

**Neue Übergangsmetallkomplexe mit  
gemischten Sb/S- und As/Te-Liganden**

-  
**Cobalt- und Rutheniumcluster  
mit interstitiellen Hauptgruppenatomen**

Dissertation zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg



vorgelegt von

**Andreas Lange**

aus Straubing

2004

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. H. Brunner

Promotionsgesuch eingereicht am: 14.12.2004

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 25.01.2005

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Liefländer

Prüfungsausschuß: Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. M. Scheer

Prof. Dr. A. Mannschreck

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2002 bis August 2004 am Lehrstuhl Prof. Dr. H. Brunner (seit April 2004 Lehrstuhl Prof. Dr. M. Scheer), Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Meinem hochgeschätzten Lehrer

***Herrn Prof. Dr. Henri Brunner***

danke ich an dieser Stelle für die hervorragenden Arbeitsbedingungen und für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank ***Herrn Dr. Joachim Wachter*** für die Themenstellung, die vielen wertvollen fachlichen und privaten Diskussionen und sein großes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

*Für meine Eltern*

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Rhodiumkomplexe mit Sb/S-Liganden .....</b>	<b>8</b>
2.1	Allgemeine Vorbemerkungen .....	8
2.2	Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Sb}_2\text{S}_4)$ und $\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3,\eta^{1:2}\text{-S}_2)$ .....	8
2.2.1	Präparative Ergebnisse .....	8
2.2.2	Spektroskopische Charakterisierung .....	11
2.2.3	Beschreibung und Diskussion der Strukturen .....	12
<b>3</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Molybdänkomplexen mit As/Te-Liganden .....</b>	<b>19</b>
3.1	Allgemeine Vorbemerkungen .....	19
3.2	Präparative Ergebnisse .....	19
3.3	Beschreibung der Strukturen .....	22
<b>4</b>	<b>Versuche zur Darstellung von Cobaltclustern mit interstitiellem Bor .....</b>	<b>25</b>
4.1	Allgemeine Vorbemerkungen .....	25
4.2	Untersuchung der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .....	27
4.2.1	Präparative und spektroskopische Ergebnisse .....	27
4.2.2	Ergebnisse der Strukturuntersuchungen .....	30
4.3	Untersuchung der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$ mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .....	37
4.4	Versuche zur Derivatisierung der Reaktionsprodukte .....	40
<b>5</b>	<b>Versuche zur Darstellung und Charakterisierung von Rutheniumclustern mit interstitiellem Bor .....</b>	<b>41</b>
5.1	Allgemeine Vorbemerkungen .....	41
5.2	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$ mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .....	44

## Inhaltsverzeichnis

---

5.2.1	Präparative und spektroskopische Ergebnisse .....	44
5.2.2	Struktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$ ( <b>14</b> ) .....	48
5.3	Versuche zur Derivatisierung der Reaktionsprodukte .....	51
5.3.1	Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$ ( <b>14</b> ) mit $\text{PPh}_3\text{AuCl}$ .....	51
5.3.2	Umsetzungen von <b>15</b> mit $\text{PPh}_3\text{AuCl}$ , $\text{PMe}_2\text{Ph}$ und dppm .....	54
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>57</b>
6.1	Arbeitsbedingungen .....	57
6.1.1	Allgemeine Vorbemerkungen .....	57
6.1.2	Säulenchromatographie .....	57
6.1.3	Physikalisch analytische Meßmethoden .....	57
6.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen .....	59
6.3	Darstellung von Rhodiumkomplexen mit Sb/S-Liganden .....	61
6.3.1	Umsetzung von $(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2$ mit $\text{K}_3\text{SbS}_3$ .....	61
6.4	Versuche zur Darstellung von Molybdänkomplexen mit As/Te-Liganden .....	63
6.4.1	Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$ mit $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$ .....	63
6.4.2	Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$ mit $\text{K}_3\text{AsTe}_3$ .....	64
6.5	Darstellung und Reaktivität von Cobaltclustern .....	65
6.5.1	Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .....	65
6.5.2	Darstellung von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$ aus $\text{Cp}^*\text{NbBH}_4$ , $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ .....	67
6.5.3	Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$ mit $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .....	68
6.5.4	Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]$ mit $\text{PMe}_2\text{Ph}$ .....	68
6.6	Darstellung und Reaktivität von Rutheniumclustern .....	69
6.6.1	Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{NbBH}_4$ mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .....	69
6.6.2	Versuche zur Derivatisierung der Reaktionsprodukte .....	71

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>74</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>82</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>87</b>

