

Umwandlungen zwischen Vinyliden- und Alkylidin-verbrückten Dreikernclustern

Interconversions between Vinylidene and Alkylidyne Bridged Trinuclear Clusters

Wolfgang Bernhardt, Hans-Thomas Schacht und Heinrich Vahrenkamp*

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

Z. Naturforsch. **44b**, 1060–1066 (1989); eingegangen am 27. April 1989

Clusters, Vinylidene Ligands, Alkylidyne Ligands

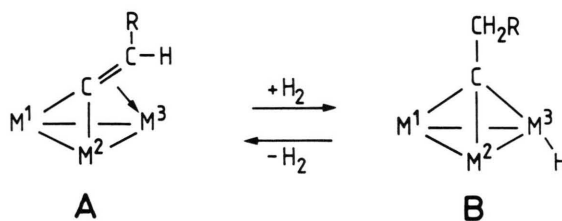
Based on the observation that the alkylidyne bridged cluster $\text{HFeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C-CH}_3)$ spontaneously loses H_2 to form the vinylidene bridged cluster $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C=CH}_2)$, the interconversions between these types of ligands on mixed trinuclear clusters were investigated. It was found that in all cases clusters of the type $\text{HM}_3(\mu_3\text{-C-CH}_2\text{R})$ could be transformed into clusters of the type $\text{M}_3(\mu_3\text{-C=CHR})$; for $\text{M}_3 = \text{FeCo}_2, \text{FeCoMo}, \text{RuCoMo}, \text{RuCoW}, \text{OsCoMo}, \text{OsCoW}$; for $\text{R} = \text{H}$ and in one case CH_3 ; for dehydrogenation by thermolysis and in one case H^+/H^- elimination. Conversely, hydrogenation of the vinylidene bridged clusters to the alkylidyne bridged clusters was only possible for the FeCoMo , RuCoMo , and RuCoW systems, for the unsubstituted C=CH_2 ligand, and for elemental hydrogen as the reagent. Together with previous observations this leads to the conclusion that among the interconvertible alkyne, vinylidene, and alkylidyne ligands the vinylidene unit represents the most stable entity on trinuclear clusters.

Einleitung

Die Umwandlungen einfacher organischer Baueinheiten in der Ligandensphäre von Clustern liefern das am besten zugängliche Indizienmaterial zur Cluster-Oberflächen-Analogie und damit zur modellhaften Interpretation katalytischer Vorgänge an Metalloberflächen [1]. Unsere Beiträge zu diesem Leitmotiv der Organo-Mehrkernkomplex-Chemie betreffen bis jetzt das C–N-System (Nitril-Imid-Amid) [2] und das C–C-System (Acetylen-Vinyliden) [3], wobei in letzterem Falle Übereinstimmung in der Cluster- [3] und Oberflächenchemie [4] darin besteht, daß für ein C_2H_2 -Molekül die Koordination als Vinyliden gegenüber der als Acetylen bevorzugt ist. In der vorliegenden Arbeit werden nun unsere Beobachtungen zur Beziehung zwischen der Vinyliden- und der Alkylidin-Einheit auf Dreikernclustern, die formal durch Anlagerung bzw. Entfernung eines H-Atoms auseinander hervorgehen, beschrieben.

Die μ_3 -Alkylidin-verbrückten Cluster sind lange bekannt und gut untersucht, und auch die μ_3 -Vinyliden-verbrückten Vertreter sind jetzt gut zugänglich [3]. Es sind aber nur ganz wenige Fälle beschrieben, bei denen für das gleiche Organometall-

Gerüst Komplexe mit beiden μ_3 -Liganden bekannt sind [5–7]. Deren ältester betrifft die beiden Verbindungen $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C=CH}_2)$ und $\text{H}_3\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C-CH}_3)$ [5], von denen sich erstere durch Hydrierung mit Wasserstoff in letztere überführen läßt. Systematische Studien zur gegenseitigen Umwandlung der Komplexe gemäß $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ gab es zu Beginn unserer Untersuchungen [8] noch nicht, doch unabhängig von uns fand Fehlner [7] die umgekehrte Säure-induzierte H_2 -Übertragung zwischen $[\text{HFe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C=CH}_2)]^-$ und $\text{H}_3\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C-CH}_3)$.

