2010m   | 1990m    |               |                               |
| 21d | 2080m   | 2040sst | 2022st  | 2010m   | 1990Sch  |               |                               |
| 21e | 2072st  | 2030sst | 2018st  | 1990s   | 1970m,br |               |                               |
| 22a | 2073s   | 2064m   | 2030Sch | 2022sst | 2010st   | 1995st        | 1972m 1955s 1945m 1890ss      |
| 22b | 2074s   | 2032st  | 2023sst | 2010m   | 1992st   | 1985m         | 1975s 1965s 1945m 1885s,br    |
| 22d | 2074m   | 2032st  | 2028sst | 2020sst | 1990st   | 1985m         | 1966s 1950s 1943s 1884s,br    |
| 22e | 2072m   | 2029sst | 2026sst | 2017st  | 1995Sch  | 1986st        | 1968m 1960s 1950s 1890s       |
| 23a | 2080s   | 2072m   | 2030sst | 2019st  | 1992sst  | 1970m         | 1952s 1942s 1928Sch 1890ss,br |
| 23b | 2076st  | 2035sst | 2025sst | 2010st  | 1990st   | 1977m         | 1965s 1947s 1928Sch 1885s     |
| 23d | 2072st  | 2032sst | 2025sst | 2020sst | 1990sst  | 1975Sch       | 1965s 1943s 1936s 1884s,br    |
| 23e | 2072st  | 2032sst | 2020sst | 1995Sch | 1983st   | 1970m         | 1950Sch 1935sst 1887s,br      |
| 24b | 2022st  | 1966sst | 1950Sch |         |          |               |                               |
| 25a | 2030sst | 1962sst | 1954st  |         |          |               |                               |
| 25b | 2040sst | 1983st  | 1963st  |         |          |               |                               |
| 25d | 2030sst | 1965sst | 1960st  |         |          |               |                               |
| 25e | 2040sst | 1986sst | 1962st  |         |          |               |                               |
| 26a | 2030sst | 1965st  | 1950st  | 1819m   |          |               |                               |
| 26b | 2023sst | 1965st  | 1944sst | 1817m   |          |               |                               |
| 26d | 2025sst | 1965st  | 1948sst | 1818m   |          |               |                               |
| 26e | 2022sst | 1965st  | 1945sst | 1821m   |          |               |                               |

Die IR-Spektren belegen bei den Clustern 9, 12 und 26 die CO-Brücken. Für 10, 11, 13 und 14 sind sie in dieser Hinsicht uneindeutig, da den Mo- und W-Baueinheiten sehr niedrige  $\nu(\text{CO})$ -Banden zukommen, die bis in den Bereich für CO-Brücken hineinreichen, vgl. Cluster 16 und 17, für die die Strukturanalyse von 17e CO-Brücken ausschließt. Eindeutig ist dagegen wieder, daß 15, 18, 21, 24 und 25 keine CO-Brücken haben. Aus den NMR-Spektren geht hervor, daß in allen Me<sub>2</sub>C<sub>2</sub>-verbrückten Clustern 9b–11b, und 18b–20b die beiden Methylgruppen stets, d. h. auch bei rascher Rotation des Alkins, in verschiedener chemischer Umgebung sind. Umgekehrt wird für 25b–e und 26b–e

klar, daß trotz des symmetrischen Metalldreiecks die beiden Cp-Liganden nicht äquivalent sind, im Gegensatz zur Situation bei **25a** und **26a**. Die mit terminalem Alkin verbrückten Cluster sind durch die Signallage des einzelnen H-Atoms leicht von den vinylidenverbrückten zu unterscheiden. Einige der Cluster **12–14** lassen durch Signalaufspaltungen bzw. -Verbreiterungen erkennen, daß die Rotation des Alkins behindert bzw. eingefroren ist. Bei **13b** stehen das dabei vorliegende häufigere und weniger häufige Isomer im Mengenverhältnis 2:1 zueinander, bei **13d** beträgt das Intensitätsverhältnis ca. 3:1. In einigen Fällen sind die Signale der einzelnen H-Atome unter den anderen NMR-Signalen verborgen, was sich für einen Fall (**23b**) durch Hochfeld-NMR-Messung in  $C_6D_6$  auflösen ließ: hier tauchen die beiden Vinyliden-H-Quartetts bei 5.93 ppm (häufigeres Isomer) und 4.99 ppm auf. (Die Isomeriediskussion der vinylidenverbrückten Cluster **15–17** und **21–23** erfolgt im Abschnitt über Stereoselektivität.)

Die Kristallstrukturbestimmung von **17e** sollte für einen Fall die Konstitutionszuordnungen absichern und Material zur Diskussion der Stereoselektivität (s. u.) liefern. Abb. 1 und Tab. 4 fassen die Ergebnisse zusammen.

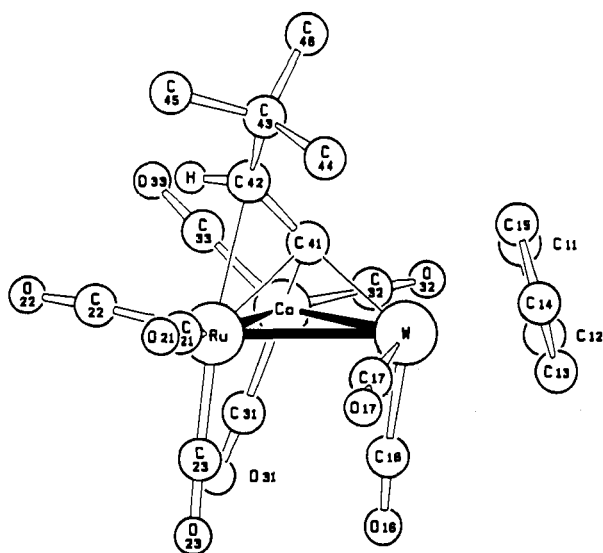


Abb. 1. Molekülstruktur von **17e**

Tab. 4. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [Grad] in **17e**

|          |             |             |             |
|----------|-------------|-------------|-------------|
| W-Ru     | 290.1 (1)   | Ru-C (CO)   | 191 ± 2 (2) |
| W-Co     | 272.3 (3)   | Co-C (CO)   | 179 ± 3 (2) |
| Ru-Co    | 262.4 (3)   | C-O         | 114 ± 3 (2) |
| W-C41    | 201 (1)     | C41-C42     | 129 (2)     |
| Ru-C41   | 210 (1)     | C42-C43     | 158 (3)     |
| Co-C41   | 195 (1)     | C15...C44   | 369 (2)     |
| Ru-C42   | 235 (2)     | W-C41-C42   | 147 (1)     |
| W-C (Cp) | 235±3 (1)   | Co-C41-C42  | 123 (1)     |
| W-C (CO) | 194/200 (1) | C41-C42-C43 | 128 (2)     |
|          |             | C41-C42-H   | 116 (2)     |