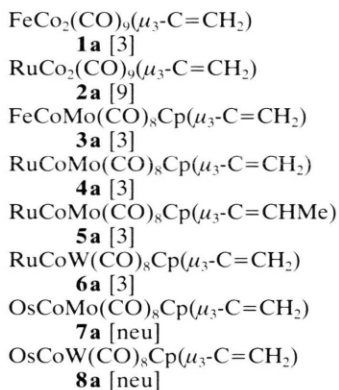
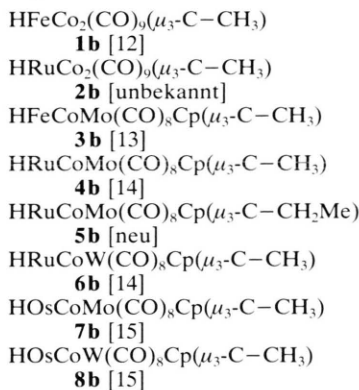


Ausgangskomplexe

Um ineinander überführbare Komplexe der Typen **A** und **B** in die Hand zu bekommen, waren wir auf der Vinyliden-Seite auf die gut zugänglichen Ausgangsverbindungen $\text{RuCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C=CHR})$ [9] und $\text{FeCo}_2(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C=CH}_2)$ [3] angewiesen, auf der Alkylidin-Seite auf das lange bekannte $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C-CH}_2\text{R})$ [10]. Variationen im Metall-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Vahrenkamp.

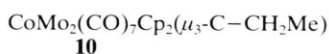
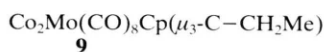
Schema 1. Untersuchte Cluster.

Typ A**Typ B**

gerüst ergaben sich dann durch Metallaustausch [11]. Damit war vorgegeben, daß alle untersuchten Verbindungen Heterometallcluster waren.

Im einzelnen wurden die Cluster **1–8** untersucht, bei denen das Suffix **a** jeweils den μ_3 -Vinyliden-Typ und das Suffix **b** den μ_3 -Alkylidin-Typ beschreibt. Allen Clustern ist im M_3 -Gerüst mindestens eine $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe gemeinsam. Dazu kommt jeweils eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -, $\text{Ru}(\text{CO})_3$ - oder $\text{Os}(\text{CO})_3$ -Gruppe und für **3–8** weiterhin eine $\text{MoCp}(\text{CO})_2$ - oder $\text{WCp}(\text{CO})_2$ -Gruppe. Alle Cluster **b** besitzen im Bereich der drei Metallatome einen Hydridliganden, dessen Position nicht sicher zugeordnet werden kann (vgl. Schema 1).

Die meisten dieser ineinander umzuwandelnden Cluster waren schon bekannt und mit Hilfe der zitierten Literaturangaben zugänglich, speziell mit Hilfe der neuen Metallaustausch-Reagenzien $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ [14] und $\text{Na}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ [15]. Unsere erneuten Versuche, die Lücke der Serie in Form der Verbindung **2b** durch Metallaustausch an $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-CR})$ mit $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ zu schließen, waren erfolglos. Da die noch unbekannten Komplexe **7a** und **8a** im Verlauf dieser Arbeit anfielen (s. u.), war zunächst nur noch **5b** darzustellen. Dies geschah auf dem Standardweg aus $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}-\text{CH}_2\text{Me})$ [10]. Metallaustausch daran mit $\text{NaMo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ ergab zunächst **9**, mit **10** als Nebenprodukt. Metallaustausch an **9** mit $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ führte dann zu **5b**. Die Spektren aller neuen Komplexe sind im experimentellen Teil wiedergegeben.

**Dehydrierungen**

Die Beobachtung, die die hier beschriebenen Untersuchungen auslöste, war die bekannte spontane Zersetzung von **1b** [12]. In Kenntnis der spektroskopischen Daten zahlreicher μ_3 -Vinyliden-Komplexe [3] konnten wir **1a** leicht als Hauptzersetzungsprodukt von **1b** identifizieren. Damit war festgestellt, daß die H_2 -Übertragung zwischen den Komplextypen **A** und **B** in beiden Richtungen vorlaufen kann. Ein entsprechender Versuch mit **1a** (s. u.) und die Beobachtungen von Deeming [5] machten aber auch sofort klar, daß die **A–B**-Umwandlung ohne zusätzliche Reagenzien (außer H_2) für $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}=\text{CH}_2)$ nur von links nach rechts und für **1b** nur von rechts nach links möglich ist. Die angestellten Untersuchungen sollten deshalb klären, wodurch die bevorzugte Reaktionsrichtung bestimmt ist und ob auch Systeme existieren, die beide Reaktionsrichtungen zulassen.

Das RuCo_2 -System **2a/2b** als einfachstes Vergleichssystem zu **1a/1b** konnte nicht bezüglich der Alkylidin-Vinyliden-Umwandlung untersucht werden, da **2b** nicht erhältlich war. Die nächst einfache Variante war dann das System **3a/3b**, das aus **1a/1b** durch Ersatz eines $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Bausteins durch einen $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Cp}$ -Baustein hervorgeht. Hier war **3b** durch Erhitzen in gleicher Weise und mit gleicher Ausbeute wie **1b** zur H_2 -Abspaltung zu veranlassen, die **3a** lieferte.

Die im Gegensatz zu **2b** gut zugänglichen RuCoMo -Cluster **4b** und **5b** gingen beim Erhitzen in sehr guten Ausbeuten in **4a** und **5a** über. Hierbei stellt das System **5a/5b** den einzigen Fall dar, bei dem der μ_3 -

verbrückende C₂-Ligand einen Substituenten (CH₃) trägt, was für die Untersuchung der Umkehrreaktion (s. u.) von Bedeutung war. Auch der RuCoW-Cluster **6b** war gut in **6a** zu überführen, allerdings in geringerer Ausbeute.

Als letzte Variante wurde der Ersatz von Eisen durch Osmium ausprobiert. Es zeigte sich, daß die beiden Osmiumverbindungen **7b** und **8b** ebenfalls leicht H₂ abgeben und in **7a** und **8a** übergehen. Für **7b** reichte schon die Entgasung der Lösung durch Ultraschallbehandlung aus, um die Reaktion auf die Seite von **7a** zu treiben. In Form der Verbindungen **3b**, **4b** und **7b** steht damit eine komplette Fe–Ru–Os-Serie zum Vergleich zur Verfügung, während alle anderen Vergleichsmöglichkeiten sich auf Verbindungspaare (Fe–Ru, Ru–Os, Mo–W) beschränken.

Für einen Fall wurde auch die H₂-Abspaltung über die sukzessive Eliminierung von H⁺ und H[−] realisiert. Hierzu wurde **4b** zunächst mit DBU in THF deprotoniert. Das entstehende Anion, das sich durch Ansäuern wieder in **4b** überführen ließ, war durch seine IR-Daten ($\nu(\text{CO})$ in THF: 2034 st, 1974 sst, 1946 sst, 1925 Sch, 1907 Sch, 1855 s, 1770 cm^{−1} ss) zu identifizieren. Durch anschließende Behandlung mit Trityltetrafluoroborat ging es in mittlerer Ausbeute in **4a** über. Durch Kontrollexperimente wurde sichergestellt, daß ohne eines der beiden Reagenzien die Umwandlung nicht stattfindet. Im Vergleich zu dieser **4b** → **4a**-Reaktion ist aber die thermische H₂-Eliminierung wesentlich günstiger.

Hydrierungen

Während alle von uns untersuchten Komplexe des Typs **B** sich dehydrieren ließen, gelang nur für einen beschränkten Teil der Komplexe des Typs **A** die entsprechende Umkehrreaktion. So führten Hydrierversuche an **1a** und **2a**, sowohl mit H₂ unter Druck als auch über H⁺/H[−]- bzw. H[−]/H⁺-Sequenzen, nur zu mehr oder weniger langsamer Zersetzung. Dies kann mit der erwiesenen Instabilität von **1b** und der zu vermutenden Instabilität des unbekannten **2b** erklärt werden.

Für den Fall von **3a** und **4a** gelangen die Hydrierungen. **3a** verlangte H₂-Druck und ging nur in geringer Ausbeute in **3b** über. **4a** war beim Erhitzen auch mit H₂ unter Normaldruck zu hydrieren. Nahezu quantitativ wurde seine Umwandlung in **4b** bei

60 °C unter 20 bar H₂. Das homologe **6a** reagierte bei ähnlichen Bedingungen zu **6b**, allerdings mit etwas geringerer Ausbeute. Das FeCoMo-, RuCoMo- und RuCoW-System sind damit hier diejenigen, deren **A**–**B**-Umwandlung mit Sicherheit in beiden Richtungen realisiert ist.