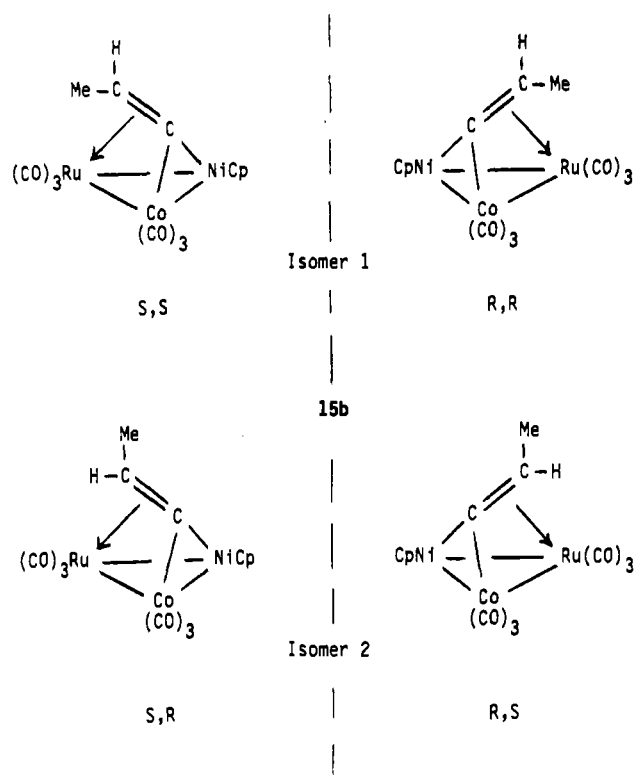
Die Struktur entspricht der Erwartung: die  $WCp(CO)_2$ -Einheit ist an die Stelle einer  $Co(CO)_3$ -Einheit in **3e** getreten, der Vinyliden-Ligand wirkt als  $\pi$ -Ligand gegenüber der geradzahligem Einheit  $Ru(CO)_3$ , und trotz der niedrigen  $\nu(CO)$ -Banden liegt keine verbrückende CO-Gruppe vor. Alle Strukturdetails von **17e** lassen sich zwanglos auf diejenigen in der Stammsubstanz **3e**<sup>9)</sup> beziehen. Die Ru-Co-Bindungen sind gleich lang, die W-Ru und W-Co-Bindungen sind um 28 und 24 pm länger als in **3e**, die beiden Vinyliden-C-Ru-Abstände sind in beiden Fällen praktisch gleich lang, und der C41-C42-C43-Winkel ist in beiden Fällen um ca. 10° größer als es der  $sp^2$ -Konfiguration entsprechen würde. Letztere Winkelaufweitung scheint sterischer Natur zu sein, denn sie korrespondiert bei **17e** und **3e** mit der Tatsache, daß der W-C41-C42-Winkel (bzw. der entsprechende Co-C-C-Winkel in **3e**) deutlich größer ist als der Co-C41-C42-Winkel, und entspricht damit einem Ausweichen der *tert*-Butylgruppe vor den anderen Liganden auf ihrer Seite. Daß damit trotzdem kein sterischer Zwang verbunden ist, geht aus der großen Länge (369 pm) des kürzesten intramolekularen Kontaktabstandes (C44-C15) in diesem Bereich des Moleküls hervor. Der Neigungswinkel der Vinyliden-C-C-Achse gegen die  $RuCoW$ -Ebene von 45.1° entspricht dem Wert von 47.2° in **3e**. Einzig der notoriousch schwankende<sup>9)</sup> Vinyliden-C-C-Abstand weicht für **17e** mit 129 pm stark von dem für **3e** mit 137 pm ab, ähnelt aber dem in **3d**<sup>9)</sup> mit 125 pm. Weitergehende Aussagen zur Bindungssituation im Vinyliden-Liganden verbieten sich, weil das H-Atom als ein wichtiger Bestandteil nur in die Strukturverfeinerung mit einbezogen werden konnte, indem es mit fixem Abstand an C42 angebunden wurde.

### Stereoselektivität

Während die stereochemische Beeinflussung organischer Reaktionen durch einkernige Metallkomplexe einschließlich der asymmetrischen Synthese sehr gut untersucht ist, sind die Möglichkeiten der Cluster hierzu noch kaum ausgeschöpft. Selbst Isomeriephänomene bei Clusterverbindungen sind nur in beschränktem Ausmaß untersucht. So gibt es einige Studien zur Gerüstisomerie<sup>19)</sup> und zur bevorzugten Anordnung von Liganden auf Clustern<sup>2,5)</sup>. Dazu kommen einige Ergebnisse zur Regioselektivität bei Reaktionen von Clustern mit Alkinen<sup>2,20)</sup> sowie einige Fälle von Tautomerie<sup>3,9)</sup>. Stereoselektivität bei organischen Umwandlungen in der Ligandensphäre von Clustern ist, obwohl von großer potentieller Bedeutung, unseres Wissens bisher unbekannt. Ihre anfängliche Beobachtung bei **16e** war der wesentliche Grund dafür, die große Zahl der hier beschriebenen Verbindungen herzustellen.

In den alkinverbrückten Heterometall-Clustern gibt es stets zwei oder drei mögliche Orientierungen des Liganden über dem Clustergerüst. Die theoretischen Aspekte für bevorzugte Orientierungen<sup>5)</sup> und für Umwandlungsmechanismen<sup>21)</sup> sind diskutiert worden, und einige Aktivierungsenthalpien der Alkin-Rotationen sind bestimmt worden<sup>9)</sup>. Mit Ausnahme der sich aus den NMR-Spektren von **13b** und **d** andeutenden ungleichen Verteilung der Rotameren (s. o.) liefert die vorliegende Arbeit dazu keine neuen Aspekte.

Neuartig ist die Situation bei den vinylidenverbrückten Clustern mit drei verschiedenen Metallatomen **15**–**17** und **21**–**23**. Bei diesen sind nur in den  $\text{CCH}_2$ -Grundkörpern **a** die beiden Seiten des Vinyliden-Liganden (rechts, links) gleich, so daß nur ein Isomer möglich ist, das allerdings aus zwei Enantiomeren besteht. In allen anderen Fällen, d. h. mit CCHR-Liganden, ergeben sich durch Vertauschung von H und R zwei Ligandenanordnungen. Die betreffenden Cluster besitzen zwei Chiralitätszentren, von denen sich eines im äußeren C-Atom der Vinyliden-Einheit und das andere im Zentrum des Clusters lokalisieren läßt. Mithin sind insgesamt vier Stereoisomere möglich, die sich in zwei Enantiomerenpaare bzw. zwei Diastereomerenpaare zergliedern lassen. Dies sei am Beispiel von **15b** verdeutlicht, zusammen mit den Bezeichnungen, die sich aus unseren Vorschlägen zur *R,S*-Nomenklatur bei chiralen Clustern<sup>22)</sup> ergeben.



Den beiden verschiedenen Synthesewegen zu diesen Clustern entsprechen zwei Möglichkeiten, zur Diastereoselektivität zu kommen. Bei der Alkin-Vinyliden-Umlagerung (z. B. **12** → **15**) ist das Metallgerüst schon festgelegt, und die Gruppe CHR hat die Wahl zwischen zwei Orientierungen darüber. Beim Metallaustausch (z. B. **3** → **15**) hat die neu eintretende Gruppe die Wahl zwischen zwei Positionen unter der CHR-Gruppe. Ob im detaillierten Mechanismus diese beiden Synthesewege nicht identische Zwischenstufen besitzen, kann nicht entschieden werden. Die weitere Alternative der Fluktuation der Vinyliden-Einheit über dem Metalldreieck kann jedoch ausgeschlossen werden. Denn einerseits verlangt die 18-Elektronen-Regel die  $\pi$ -Koordination der Vinyliden-Einheit an das geradzahlige Metallatom, zum anderen wurde das Vorliegen von starren Vinyliden-Liganden bis 100 °C in Triosmium-Clustern nachgewiesen<sup>23)</sup>.