Für den Fall des uns am besten zugänglichen RuCoMo-Systems wurde auch der Einfluß von Substituenten an der C₂-Einheit auf die H₂-Übertragung untersucht. Hierzu wurde zunächst **5a** unter verschiedenen Bedingungen mit H₂ umgesetzt, was nicht zu **5b** führte. Um sicherzustellen, daß dies nicht an der Instabilität von **5b** liegt, wurde dieses dann neu dargestellt (s. o.) und ermittelt, daß es leicht H₂ abgibt. Weitere Hydrierversuche, ebenfalls ohne Erfolg, wurden dann noch mit RuCo₂(CO)₉(μ₃-C=CHPh) und RuCo₂(CO)₉(μ₃-C=CHBu^t) angestellt. Schließlich wurde am Beispiel der am besten ineinander überführbaren Komplexe **4a** und **4b** auch noch die Umkehrung der ionischen Dehydrierung (s. o.) versucht. **4a** reagierte aber mit NaBH₄ bzw. LiAlH₄ oder mit HBF₄ bzw. HPF₆ nicht oder nur unter Zersetzung.

Zu Vergleichszwecken wären auch Aussagen zur Hydrierung der osmiumhaltigen Komplexe **7a** und **8a** lohnend gewesen. Die geringen Mengen dieser Komplexe, die nach ihrer Identifizierung verblieben, ließen aber nur noch die Feststellung zu, daß sie mit H₂ nicht quantitativ oder zumindest eindeutig hydriert werden.

Diskussion

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß die μ₃-verbrückenden Alkylidin- und Vinyliden-Liganden in einer leicht zu realisierenden chemischen Beziehung zueinander stehen. Solange bei den μ₃-Alkylidin-Trimetallkomplexen ein Metallhydrid-Ligand zugegen ist, gelingt die thermische H₂-Abspaltung unter Bildung der vinylidenverbrückten Komplexe. Die Hydrierung der letzteren mit elementarem Wasserstoff ist in einer Reihe von Fällen ebenfalls möglich.

Während entsprechende Hydrierungen bzw. Dehydrierungen in einer Richtung für einzelne Fälle schon zuvor beschrieben wurden [5, 6], liegt in der Umkehrbarkeit der Reaktion und deren Kontrolle durch das Metallatomgerüst die wesentliche neue Erkenntnis dieser Arbeit. Die Abhängigkeit der Ausbeuten vom H₂-Druck bei **4a** → **4b** und die Beobachtung, daß in Produktgemischen häufig sowohl Komplex **a**

als auch Komplex **b** vorhanden sind, läßt für diese Fälle auf Gleichgewichtsreaktionen schließen, deren Gleichgewichtslage vom H_2 -Druck bestimmt ist. Am nächsten verwandt mit unseren Beobachtungen sind die gleichzeitig erzielten von Fehlner [7], die von $H_3Fe_3(CO)_9(\mu_3-C-CH_3)$ ausgehen. Zum Unterschied von uns müssen dort aber die Dehydrierung bzw. Hydrierung durch Säure bzw. Base initiiert werden. Auch die von Fehlner erzielten mechanistischen Aussagen können hier nicht übernommen werden: in seinem H_3Fe_3 -System findet die H_2 -Abspaltung bzw. -Anlagerung offensichtlich am Metall statt, was in unserem Fall schlecht denkbar ist, da in den beteiligten Spezies bestenfalls ein H-Atom metallkoordiniert ist. Mangels weiterer Indizien soll hier deshalb auf eine mechanistische Spekulation verzichtet werden.

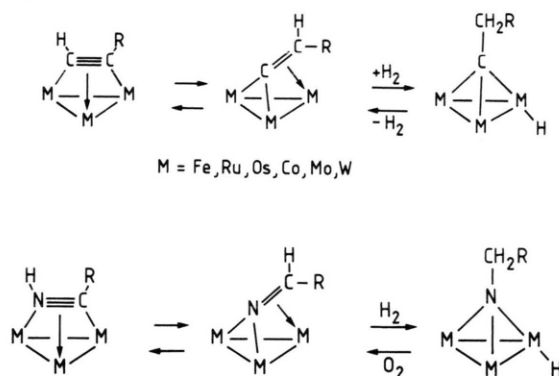
Die Bevorzugung der μ_3 -Alkylidin- bzw. μ_3 -Vinyliden-Form und die Leichtigkeit der gegenseitigen Umwandlung hängen von der Natur der Trimetall-Einheit ab. Für die $FeCo_2$ - und die $RuCo_2$ -Baupruppen ist die μ_3 -Alkylidin-Form eindeutig benachteiligt, für die osmiumhaltigen Cluster scheint sie bevorzugt zu sein. Auf dem $FeCoMo$ -, $RuCoMo$ - und $RuCoW$ -Gerüst sind beide Formen bequem zugänglich und ineinander überführbar, mit fast quantitativer Umkehrbarkeit im $RuCoMo$ -Fall. Für diese drei Komplextypen ist anscheinend die richtige Kombination sterischer und elektronischer Effekte verwirklicht, um die beiden recht verschiedenen Bindungsmodi des C_2 -Liganden vergleichbar stabil zu machen. Die für $H_2Os_3(CO)_9(\mu_3-C=CH_2)$ [5] beobachtete Situation, daß nur spontane H_2 -Anlagerung, aber nicht spontane H_2 -Abspaltung aus seinem Hydrierungsprodukt möglich ist, trat bei uns nicht auf.