Die vorliegenden Ergebnisse bestätigen die genannten Möglichkeiten und schließen ebenfalls die Vinyliden-Fluktuation aus. Die Komplexe **15**–**17** und **21**–**23** mit CCHR-Liganden zeigen durch ihre NMR-Spektren das Vorliegen von maximal zwei Isomeren (= Enantiomerenpaaren) an, und die Strukturanalyse von **17e** legt die Lage des Vinyliden-Liganden fest. Durch Variation der Heterometall-Einheiten  $M'$  und der Substituenten R hat sich die Diastereoselektivität der Produktbildung zwischen 0 und 100% variieren lassen. Dabei gilt (vgl. NMR-Spektren): a) alle Komplexe mit CpNi-Baugruppe (**15**, **21**) enthalten beide Isomere zu exakt gleichen Teilen (keinerlei Stereoselektivität); b) bei den FeCoMo- und FeCoW-Clustern wird für R = Ph (**22d**, **23d**) eine 3:1- und für R = Me (**22b**, **23b**) eine 4:1-Bevorzugung eines Isomeren beobachtet; c) in allen anderen Fällen sind die Reaktionen diastereospezifisch, das heißt die RuCoMo- und RuCoW-Cluster **16** und **17** sowie die *tert*-Butyl-substituierten FeCoM'-Cluster **22e** und **23e** fallen in Form nur eines Isomeren an. Für die Fälle, bei denen dies möglich war (**15e**, **16a,b,d,e**, **17e**), wurde dieses Ergebnis auf beiden Wegen erzielt. Die hohen Ausbeuten, speziell bei **16d,e** und **17e**, schließen dabei aus, daß ein Isomer möglicherweise bei der Synthese oder der Aufarbeitung verloren ging. In den günstigsten Fällen (**15e**, **21b**, **22b**, **23b**) ist das Vorliegen von zwei Isomeren durch Aufspaltung aller drei NMR-Signale zu erkennen; in einigen Fällen (**15b**, **21d,e**, **22d**, **23d**) sind Vinyliden-H-Signale verborgen oder nur als ein Signal vorhanden, was auch in anderen Fällen schon beobachtet wurde<sup>24)</sup>; in allen Fällen zeigt das Cp-Signal aber eine Aufspaltung, und die jeweiligen Signalintensitäten entsprechen zusammen immer der Zahl der vorhandenen Protonen. Umgekehrt wurden für **16b** und **17e** auch durch Messung bei 300 MHz nur unaufgespaltene scharfe Signale gefunden; und da die zufällige Entartung aller drei NMR-Signale für eine so große Zahl von Verbindungen unwahrscheinlich ist, dürften auch die Fälle von Stereospezifität abgesichert sein. Versuche, durch thermische Behandlung die Isomerenverteilung zu ändern, scheiterten ebenso wie Versuche zur Isomerentrennung durch Kristallisation oder Mitteldruckchromatographie.

Zur Erklärung der wechselnden Diastereoselektivität drängt sich eine geometrische Argumentation über die Raumbeanspruchung der Organometall-Gruppen  $M'$  und der Substituenten R auf. So ist eine CpNi-Einheit kleiner als eine  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{W}$ -Einheit und die Methylgruppe kleiner als die *tert*-Butylgruppe, entsprechend den jeweiligen Isomerenverteilungen. Diese Argumentation vermag jedoch nicht die unterschiedlichen Verhältnisse bei den FeCoM'- und den RuCoM'-Clustern zu erklären, und sie ist im Widerspruch zur kristallographisch beobachteten Molekülgeometrie von **17e**. Denn man müßte vorhersagen, daß die beiden raumerfüllenden Gruppen  $\text{WCp}(\text{CO})_2$  und  $\text{C}_4\text{H}_9$ , die ja die Diastereosepezifität herbeiführen sollen, auf verschiedenen Seiten des Moleküls stehen sollten. Daß sie dies nicht tun, schränkt die geometrische Argumentation ein. Umgekehrt fällt es schwer, über elektronische Effekte zu argumentieren, da die Abfolge der gefundenen Einflüsse für R = Me, Ph, *t*-Bu nicht der üblichen Abfolge der elektronischen Effekte für

Tab. 5. Darstellung der neuen Cluster

| Nr. | Ausgangsverbindung |      |      | Reagenz <sup>a)</sup>          |      |      | Solvens <sup>b)</sup> |          | Reaktions- |                      | Chromatographie |                                 |  | Ausbeute                        |  |
|-----|--------------------|------|------|--------------------------------|------|------|-----------------------|----------|------------|----------------------|-----------------|---------------------------------|--|---------------------------------|--|
|     | g                  | mmol |      | g                              | mmol |      | ml                    | Temp(°C) | Zeit(h)    | Eluens <sup>b)</sup> | Farbe           | Produkt <sup>a)</sup>           | mg   | %                               |  |
| 4b  | A                  | 2.00 | 3.50 | Me <sub>2</sub> C <sub>2</sub> | 0.19 | 3.50 | I                     | 60       | 50         | 14                   | J               | gelb<br>braun                   | unbekannt<br>4b  | wenig<br>180 11                 |  |
| 5a  | 8a                 | 0.16 | 0.50 | B                              | 0.27 | 0.74 | J                     | 20       | 25         | 24                   | J               | braun<br>grün                   | 5a<br>C  | 60 18<br>80 32                  |  |
| 6a  | 8a                 | 2.70 | 7.80 | C                              | 3.90 | 7.80 | K                     | 250      | 60         | 48                   | J <sup>c)</sup> | violett<br>braun                | 6a   | wenig<br>1300 37                |  |
| 6a  | 5a                 | 0.06 | 0.13 | -                              |      |      | J                     | 5        | 70         | 5                    | J               | violett<br>braun                | MeCCo <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub><br>6a               | wenig<br>30 50                  |  |
| 6b  | 8b                 | 0.48 | 1.50 | C                              | 0.75 | 1.50 | L                     | 100      | 110        | 24                   | J <sup>c)</sup> | violett<br>braun                | EtCCo <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub><br>6b               | wenig<br>150 22                 |  |
| 6d  | 8d                 | 2.80 | 7.15 | C                              | 3.58 | 7.15 | L                     | 50       | 110        | 12                   | J <sup>c)</sup> | violett<br>braun                | BzCCo <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub><br>6d               | wenig<br>1800 45                |  |
| 6e  | 8e                 | 1.10 | 3.00 | C                              | 1.50 | 3.00 | L                     | 100      | 110        | 24                   | J <sup>c)</sup> | violett<br>braun                | NpCCo <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub><br>6e               | wenig<br>350 13                 |  |
| 9b  | 1b                 | 0.20 | 0.38 | D                              | 0.23 | 0.76 | M                     | 20       | 60         | 120                  | J               | rotbraun<br>braun               | 1b<br>9b   | 16 8<br>175 91                  |  |
| 9c  | 1c                 | 0.20 | 0.36 | D                              | 0.22 | 0.72 | M                     | 40       | 65         | 120                  | J               | rot<br>braun                    | 1c<br>9c   | wenig<br>90 47                  |  |
| 9d  | 1d                 | 0.20 | 0.31 | D                              | 0.20 | 0.66 | M                     | 50       | 65         | 90                   | M               | rot<br>braun                    | 1d/D<br>9d   | ca. 30 mg<br>110 57             |  |
| 10b | 1b                 | 0.20 | 0.38 | E                              | 0.10 | 0.38 | K                     | 20       | 25         | 10                   | M<br>P<br>M     | rotbraun<br>dunkelrot<br>rot    | 1b<br>F<br>10b   | 70 35<br>wenig<br>100 44        |  |
| 11b | 1b                 | 0.20 | 0.38 | G                              | 0.13 | 0.38 | K                     | 15       | 25         | 10                   | M<br>P<br>M     | rotbraun<br>dunkelrot<br>rot    | 1b<br>H<br>11b   | wenig<br>wenig<br>100 38        |  |
| 12e | 2e                 | 0.20 | 0.36 | D                              | 0.22 | 0.72 | M                     | 20       | 45         | 96                   | J               | rotbraun<br>rotbraun<br>braun   | 3e<br>15e<br>12e   | 16 8<br>30 15<br>16 8           |  |
| 13a | 2a                 | 0.52 | 1.05 | E                              | 0.30 | 1.10 | K                     | 30       | 25         | 9                    | J               | orange<br>rot<br>rot            | 2a<br>F<br>13a   | wenig<br>wenig<br>305 51        |  |
| 13b | 2b                 | 0.50 | 0.98 | E                              | 0.26 | 0.98 | K                     | 25       | 25         | 15                   | S               | orange<br>grün<br>rot<br>orange | 2b<br>unbekannt<br>F<br>13b                              | wenig<br>wenig<br>wenig<br>10 2 |  |
| 13d | 2d                 | 0.58 | 1.01 | E                              | 0.27 | 1.01 | K                     | 30       | 25         | 6                    | S               | orange<br>gelb<br>rot<br>orange | 2d<br>unbekannt<br>F<br>13d                              | wenig<br>wenig<br>wenig<br>52 8 |  |
| 13e | 2e                 | 0.20 | 0.36 | E                              | 0.09 | 0.36 | K                     | 15       | 25         | 4                    | J<br>P          | orange<br>rot<br>orange         | 2e<br>F<br>13e   | 10 5<br>wenig<br>147 65         |  |
| 14a | 2a                 | 0.51 | 1.02 | G                              | 0.36 | 1.02 | K                     | 30       | 25         | 4                    | J               | rot<br>rot<br>orange            | 2a<br>H<br>14a   | wenig<br>wenig<br>257 38        |  |
| 14e | 2e                 | 0.20 | 0.36 | G                              | 0.13 | 0.36 | K                     | 15       | 25         | 4                    | P               | rot<br>orange                   | H<br>14e   | wenig<br>119 46                 |  |
| 15a | 2a                 | 0.20 | 0.40 | D                              | 0.24 | 0.79 | M                     | 30       | 60         | 96                   | J               | orange<br>braun                 | 3a<br>15a  | 20 10<br>30 16                  |  |
| 15b | 2b                 | 0.59 | 1.16 | D                              | 0.61 | 2.00 | M                     | 30       | 60         | 7                    | J               | violett<br>rot<br>braun         | EtCCo <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub><br>3b<br>15b        | wenig<br>50 9<br>128 22         |  |
| 15e | 2e                 | 0.20 | 0.36 | D                              | 0.22 | 0.72 | M                     | 20       | 65         | 96                   | J               | rotbraun<br>braun               | 3e<br>15e  | 24 12<br>30 16                  |  |
| 15e | 3e                 | 0.20 | 0.36 | D                              | 0.22 | 0.72 | M                     | 20       | 60         | 72                   | J               | rot<br>braun                    | 3e<br>15e  | 98 49<br>60 31                  |  |
| 16a | 13a                | 0.18 | 0.32 | -                              |      |      | L                     | 20       | 110        | 3                    | J               | grau                            | 16a  | 180 99                          |  |
| 16a | 3a                 | 0.19 | 0.37 | E                              | 0.11 | 0.42 | K                     | 25       | 60         | 16                   | J               | violett<br>orange<br>rotbraun   | MeCCo <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub><br>unbekannt<br>16a | wenig<br>wenig<br>45 21         |  |
| 16b | 13b                | 0.07 | 0.11 | -                              |      |      | L                     | 15       | 110        | 4                    | S               | gelb<br>rot                     | unbekannt<br>16b   | wenig<br>28 45                  |  |
| 16b | 3b                 | 0.12 | 0.24 | E                              | 0.08 | 0.28 | K                     | 15       | 25         | 16                   | S               | orange<br>rot                   | 3b<br>16b  | wenig<br>32 21                  |  |
| 16d | 13d                | 0.10 | 0.15 | -                              |      |      | L                     | 15       | 110        | 2                    | S               | rotbraun                        | 16d  | 71 72                           |  |
| 16d | 3d                 | 0.14 | 0.24 | E                              | 0.08 | 0.28 | K                     | 15       | 25         | 16                   | S               | orange<br>rotbraun              | 3d<br>16d  | wenig<br>30 20                  |  |
| 16e | 13e                | 0.03 | 0.05 | -                              |      |      | J                     | 10       | 60         | 24                   | M               | orange                          | 16e  | 28 93                           |  |
| 16e | 3e                 | 0.20 | 0.36 | E                              | 0.10 | 0.36 | K                     | 15       | 60         | 60                   | J<br>J<br>M     | orange<br>orange<br>orange      | 3e<br>2e<br>16e  | 16 8<br>56 28<br>17 8           |  |

Tab. 5. (Fortsetzung)

| Nr.                 | Ausgangsverbindung |      |      | Reagenz <sup>a)</sup> |      | Solvens <sup>b)</sup> |          | Reaktions- |                      | Chromatographie      |                                    |   | Ausbeute               |                       |
|---------------------|--------------------|------|------|-----------------------|------|-----------------------|----------|------------|----------------------|----------------------|------------------------------------|---|------------------------|-----------------------|
|                     | g                  | mmol |      | g                     | mmol | ml                    | Temp(°C) | Zeit(h)    | Eluens <sup>b)</sup> | Farbe                | Produkt <sup>a)</sup>              | mg  | %                      |                       |
| 17a                 | 14a                | 0.30 | 0.46 | -                     |      | L 20                  | 110      | 16         | J<br>J<br>S          | gelb<br>braun<br>rot | unbekannt<br>unbekannt<br>17a      | wenig<br>wenig<br>180                                   | 59                     |                       |
| 17e                 | 14e                | 0.03 | 0.04 | -                     |      | J 10                  | 60       | 24         | M                    | orange               | 17e                                | 29  | 98                     |                       |
| 17e                 | 3e                 | 0.10 | 0.18 | G                     | 0.06 | 0.18                  | K 8      | 60         | 48                   | J<br>J<br>M          | rotorange<br>rotbraun<br>orange    | 3e<br>2e<br>17e   | 11<br>14<br>13         | 11<br>14<br>10        |
| 18b/<br>24b         | 4b                 | 0.20 | 0.42 | D                     | 0.25 | 0.83                  | M 20     | 60         | 48                   | J<br>J<br>M<br>M     | braun<br>grün<br>rot<br>grünbraun  | 4b<br>18b<br>D<br>24b                                   | 15<br>138<br>15        | 8<br>71<br>wenig<br>8 |
| 19b                 | 4b                 | 0.20 | 0.42 | E                     | 0.11 | 0.42                  | K 15     | 25         | 7                    | M<br>P<br>M          | braun<br>rot<br>rotbraun           | 4b<br>F<br>19b  | wenig<br>wenig<br>60   | 26                    |
| 20b                 | 4b                 | 0.20 | 0.42 | G                     | 0.14 | 0.42                  | K 15     | 25         | 7                    | M<br>P<br>M          | braun<br>rot<br>rot                | 4b<br>H<br>20b  | wenig<br>wenig<br>80   | 30                    |
| 21a/<br>25a/<br>26a | 6a                 | 0.30 | 0.67 | D                     | 0.27 | 0.90                  | M 80     | 80         | 24                   | P                    | grün<br>grün<br>braun              | 21a<br>25a<br>26a                                       | 40<br>25<br>60         | 14<br>9<br>20         |
| 21b/<br>25b<br>26b  | 6b                 | 0.18 | 0.38 | D                     | 0.15 | 0.50                  | M 50     | 60         | 4                    | Q<br><br>R           | braun<br>grün<br>grün<br>grünbraun | 6b<br>21b<br>25b<br>26b                                 | 10<br>35<br>35<br>50   | 6<br>18<br>20<br>30   |
| 21d/<br>25d/<br>26d | 6d                 | 0.60 | 1.10 | D                     | 0.70 | 2.33                  | M 100    | 60         | 24                   | P<br><br>Q           | grün<br>rot<br>grün<br>braun       | 21d<br>D<br>25d<br>26d                                  | 60<br>60<br>200<br>130 | 11<br>9<br>35<br>25   |
| 21e/<br>25e/<br>26e | 6e                 | 0.20 | 0.40 | D                     | 0.20 | 0.66                  | M 100    | 80         | 24                   | P<br><br>Q           | braun<br>braun<br>braun<br>braun   | 6e<br>21e<br>26e<br>25e                                 | 10<br>50<br>40<br>70   | 5<br>25<br>20<br>35   |
| 22a                 | 6a                 | 0.03 | 0.07 | E                     | 0.03 | 0.10                  | K 5      | 25         | 4                    | J<br>P               | gelbbraun<br>rot<br>braun          | 6a<br>F<br>22a  | wenig<br>wenig<br>8    | 22                    |
| 22b                 | 6b                 | 0.25 | 0.53 | E                     | 0.14 | 0.53                  | K 30     | 60         | 16                   | J<br>O               | braun<br>rotbraun                  | 6b<br>22b   | 20<br>55               | 8<br>20               |
| 22d                 | 6d                 | 0.25 | 0.47 | E                     | 0.20 | 0.80                  | K 50     | 25         | 48                   | J<br>O               | violett<br>grün<br>rot             | BzCo <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub><br>C<br>22d         | wenig<br>wenig<br>85   | 30                    |
| 22e                 | 6e                 | 0.20 | 0.40 | E                     | 0.10 | 0.40                  | K 35     | 60         | 24                   | J                    | braun<br>braun                     | 6e<br>22e   | 20<br>100              | 10<br>44              |
| 23a                 | 6a                 | 0.20 | 0.42 | G                     | 0.20 | 0.56                  | K 50     | 50         | 5                    | J<br>Q               | braun<br>braun                     | 6a<br>23a   | 28<br>55               | 14<br>21              |
| 23b                 | 6b                 | 0.20 | 0.43 | G                     | 0.20 | 0.56                  | K 40     | 60         | 16                   | J<br>P               | braun<br>grün                      | 6b<br>23b   | 15<br>65               | 6<br>17               |
| 23d                 | 6d                 | 0.37 | 0.70 | G                     | 0.25 | 0.70                  | K 40     | 60         | 48                   | J<br>Q               | violett<br>grün<br>rotbraun        | BzCo <sub>3</sub> (CO) <sub>9</sub><br>unbekannt<br>23d | 20<br>200              | 5<br>wenig<br>41      |
| 23e                 | 6e                 | 0.10 | 0.20 | G                     | 0.10 | 0.28                  | K 35     | 60         | 24                   | J<br>P               | braun<br>braun                     | 6e<br>23e   | 20<br>60               | 20<br>46              |