Recht eindeutig scheint der sterische Effekt auf seiten des C_2 -Liganden zu sein. Es konnten nur die Cluster hydriert werden, die mit der $\mu_3-C=CH_2$ -Gruppe den Grundkörper der Vinyliden-Liganden tragen. Umgekehrt war die Wasserstoff-Abspaltung aber aus mindestens einem Vertreter (**5b**) mit alkylsubstituiertem C_2 -Liganden möglich. Dies läßt ziemlich sicher auf eine Beeinträchtigung der Hydrierung durch die Substituenten schließen. Eine Erklärung über die Stabilität entsprechender Cluster mit substituierten Vinyliden- bzw. Alkylidin-Liganden ist ausgeschlossen, da solche Cluster in großer Zahl bekannt sind.

Da die hier untersuchten μ_3 -vinylidenverbrückten Cluster fast alle aus den entsprechenden μ_3 -Alkin-

verbrückten Clustern erhalten worden sind, ergibt sich die in Schema 2 wiedergegebene Sequenz von Umwandlungen des C_2 -Liganden. Hierbei ist die Alkin-Vinyliden-Umlagerung [3, 9], die ohne Änderung der Stöchiometrie vor sich geht, fast ausnahmslos [8] nur von links nach rechts zu verwirklichen. Die hier beschriebenen Umsetzungen zeigen, daß auch im Vergleich zur μ_3 -Alkylidin-Koordination der Vinyliden-Bindungsmodus generell günstiger ist. Die in freier Form sehr instabile Vinyliden-Einheit ist damit in Bindung an drei Metallatome die „natürlichste“ Form des C_2 -Liganden. Dies und die Leichtigkeit der Umwandlungen zwischen den drei Bindungsformen etablieren eine wichtige Beziehung zu Katalyse und Oberflächenchemie [4].

Schema 2. Analoge Umwandlungen des C–C- und C–N-Systems.



Eine formal völlig analoge Umwandlungssequenz für C–N-Verbindungen (Schema 2) fand Kaesz [16] auf dem $Fe_3(CO)_9H$ -Clustergerüst, und wir konnten eine ähnliche Sequenz auf dem $Ru_3(CO)_9H$ -Cluster verwirklichen, bei der zwei der drei Ligandenkoordinationen μ_2 -verbrückend sind [2]. In der C–C- wie in der C–N-Sequenz geht von links nach rechts mit der Reduktion seiner Mehrfachbindung eine Aufrichtung des Liganden einher, der schließlich nur noch mit einem Atom an die drei Metallatome gebunden ist. Typischerweise ist auch die C–N-Sequenz in beiden Richtungen zu verwirklichen. Die drei Metallatome, als Modell für eine Metalloberfläche, können damit sowohl die Mobilität des Liganden als auch die Lokalisierung der Funktionalität auf eines seiner beiden zentralen Atome unterstützen.

Experimenteller Teil

Die experimentellen Techniken waren wie beschrieben [17]. Die bekannten Ausgangskomplexe wurden dargestellt, wie in den genannten Literaturstellen beschrieben. Für die hier erstmalig beschriebenen Komplexe gibt Tab. I die Spektren und Tab. II die analytische Charakterisierung. Chromatographien erfolgten über Kieselgel, das bei 180 °C für 24 h i. Hochvak. getrocknet war.

Darstellung von Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- μ_3 -(ethylmethylidin)-cyclobis(tricarbonylcobalt)-molybdän (Co–Co, 2 Co–Mo) (9) und μ_3 -(Ethylmethylidin)-cyclo(tricarbonylcobalt)-bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän] (2 Co–Mo, Mo–Mo) (10)

380 mg (0,81 mmol) $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{CEt})$ und 325 mg (1,21 mmol) $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$ wurden in 20 ml THF 2 h bei R.T. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand über eine 2×40-cm-Säule mit Hexan chromatographiert:

1. Fraktion (violett): $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{CEt})$ (gering).
2. Fraktion (rotbraun): Geringe Mengen eines unidentifizierten Produktes.
3. Fraktion (grün): Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C wurden 150 mg (33%) **9** als grüne Kristalle erhalten.
4. Fraktion (rot): $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ (gering).
5. Fraktion (grün): Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C wurden 67 mg (13%) **10** als grüne Kristalle erhalten.

Darstellung von Tricarbonyl-cyclo[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän]- μ_3 -(ethylmethylidin)- μ_3 -hydrido(tricarbonylcobalt)ruthenium (Co–Mo, Co–Ru, Mo–Ru) (5b)

150 mg (0,27 mmol) **9** und 103 mg (0,40 mmol) $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ wurden in 20 ml THF bei –40 °C gerührt und langsam auf R.T. erwärmt. Danach wurde solange tropfenweise $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ zugegeben, bis die IR-Schwingungsbande von **5b** bei 2076 cm^{-1} nicht mehr an Intensität zunahm. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 2×40-cm-Säule mit Hexan chromatographiert:

1. Fraktion (gelb): $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (wenig).
2. Fraktion (grün): **9** (13%).
3. Fraktion (rot): Nach Elution mit Methanol wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in Hexan/ CH_2Cl_2 aufgenommen. Bei der an-

schließenden Kristallisation bei –30 °C fielen 70 mg (44%) **5b** in Form grüner Kristalle an.

Dehydrierungen

1b: 244 mg (0,54 mmol) **1b** wurden in 15 ml Hexan bei 80 °C 6 h erhitzt. Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine 2×65-cm-Säule mit Hexan chromatographiert:

1. Fraktion (violett): $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\text{CMe})$ (gering).
2. Fraktion (braun): Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C resultieren 109 mg (45%) **1a**.

3b: 148 mg (0,28 mmol) **3b** wurden in 20 ml Toluol 16 h auf 80 °C erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 2×40-cm-Säule mit Hexan chromatographiert:

1. Fraktion (grün): $\text{Co}_2\text{MoCp}(\text{CO})_8(\text{CMe})$ (wenig).
2. Fraktion (grau): Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C wurden 67 mg (45%) **3a** erhalten.

4b: 65 mg (0,11 mmol) **4b** wurden in 20 ml Toluol 100 min auf 80 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Aufnahme in Hexan wurde über 2 cm Kieselgel filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C resultierten 62 mg (96%) **4a**.

5b: 70 mg (0,12 mmol) **5b** wurden in 15 ml Toluol bei 80 °C 1 h gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 1,5×35-cm-Säule mit Hexan chromatographiert:

1. Fraktion (gelb): $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (wenig).
2. Fraktion (orange): Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C wurden 57 mg (83%) **5a** erhalten.

6b: 49 mg (0,07 mmol) **6b** wurden in 10 ml Toluol 2 h auf 90 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand über eine 2×20-cm-Säule mit Hexan/ CH_2Cl_2 (10:1) chromatographiert. Als erste Fraktion wurden nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C 20 mg (43%) **6a** erhalten.

7b: 110 mg (0,17 mmol) **7b** wurden in 20 ml Benzol gelöst und 48 h beschallt (zur Beschallung diente der Ultraschallgenerator Branson 220 mit Wasser als Badflüssigkeit). Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und mit Hexan/Benzol (4:1) über eine 2,5×30-cm-Kieselgelsäule als Elutionsmittel chromatographiert.

1. Fraktion (rot): Nach dem Umkristallisieren aus Hexan/Benzol (5:1) wurden 52 mg (46%) Tricarbonyl-cyclo[dicarbonyl(cyclopentadienyl)molybdän]- μ_3 -(vinyliden)-(tricarbonylcobalt)osmium (Co–Mo, Co–Os, Mo–Os) (**7a**) in Form roter Kristalle erhalten.

2. Fraktion (orange): Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verblieben 36 mg (33%) **7b** in Form eines orangefarbenen Pulvers.

8b: 87 mg (0,12 mmol) **8b** wurden in 20 ml Benzol 2 d auf 70 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde i. Vak. auf die Hälfte eingeeengt, auf Kieselgel aufgezogen und über eine 2,5×20-cm-Kieselgelsäule mit Hexan/Benzol (4:1) als Elutionsmittel chromatographiert:

1. Fraktion (rotorange): Nach dem Umkristallisieren aus Hexan/Benzol (2:1) bei –27 °C wurden 58 mg (65%) Tricarbonyl-cyclo[dicarbonyl(cyclopentadienyl)wolfram]- μ_3 -(vinyliden)-(tricarbonylcobalt)osmium (Co–W, Co–Os, W–Os) **8a** in Form roter Kristalle erhalten.