a) Reagenzien bzw. Produkte: A = HFeCo<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, B = Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, C = Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>, D = [CpNi(CO)]<sub>2</sub>, E = NaMoCo(CO)<sub>3</sub>, F = [CpMo(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>, G = NaWCp(CO)<sub>3</sub>, H = [CpW(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.

b) Solventien: I = Aceton, J = Hexan, K = Tetrahydrofuran, L = Toluol, M = Benzol, N = Hexan/Benzol(10:1), D = Hexan/Benzol(7:1), P = Hexan/Benzol(5:1), Q = Hexan/Benzol(3:1), R = Hexan/Benzol(1:1), S = Hexan/Methylenchlorid(10:1).

c) Chromatographie in 100-mg-Chargen über eine Mitteldruck-Fertigsäule.

diese Gruppen entspricht. Am wahrscheinlichsten sind damit kinetische Effekte, denn es ist bekannt, daß zum Beispiel Eisen- und Rutheniumverbindungen bzw. Methyl- und *tert*-Butylgruppen sehr unterschiedlich Einfluß auf die Geschwindigkeit von Reaktionsschritten nehmen. An welcher Stelle im Reaktionsablauf dies aber bei den vorliegenden Verbindungen eintritt, ist völlig unklar, und es bieten sich auch keine einfachen Experimente zur Aufklärung an. Die Möglichkeit zur Ausnutzung der Diastereoselektivität für

weiterführende Reaktionen ist jedoch offensichtlich, und sie soll auch in Zukunft erprobt werden.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, von der Firma Heraeus (durch eine Spende von RuCl<sub>3</sub>) und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg gefördert. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für Massenspektren und Herrn Dr. P. Pregosin, Zürich, für NMR-Spektren.



## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken<sup>25)</sup> und das Verfahren bei der Mitteldruck-Chromatographie<sup>26)</sup> waren wie beschrieben. Die Ausgangskomplexe waren nach den genannten Literaturstellen synthetisiert. Die neuen Komplexe sind in Tab. 6 charakterisiert, Tab. 7 enthält ihre Namen.

**4b:** Zu einer Lösung von 1.00 g (2.9 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in 20 ml Hexan wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  unter Rühren 0.16 g (2.9 mmol) 2-Butin in Form einer 0.5 M Maßlösung in Hexan gegeben. Das Kältebad wurde entfernt und noch 4 h gerührt, um die Bildung von **7b** zu vervollständigen. Dann wurde über eine G4-Fritte filtriert und mit 2 ml Hexan nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit 5 ml THF und 0.20 g  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  versetzt und 1 h gerührt. In einstündigen Abständen wurden noch dreimal je 0.10 g  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (insgesamt 0.50 g = 1.37 mmol) und je 1 ml THF zugegeben und über Nacht gerührt. Dann wurde alles Flüchtige i. Ölpumpenvak. entfernt, der Rückstand in 30 ml Hexan unter heftigem Rühren aufgenommen, über

eine G4-Fritte filtriert, mit 5 ml Hexan nachgewaschen und das Filtrat auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt. Es kristallisierten nach einem Tag 250–300 mg (18–21%) **4b** aus, die mit einer Spritze von der Mutterlauge befreit und in der Kälte mit 2 ml Hexan gewaschen wurden. Unter Benutzung der Mutterlauge konnten mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  nach der gleichen Prozedur noch einmal 100–150 mg (7–10%) **4b** erhalten werden.

**4c:** Wie **4b** aus 1.00 g (2.9 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0.24 g (2.9 mmol) 3-Hexin und 0.50 g (1.37 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Ausb. im ersten Durchgang 250–300 mg (17–20%), im zweiten Durchgang 80–120 mg (5–8%).

**4d:** Wie **4b** aus 1.00 g (2.9 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0.52 g (2.9 mmol) Tolan und 0.50 g (1.37 mmol)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Ausb. im ersten Durchgang 270–320 mg (15–18%), im zweiten Durchgang 100–150 mg (6–9%).

**Darstellung der Cluster 4b und 5–26:** Die Details zu diesen Synthesen sind in Tab. 5 zusammengefaßt, wobei die verschiedenen