2. Fraktion (orange): Spuren von **8b**.

Zweistufige Dehydrierung von **4b**: a) Zu 88 mg (0,15 mmol) **4b** wurden in 10 ml THF bei 0 °C 24 mg (0,16 mmol) DBU gegeben. Nach 30 min Rühren wurde das Kältebad entfernt und 56 mg (0,17 mmol) HBF₄·OEt₂ zugegeben und weitere 30 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine Mitteldruck-Chromatographieanlage mit LOBAR-Fertigsäule mit Hexan/CH₂Cl₂ (10:1) als Laufmittel chromatographiert. Als erste Fraktion wurden 67 mg (76%) **4b** zurückerhalten.

b) Zu 152 mg (0,27 mmol) **4b** wurden in 15 ml THF bei 0 °C 46 mg (0,30 mmol) DBU gegeben. Nach 20 min war IR-spektroskopisch und dünn-schichtchromatographisch kein **4b** mehr nachzuweisen. Dann wurden 102 mg (0,31 mmol) Ph₃CBF₄ zugegeben und 30 min bei R.T. weitergerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine LOBAR-Fertigsäule mit Hexan/CH₂Cl₂ (10:1) als Laufmittel chromatographiert:

1. Fraktion (braun): Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C resultierten 62 mg (41%) **4a**.

2. Fraktion (rot): Geringe Mengen eines unidentifizierten Produktes.

3. Fraktion (rot): Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C resultierten 33 mg (22%) **4b**.

Hydrierungen

3a: 65 mg (0,12 mmol) **3a** wurden in 5 ml Hexan in einem 50-ml-Autoklaven bei 20 bar H₂-Druck und 60 °C 6 h gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine 1,8×16-cm-Säule mit Hexan chromatographiert:

1. Fraktion (grau): **3a** (12%).

2. Fraktion (rot): Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C wurden 11 mg (17%) **3b** erhalten.

4a: a) Durch eine Lösung von 285 mg (0,11 mmol) **4a** in 30 ml Hexan wurde bei 80 °C 0,5 h ein schwacher H₂-Strom geleitet. Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie mit Hexan über eine 2×40-cm-Säule wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Fraktion (orange): Co₂(CO)₆(HC₂H) (wenig).

2. Fraktion (gelb): Geringe Mengen eines unidentifizierten Produktes.

3. Fraktion (orange): **4a** (64%).

4. Fraktion (orange): Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C wurden 82 mg (29%) **4b** als rote Kristalle erhalten.

b) 62 mg (0,11 mmol) **4a** wurden in 5 ml Hexan in einem 50-ml-Autoklaven bei 20 bar H₂-Druck und 60 °C 11 h gerührt. Danach wurde über 2 cm Kieselgel filtriert. Nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und anschließender Kristallisation bei –30 °C resultierten 56 mg (91%) **4b**.

Versuchte Hydrierung von **5a**: Lösungen von ca. 0,05 mmol **5a** in Hexan oder Toluol wurden bei 50 bzw. 100 °C mit 1 oder 20 bar H₂-Druck für 2–24 h behandelt.

Nr.	$\nu(\text{CO})$	δ
9	2042 m, 1991 sst, 1985 Sch, 1978 st, 1965 m, 1940 s, 1915 m, 1850 ss	5,33 (Cp), 4,08 (Q, 6,6 Hz/CH ₂) 1,32 (T, 6,6 Hz/CH ₃)
10	2086 s, 2072 m, 2032 st, 2018 st, 1994 sst, 1985 m, 1942 m, 1890 ss	5,40 (Cp), 3,86 (Q, 7,0 Hz/CH ₂) 1,47 (T, 7,0 Hz/CH ₃)
5b	2085 ss, 2076 sst, 2042 m, 2030 st, 2018 sst, 1990 m, 1974 m, 1961 m, 1915 ss, 1875 ss	5,43 (Cp), 4,15 (Q, 7,2 Hz/CH ₂) 1,44 (T, 7,2 Hz/CH ₃), –14,54 (H)
7a^a	2082 st, 2064 s, 2042 sst, 2018 sst, 2002 sst, 1991 sst, 1976 st, 1957 m, 1940 m, 1861 m	5,14 (D, 1,8 Hz/CH) 4,49 (Cp), 4,41 (D, 1,8 Hz/CH)
8a^a	2084 st, 2069 s, 2041 sst, 2022 sst, 2007 sst, 1992 st, 1974 st, 1959 s, 1941 m, 1864 m	5,35 (D, 1,9 Hz/CH) 4,54 (Cp), 4,32 (D, 1,9 Hz/CH)

Tab. I. IR- (Cyclohexan, cm^{–1}) und ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃, int. TMS) der neuen Komplexe.