Tab. 6. Charakterisierung der analysenreinen Cluster

| Nr.        | Farbe       | Schmp.<br>[ $^\circ\text{C}$ ] | Summenformel<br>(Molmasse)                                     | Analyse   |              |                      | Nr.        | Farbe        | Schmp.<br>[ $^\circ\text{C}$ ] | Summenformel<br>(Molmasse)                                     | Analyse   |                                    |                      |
|------------|-------------|--------------------------------|--|---|--------------|----------------------|------------|--------------|--------------------------------|--|---|------------------------------------|----------------------|
|            |             |                                |  | C   | H            | X                    |            |              |                                |  | C   | H                                  | X                    |
| <b>4b</b>  | schwarz     | 108<br>Zers.                   | $\text{C}_{13}\text{H}_6\text{Co}_2\text{FeO}_9$<br>(479.9)    | Ber. 32.54<br>Gef. 32.25  | 1.26<br>0.78 | Fe 11.64<br>Fe 11.35 | <b>17e</b> | rot          | 145<br>Zers.                   | $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoO}_8\text{RuW}$<br>(715.2)  | Ber. 31.91<br>Gef. 32.20<br>Molmasse 715 (EI-MS)                    | 2.11<br>2.29<br>Co 8.12            | Co 8.12              |
| <b>5a</b>  | rotbraun    | 125                            | $\text{C}_{11}\text{H}_2\text{Co}_2\text{FeO}_9$<br>(451.8)    | Ber. 29.24<br>Gef. 29.51  | 0.45<br>0.61 | Co 26.09<br>Co 25.52 | <b>18b</b> | schwarz      | 122<br>Zers.                   | $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{CoFeNiO}_6$<br>(460.7)        | Ber. 39.10<br>Gef. 40.03  | 2.41<br>2.46                       | Fe 12.12<br>Fe 12.30 |
| <b>6b</b>  | schwarz     | 142                            | $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Co}_2\text{FeO}_9$<br>(465.9)    | Ber. 30.94<br>Gef. 31.16  | 0.87<br>0.87 | Co 25.30<br>Co 24.52 | <b>19b</b> | braunschwarz | 150<br>Zers.                   | $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CoFeMoO}_8$<br>(554.0)        | Ber. 36.86<br>Gef. 36.02  | 2.00<br>1.58                       | Fe 10.08<br>Fe 10.12 |
| <b>6d</b>  | schwarz     | 57                             | $\text{C}_{17}\text{H}_6\text{Co}_2\text{FeO}_9$<br>(527.9)    | Ber. 38.67<br>Gef. 38.13  | 1.14<br>1.17 | Co 22.33<br>Co 22.27 | <b>20b</b> | rotbraun     | 103<br>Zers.                   | $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CoFeO}_8\text{W}$<br>(641.9)  | Ber. 31.81<br>Gef. 31.33<br>Molmasse 614 (M <sup>-</sup> CO, EI-MS) | 1.73<br>1.48<br>Fe 8.70<br>Fe 8.33 | Fe 8.70<br>Fe 8.33   |
| <b>6e</b>  | schwarz     | 112<br>Zers.                   | $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Co}_2\text{FeO}_9$<br>(507.9) | Ber. 35.47<br>Gef. 35.00  | 1.98<br>2.56 | Fe 10.99<br>Fe 10.50 | <b>21b</b> | schwarz      | 93                             | $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CoFeNiO}_6$<br>(446.7)           | Ber. 37.64<br>Gef. 37.03  | 2.03<br>2.21                       | Co 13.19<br>Co 12.78 |
| <b>9b</b>  | schwarz     | 176                            | $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{CoNiO}_6\text{Ru}$<br>(506.0) | Ber. 35.61<br>Gef. 35.79  | 2.19<br>1.97 | Co 11.65<br>Co 11.53 | <b>21d</b> | schwarz      | 54                             | $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{CoFeNiO}_6$<br>(508.8)        | Ber. 44.85<br>Gef. 44.76  | 2.18<br>2.28                       | Fe 10.97<br>Fe 10.41 |
| <b>9c</b>  | schwarz     | 182                            | $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{CoNiO}_6\text{Ru}$<br>(534.0) | Ber. 38.24<br>Gef. 38.13  | 2.83<br>2.55 | O 17.98<br>O 18.03   | <b>22a</b> | graubraun    | 202<br>Zers.                   | $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{CoFeMoO}_8$<br>(525.9)           | Ber. 34.26<br>Gef. 34.70  | 1.34<br>1.41                       | Fe 10.62<br>Fe 10.25 |
| <b>9d</b>  | schwarz     | 99                             | $\text{C}_{25}\text{H}_{15}\text{CoNiO}_8\text{Ru}$<br>(630.1) | Ber. 47.66<br>Gef. 47.59<br>Molmasse 630 (EI-MS)                    | 2.40<br>2.11 | Co 9.35<br>Co 9.70   | <b>22b</b> | schwarz      | 209                            | $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CoFeMoO}_8$<br>(540.0)           | Ber. 35.59<br>Gef. 35.87  | 1.68<br>1.71                       | Co 10.91<br>Co 10.54 |
| <b>10b</b> | rot         | 125<br>Zers.                   | $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$<br>(599.2) | Ber. 34.08<br>Gef. 34.07<br>Molmasse 571 (M <sup>-</sup> CO, FO-MS) | 1.85<br>1.80 | Co 9.83<br>Co 10.28  | <b>22d</b> | dunkelrot    | 140<br>Zers.                   | $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CoFeMoO}_8$<br>(602.0)        | Ber. 41.90<br>Gef. 41.67  | 1.84<br>1.84                       | Co 9.79<br>Co 9.33   |
| <b>11b</b> | orangerot   | 125<br>Zers.                   | $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{CoO}_8\text{RuW}$<br>(687.1)  | Ber. 29.72<br>Gef. 29.67  | 1.61<br>1.30 | Co 8.58<br>Co 9.02   | <b>22e</b> | braun        | 182                            | $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoFeMoO}_8$<br>(582.0)        | Ber. 39.21<br>Gef. 39.09  | 2.60<br>2.55                       | Co 10.13<br>Co 9.97  |
| <b>13a</b> | orange      | 136                            | $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{CoMoO}_8\text{Ru}$<br>(571.2)    | Ber. 31.54<br>Gef. 31.72  | 1.24<br>1.47 | Co 10.32<br>Co 10.08 | <b>23a</b> | schwarz      | 192                            | $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{CoFeO}_8\text{W}$<br>(613.8)     | Ber. 29.35<br>Gef. 29.73  | 1.55<br>1.07                       | Co 9.60<br>Co 9.31   |
| <b>13b</b> | orange      | 107<br>Zers.                   | $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CoMoO}_8\text{Ru}$<br>(585.2)    | Ber. 32.84<br>Gef. 32.97  | 1.55<br>1.55 | Co 10.07<br>Co 10.18 | <b>23b</b> | schwarz      | > 250<br>Zers.                 | $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CoFeO}_8\text{W}$<br>(627.9)     | Ber. 30.61<br>Gef. 30.92  | 1.44<br>1.51                       | Fe 8.99<br>Fe 8.45   |
| <b>13d</b> | orange      | 124<br>Zers.                   | $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$<br>(647.3) | Ber. 38.97<br>Gef. 38.96  | 1.71<br>1.73 | Co 9.11<br>Co 8.93   | <b>23d</b> | schwarz      | 159                            | $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CoFeO}_8\text{W}$<br>(689.9)  | Ber. 36.56<br>Gef. 36.66  | 1.61<br>1.62                       | Fe 8.09<br>Fe 8.60   |
| <b>13e</b> | rot         | 115<br>Zers.                   | $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$<br>(627.3) | Ber. 36.38<br>Gef. 35.93  | 2.41<br>2.09 | Co 9.39<br>Co 9.70   | <b>23e</b> | schwarz      | 188<br>Zers.                   | $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoFeO}_8\text{W}$<br>(670.0)  | Ber. 34.06<br>Gef. 33.91  | 2.26<br>2.20                       | Co 8.80<br>Co 8.23   |
| <b>14a</b> | orange      | 144                            | $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{CoO}_8\text{RuW}$<br>(659.1)     | Ber. 27.34<br>Gef. 27.53  | 1.07<br>1.07 | Co 8.94<br>Co 8.72   | <b>24b</b> | schwarz      | 205                            | $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{FeNi}_2\text{O}_3$<br>(441.6) | Ber. 46.24<br>Gef. 46.39  | 3.65<br>3.58                       | Fe 12.65<br>Fe 12.60 |
| <b>14e</b> | braunrot    | 131<br>Zers.                   | $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoO}_8\text{RuW}$<br>(715.2)  | Ber. 31.91<br>Gef. 31.77<br>Molmasse 715 (EI-MS)                    | 2.11<br>1.76 | Co 8.24<br>Co 8.40   | <b>25a</b> | schwarz      | 140<br>Zers.                   | $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{FeNi}_2\text{O}_3$<br>(413.5) | Ber. 43.57<br>Gef. 43.37  | 2.93<br>2.88                       | Ni 27.01<br>Ni 27.39 |
| <b>15b</b> | dunkelbraun | 143                            | $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{CoNiO}_6\text{Ru}$<br>(491.9)    | Ber. 34.18<br>Gef. 34.40  | 1.84<br>1.76 | Co 11.98<br>Co 11.63 | <b>25b</b> | grün         | 01                             | $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FeNi}_2\text{O}_3$<br>(427.6) | Ber. 44.95<br>Gef. 44.55  | 3.77<br>3.49                       | Fe 13.06<br>Fe 13.95 |
| <b>15e</b> | dunkelbraun | 01                             | $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{CoNiO}_6\text{Ru}$<br>(534.0) | Ber. 38.24<br>Gef. 38.64  | 2.83<br>2.68 | Co 11.04<br>Co 10.52 | <b>25d</b> | schwarz      | 109                            | $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{FeNi}_2\text{O}_3$<br>(489.6) | Ber. 51.52<br>Gef. 51.81  | 3.29<br>3.26                       | Fe 11.41<br>Fe 11.05 |
| <b>16a</b> | rotbraun    | 78<br>Zers.                    | $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{CoMoO}_8\text{Ru}$<br>(571.2)    | Ber. 31.54<br>Gef. 31.80  | 1.24<br>1.24 | Co 10.32<br>Co 10.21 | <b>25e</b> | schwarz      | 91                             | $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{FeNi}_2\text{O}_3$<br>(469.6) | Ber. 48.59<br>Gef. 48.82  | 4.29<br>4.24                       | Ni 25.00<br>Ni 24.69 |
| <b>16b</b> | rot         | 123<br>Zers.                   | $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{CoMoO}_8\text{Ru}$<br>(585.2)    | Ber. 32.84<br>Gef. 32.94  | 1.55<br>1.57 | Co 10.07<br>Co 10.34 | <b>26a</b> | schwarz      | 108                            | $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Co}_2\text{FeO}_4$<br>(442.0) | Ber. 43.48<br>Gef. 43.69  | 2.74<br>2.72                       | Co 26.67<br>Co 26.33 |
| <b>16d</b> | orange      | 136<br>Zers.                   | $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$<br>(647.3) | Ber. 38.97<br>Gef. 39.21  | 1.71<br>1.81 | Co 9.11<br>Co 8.87   | <b>26b</b> | schwarz      | 185                            | $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Co}_2\text{FeO}_4$<br>(456.0) | Ber. 44.78<br>Gef. 45.01  | 3.09<br>3.12                       | Co 25.85<br>Co 25.94 |
| <b>16e</b> | dunkelrot   | 132<br>Zers.                   | $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{CoMoO}_8\text{Ru}$<br>(627.3) | Ber. 36.38<br>Gef. 36.45  | 2.41<br>1.85 | Co 9.39<br>Co 9.68   | <b>26e</b> | grünbraun    | 155                            | $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Co}_2\text{FeO}_4$<br>(498.1) | Ber. 48.23<br>Gef. 48.67  | 4.05<br>4.05                       | Co 23.66<br>Co 23.08 |
| <b>17a</b> | rot         | 116                            | $\text{C}_{15}\text{H}_7\text{CoO}_8\text{RuW}$<br>(659.1)     | Ber. 27.34<br>Gef. 27.59  | 1.07<br>1.11 | Co 8.94<br>Co 8.49   |            |              |                                |  |   |                                    |                      |

Tab. 7. Benennung der neuen Cluster

|    |  |  |
|----|--|--|
| a) | Kennzeichnung der $\mu_3$ -Liganden X<br>Cluster 4, 9–11, 18–20, 24:<br>Cluster 5, 12–14:<br><br>Cluster 6, 15–17, 21–23, 25, 26   | b: X = 2-Butin, c: X = 3-Hexin, d: X = Diphenylacetylen<br>a: X = Acetylen, b: X = Propin, d: X = Phenylacetylen, e: X = 3,3-Dimethyl-1-butin<br>a: X = Ethenyliden, b: X = 1-Propenyliden, d: X = Phenylethenyliden, e: X = 3,3-Dimethyl-1-butenyliden  |
| b) | Systematische Gesamtnamen<br>Cluster 4–6:<br>Cluster 9, 12, 15:<br><br>Cluster 10, 13, 16:<br>Cluster 11, 14, 17:<br>Cluster 18, 21:<br>Cluster 19, 22:<br>Cluster 20, 23:<br>Cluster 24, 25:<br>Cluster 26: | Tricarbonyl- $\mu_3$ -(X)-cyclo-bis(tricarbonylcobalt)eisen(Co–Co, 2Fe–Co)<br>Tricarbonyl-cyclo-[(cyclopentadienyl)nickel]- $\mu_3$ -(X)-(tricarbonylcobalt)-ruthenium(Co–Ni, Co–Ru, Ni–Ru)<br>Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-cyclo-(tricarbonylcobalt)- $\mu_3$ -(X)-(tricarbonylruthenium)molybdän(Co–Mo, Co–Ru, Mo–Ru)<br>Dicarbonyl(cyclopentadienyl)-cyclo-(tricarbonylcobalt)- $\mu_3$ -(X)-(tricarbonylruthenium)wolfram(Co–Ru, Co–W, Ru–W)<br>Tricarbonyl-cyclo-[(cyclopentadienyl)nickel]- $\mu_3$ -(X)-(tricarbonylcobalt)eisen(Co–Fe, Co–Ni, Fe–Ni)<br>Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(X)-cyclo-(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)molybdän(Co–Fe, Co–Mo, Fe–Mo)<br>Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(X)-cyclo-(tricarbonylcobalt)-(tricarbonyleisen)wolfram(Co–Fe, Co–W, Fe–W)<br>Tricarbonyl-cyclo-bis[(cyclopentadienyl)nickel]- $\mu_3$ -(X)-eisen(2Fe–Ni, Ni–Ni)<br>Tricarbonyl-cyclo-[( $\mu$ -carbonyl-bis[(cyclopentadienyl)cobalt])- $\mu_3$ -(X)-eisen(Co–Co, 2Co–Fe) |

Tab. 8. Atomparameter von 17e

| Atom | X          | Y         | Z         | Ueq       |
|------|------------|-----------|-----------|-----------|
| W    | 0.1361(1)  | 0.3874(1) | 0.9442(1) | 0.0394(3) |
| Ru   | 0.2933(1)  | 0.5383(2) | 1.0600(1) | 0.0484(7) |
| Co   | 0.2350(1)  | 0.5373(2) | 0.8723(2) | 0.047(1)  |
| C41  | 0.258(1)   | 0.371(1)  | 0.958(1)  | 0.045(7)  |
| C42  | 0.341(1)   | 0.324(2)  | 1.014(1)  | 0.055(8)  |
| H    | 0.387(1)   | 0.385(2)  | 1.015(1)  | 0.11(8)   |
| C43  | 0.370(1)   | 0.182(2)  | 1.078(1)  | 0.08(1)   |
| C44  | 0.308(1)   | 0.139(2)  | 1.127(2)  | 0.09(1)   |
| C45  | 0.462(1)   | 0.211(3)  | 1.156(2)  | 0.11(2)   |
| C46  | 0.374(1)   | 0.067(2)  | 1.008(2)  | 0.10(1)   |
| C11  | 0.0837(9)  | 0.211(2)  | 0.8230(9) | 0.073(5)  |
| C12  | 0.0164(9)  | 0.310(2)  | 0.8130(9) | 0.072(5)  |
| C13  | -0.0035(9) | 0.295(2)  | 0.8946(9) | 0.074(6)  |
| C14  | 0.0516(9)  | 0.187(2)  | 0.9551(9) | 0.070(5)  |
| C15  | 0.1054(9)  | 0.136(2)  | 0.9108(9) | 0.078(6)  |
| C16  | 0.0828(9)  | 0.584(2)  | 0.924(1)  | 0.050(8)  |
| O16  | 0.0478(7)  | 0.691(1)  | 0.9061(9) | 0.069(7)  |
| C17  | 0.1520(9)  | 0.407(2)  | 1.077(1)  | 0.050(8)  |
| O17  | 0.1506(8)  | 0.408(2)  | 1.1526(8) | 0.074(8)  |
| C21  | 0.332(1)   | 0.494(2)  | 1.194(1)  | 0.07(1)   |
| O21  | 0.354(1)   | 0.474(2)  | 1.274(1)  | 0.14(1)   |
| C22  | 0.398(1)   | 0.629(2)  | 1.071(1)  | 0.07(1)   |
| O22  | 0.4557(9)  | 0.692(2)  | 1.074(1)  | 0.10(1)   |
| C23  | 0.239(1)   | 0.710(3)  | 1.077(1)  | 0.08(1)   |
| O23  | 0.206(1)   | 0.812(2)  | 1.089(1)  | 0.11(1)   |
| C31  | 0.207(1)   | 0.729(2)  | 0.858(1)  | 0.07(1)   |
| O31  | 0.194(1)   | 0.848(2)  | 0.852(1)  | 0.10(1)   |
| C32  | 0.166(1)   | 0.480(2)  | 0.757(1)  | 0.060(9)  |
| O32  | 0.120(1)   | 0.451(2)  | 0.6794(9) | 0.085(9)  |
| C33  | 0.334(1)   | 0.535(2)  | 0.861(1)  | 0.07(1)   |
| O33  | 0.398(1)   | 0.533(2)  | 0.850(1)  | 0.10(1)   |

Reagenzien und Lösungsmittel durch Großbuchstaben gekennzeichnet und in den Fußnoten erläutert werden. Es wurde jeweils die Ausgangsverbindung in dem genannten Lösungsmittel mit dem Reagenz versetzt, auf die Reaktionstemperatur gebracht und die angegebene Zeit gerührt bzw. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde

i. Vak. zur Trockne eingengt und ggf. zur Entfernung flüchtiger Produkte (z. B.  $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ ) einige h i. Hochvak. belassen. Alle Produkte wurden durch Chromatographie über Kieselgel aufgetrennt. Für 6a–e war dies Mitteldruck-Chromatographie über Lobar-Fertigsäulen, sonst normale Säulenchromatographie, wobei für Ansätze bis 0.6 mmol  $2 \times 40$  cm-Säulen, darüber  $3 \times 65$  cm-Säulen benutzt wurden. Die jeweiligen Elutionsmittel und die Reihenfolge der Fraktionen sind aus der Tabelle ersichtlich. Die neuen Cluster wurden aus Hexan oder Hexan/Benzol bzw. Hexan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20:1 bis 5:1) umkristallisiert; die Ausbeuten beziehen sich auf die umkristallisierten Produkte.