^a NMR in C₆D₆.

Nr.	Farbe	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	Co
9	grün	195	$C_{16}H_{10}Co_2MoO_8$	Ber. 35,32	1,85	21,66
		Zers.	(544,1)	Gef. 35,45	1,89	21,59
10	grün	218	$C_{20}H_{15}CoMo_2O_7$	Ber. 38,86	2,45	9,53
		Zers.	(618,2)	Gef. 39,10	2,41	9,94
5b	grün	96	$C_{16}H_{11}CoMoO_8Ru$	Ber. 32,73	1,89	10,04
		Zers.	(587,2)	Gef. 32,85	1,87	9,87
7a	rot	127	$C_{15}H_7CoMoO_8Os$	Ber. 27,29	1,07	8,93
			(660,3)	Gef. 26,89	0,93	9,20
8a	rot	135	$C_{15}H_7CoO_8OsW$	Ber. 24,08	0,94	7,88
			(748,2)	Gef. 23,95	1,09	7,69

Tab. II. Charakterisierung der neuen Komplexe.

Dünnschichtchromatographische Identifizierung der Reaktionsprodukte zeigte neben unumgesetztem **5a** zunehmende Mengen an $Co_3(CO)_9(\mu_3-C-CH_3)$, $Co_2(CO)_6(HC\equiv CCH_3)$, $Ru_3(CO)_{12}$, $H_4Ru_4(CO)_{12}$, $Co_4(CO)_{12}$ und $HRuCo_3(CO)_{12}$.

6a: Eine Lösung von 119 mg (0,18 mmol) **6a** in 10 ml Hexan wurde in einem 50-ml-Autoklaven bei einem H_2 -Druck von 20 bar und einer Temperatur von 50 °C 25 h gerührt. Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und Chromatographie über eine 2×30-cm-Säule mit Hexan als Elutionsmittel lieferte als erste Fraktion wenig **6a**. Die zweite Fraktion ergab nach Einengen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus Hexan/ CH_2Cl_2 (10:1) bei -30 °C 66 mg (55%) **6b** in Form roter Kristalle.

Versuche zur Hydrierung von **7a** und **8a**: Jeweils ca. 2 mg von **7a** bzw. **8a** in Hexan/Benzol (2:1) wurden bei 80 °C mit 20 bar H_2 behandelt. Die IR-Spektren der Lösungen änderten sich so, daß neben den Ausgangsverbindungen neue Komplexe auftraten. Vor dem völligen Verschwinden von **7a** bzw. **8a** nahm jedoch Zersetzung überhand.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Kommission der Europäischen Gemeinschaft unterstützt. Wir danken Herrn T. Albiez und Frau C. Schwarz für die Überlassung von Substanzen.

- [1] R. D. Adams und I. T. Horvath, *Prog. Inorg. Chem.* **33**, 127 (1985); E. Sappa, A. Tiripicchio und P. Braunstein, *Coord. Chem. Rev.* **65**, 219 (1985).
- [2] W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* **43b**, 643 (1988).
- [3] T. Albiez, W. Bernhardt, C. v. Schnering, E. Roland, H. Bantel und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120**, 141 (1987) und darin zitierte Arbeiten.
- [4] J. Evans und G. S. McNulty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 79; M. M. Hills, J. E. Parmeter und W. H. Weinberg, *H. Am. Chem. Soc.* **109**, 597 (1987).
- [5] A. J. Deeming und M. Underhill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 277.
- [6] M. Lourdichi und R. Mathieu, *Nouv. J. Chim.* **6**, 231 (1982).
- [7] T. K. Dutta, J. C. Vites und T. P. Fehlner, *Organometallics* **5**, 385 (1986).
- [8] W. Bernhardt, C. v. Schnering und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **93**, 285 (1986); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, 279 (1986).
- [9] E. Roland, W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118**, 2858 (1985).
- [10] D. Seyferth, *Adv. Organomet. Chem.* **14**, 98 (1976).
- [11] H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* **4**, 253 (1985).
- [12] R. A. Epstein, H. Withers und G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **18**, 942 (1979).
- [13] R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119**, 683 (1986).
- [14] D. Mani und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119**, 3639 (1986).
- [15] H. T. Schacht und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [16] M. A. Andrews und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7238, 7255 (1979).
- [17] W. Deck, M. Schwarz und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **120**, 1515 (1987).