**Strukturanalyse**<sup>27)</sup>: Kristalle von 17e wurden aus *n*-Pentan gewonnen: Größe  $0.10 \times 0.12 \times 0.45$  mm, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 1700.4(4)$ ,  $b = 921.8(6)$ ,  $c = 1523.7(2)$  pm,  $\beta = 113.62(2)^\circ$ ,  $V = 2.188(1) \text{ nm}^3$ ,  $d_{\text{ber.}} = 2.13$ ,  $d_{\text{gef.}} = 2.13 \text{ g cm}^{-3}$ . 2572 Reflexe mit  $I \geq 3\sigma(I)$  wurden mit dem Nonius-CAD-4-Diffraktometer erhalten. Die Struktur wurde mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst. Bei der Verfeinerung wurden außer dem Vinyliden-H-Atom (das mit fixem Abstand von 0.96 pm an sein C-Atom angebunden war) und den Cyclopentadienyl-C-Atomen alle Atome anisotrop gerechnet. Der *R*-Wert (Einheitswichtung) konvergierte bei 0.049, die Extrema der Differenz-Fourier-Synthese waren  $\pm 2.3$  und  $-1.4 \times 10^6 \text{ e pm}^{-3}$ , das Reflex-Parameter-Verhältnis betrug 10.8. Die Atomparameter enthält Tab. 8.

#### CAS-Registry-Nummern

1b: 98419-59-1 / 1c: 98419-60-4 / 1d: 87965-60-4 / 2a: 98419-61-5 / 2b: 105693-55-8 / 2d: 105693-56-9 / 2e: 105727-45-5 / 3a: 88031-63-4 / 3b: 98419-58-0 / 3d: 88031-65-6 / 3e: 88495-89-0 / 4b: 105693-41-2 / 4c: 78109-40-7 / 4d: 86972-73-8 / 5a: 105727-36-4 / 6a: 85249-99-6 / 6b: 101934-91-2 / 6d: 101934-92-3 / 6e: 101934-93-4 / 8a: 12264-05-0 / 8b: 41626-24-8 / 8d: 12154-91-5 / 8e: 56792-69-9 / 9b: 105727-37-5 / 9c: 105727-38-6 / 9d: 101316-07-8 / 10b: 105727-39-7 / 11b: 105727-40-0 / 12e: 105727-41-1 / 13a: 105727-42-2 / 13b: 105727-43-3 / 13d: 105727-44-4 / 13e: 105727-46-6 / 14a: 105727-47-7 / 14e: 105727-48-8 / 15a: 105727-49-9 / 15b: 105814-76-4 / 15e: 105814-15-1 / 16a: 100993-26-8 / 16b: 105693-42-3 / 16d: 105727-50-2 / 16e: 101934-96-7 / 17a: 105693-43-4 / 17e: 101934-97-8 / 18b: 105727-51-3 / 19b: 105727-53-5 / 20b: 105727-54-6 / 21a: 105693-44-5 / 21b: 105814-16-2 /

21d: 105814-77-5 / 21e: 105693-49-0 / 22a: 105693-51-4 / 22b: 105693-52-5 / 22d: 105814-78-6 / 22e: 105693-53-6 / 23a: 105693-54-7 / 23b: 105814-17-3 / 23d: 105814-18-4 / 23e: 101935-06-2 / 24b: 105727-52-4 / 25a: 105762-11-6 / 25b: 105693-45-6 / 25d: 105693-47-8 / 25e: 105727-56-8 / 26a: 105727-55-7 / 26b: 105693-46-7 / 26d: 105693-48-9 / 26e: 105693-50-3 / A: 21750-96-9 / D: 12170-92-2 / 2-Butin: 503-17-3 / 3-Hexin: 928-49-4 / Tolan: 501-65-5

- <sup>1)</sup> E. Roland, H. Vahrenkamp, *Organometallics* **2** (1983) 183; E. Sappa, A. Tiripicchio, P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **65** (1985) 219.
- <sup>2)</sup> T. Jaeger, H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 789; M. I. Bruce, J. R. Rodgers, M. R. Snow, F. S. Wong, *J. Organomet. Chem.* **240** (1982) 299.
- <sup>3)</sup> Vgl. R. D. Adams, I. Horvarth, *Prog. Inorg. Chem.* **33** (1985) 127.
- <sup>4)</sup> J. R. Fox, W. L. Gladfelter, G. L. Geoffroy, T. Tavanaiepour, S. Abdel-Mequid, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3230.
- <sup>5)</sup> J. F. Halet, J.-Y. Saillard, R. Lissillour, M. J. McGlinchey, G. Jaouen, *Inorg. Chem.* **24** (1985) 218.
- <sup>6)</sup> J. Silvestre, R. Hoffmann, *Helv. Chim. Acta* **68**, (1985) 1461.
- <sup>7)</sup> W. Bernhardt, C. v. Schnering, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **98** (1986) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 279.
- <sup>8)</sup> C. v. Schnering, T. Albiez, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **98** (1986) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 479.
- <sup>9)</sup> E. Roland, W. Bernhardt, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2858.
- <sup>10)</sup> H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* **4** (1985) 253.
- <sup>11)</sup> S. Aime, L. Milone, D. Osella, A. Tiripicchio, A. M. Manotti Lanfredi, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 501.
- <sup>12)</sup> S. Aime, D. Osella, L. Milone, A. M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta* **71** (1983) 141.
- <sup>13)</sup> J. Ros, R. Mathieu, *Organometallics* **2** (1983) 771.
- <sup>14)</sup> H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer, D. Wolters, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1219; E. Sappa, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.* **199** (1980) 243.
- <sup>15)</sup> H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, I. H. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 120; Ü. Krücker, W. Hübel, *Chem. Ber.* **94** (1961) 2829.
- <sup>16)</sup> S. Aime, Privatmitteilung.
- <sup>17)</sup> F. W. B. Einstein, K. G. Tyers, A. S. Tracey, D. Sutton, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1631.
- <sup>18)</sup> G. Jaouen, A. Marinetti, R. Mentzen, R. Mutin, J. Y. Saillard, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1** (1982) 753.
- <sup>19)</sup> Vgl. M. Müller, H. T. Schacht, K. Fischer, J. Ensling, P. Gütlich, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 4032, sowie darin zitierte Arbeiten.
- <sup>20)</sup> Vgl. K. Knoll, O. Orama, G. Huttner, *Angew. Chem.* **96** (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 976; J. Luniss, S. A. MacLaughlin, N. J. Taylor, A. J. Carty, E. Sappa, *Organometallics* **4** (1985) 2066.
- <sup>21)</sup> M. Mlekuz, P. Bougeard, B. G. Sayer, S. Peng, M. J. McGlinchey, A. Marinetti, J.-Y. Saillard, J. B. Naceur, B. Mentzen, G. Jaouen, *Organometallics* **4** (1985) 1123.
- <sup>22)</sup> F. Richter, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **115** (1982) 3243.
- <sup>23)</sup> A. J. Deeming, M. Underhill, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1415.
- <sup>24)</sup> E. Sappa, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *J. Organomet. Chem.* **199** (1980) 243.
- <sup>25)</sup> R. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3517.
- <sup>26)</sup> D. Mani, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3639.
- <sup>27)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51640, der Autoren und des Zeitschriftenzitats<sup>8)</sup> angefordert werden.

[215/86]