## 1 Einleitung

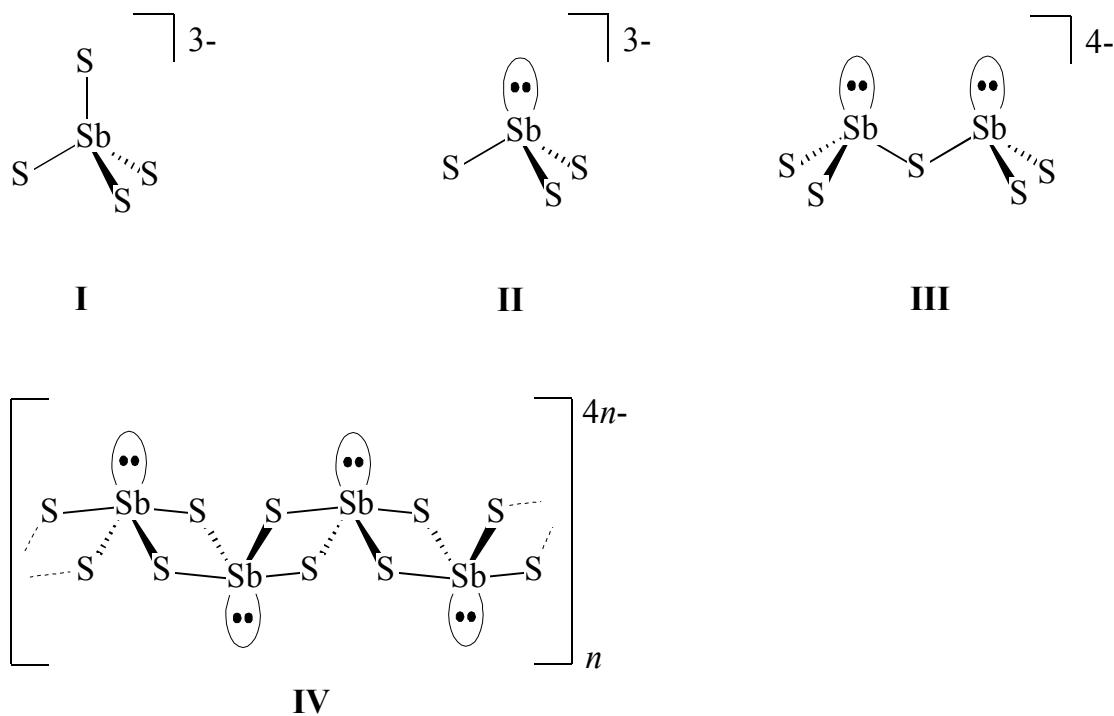
Eine bedeutende Gruppe der schwefelhaltigen Mineralien sind die Sulfosalze mit zahlreichen in der Natur vorkommenden Beispielen. Sie sind gekennzeichnet durch die allgemeine Formel  $M_aE_bS_c$  ( $M = Pb, Cu, Ag$  etc.;  $E = As, Sb, Bi$ ) [1]. Das grundlegende Strukturmotiv dieser Verbindungsklasse sind relativ flache trigonale Pyramiden von  $AsS_3$ ,  $SbS_3$  und  $BiS_3$  mit freiem Elektronenpaar  $\psi$ . Höhere Koordinationszahlen wie z.B. in  $AsS_4$ -Tetraedern sind selten. Pyramiden der dreiwertigen Elemente liegen etwa in Proustit ( $Ag_3AsS_3$ ) oder Pyrargyrit ( $Ag_3SbS_3$ ) isoliert vor. Durch Verknüpfung von zwei oder mehr Gruppen über gemeinsame Schwefelatome können aber auch größere Einheiten gebildet werden. Die Möglichkeiten sind vielfältig von endlichen Gruppen über Ringe hin zu unendlichen Ketten oder Bändern. Ein einfaches Beispiel ist der Sartorit ( $PbAs_2S_4$ ), der aus endlichen  $[AsS_2^-]_n$ -Ketten von eckenverknüpften  $AsS_3$ -Einheiten aufgebaut ist, die von Kationen zusammengehalten werden [2].

Natürliche und synthetische Sulfosalze werden seit längerer Zeit auch im Labor dargestellt. Dabei sind unter anderem in der Natur nicht stabile hydrolyseempfindliche Verbindungen zugänglich. Dies gilt vor allem für die schwereren Elemente der 5. Hauptgruppe, so wurde z.B. für die Thioantimonate(III) eine beeindruckende Zahl neuer Strukturmotive gefunden.

Sie können durch die Darstellung von ternären und quaternären Phasen mit Festkörpermethoden oder die Reduktion von  $Sb_2S_3$  mit Natrium in flüssigem Ammoniak erhalten werden. Es wird angenommen, daß die Sulfosalzminerale in der Natur zumeist unter hydrothermalen Bedingungen entstanden sind. Im Labor ist die Hydrothermalsynthese eine vielseitige Methode, die unter anderem den Einbau von großen organischen Kationen mit dem Ziel der Bildung mikroporöser oder zeolithähnlicher Produkte erlaubt. Eines der ersten Beispiele für die Anwendung dieser Methode ist die Darstellung von  $K SbS_2$  [3]. Im Gegensatz zu Thioantimonaten der Oxidationszahl +5, wie  $Cr(en)_3SbS_4$  [4] ( $en =$  Ethylendiamin) oder  $(NH_4)_3SbS_4 \cdot 8 NH_3$  [5], in denen sich nur einfache tetraedrische  $[SbS_4]^{3-}$ -Einheiten (**I**) finden, besitzt das Antimon in Thioantimonaten(III)

ein stereochemisch aktives freies Elektronenpaar und weist Koordinationszahlen von 3 bis 6 auf.

Im einfachsten Fall liegen allerdings einzelne  $\psi$ - $\text{SbS}_3^{3-}$ -Tetraeder (**II**) vor, wie in  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Na}(\text{NH}_3)_2]\text{SbS}_3$  [6],  $\text{Cr}(\text{en})_2\text{SbS}_3$  [4] oder  $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3$  [7], die sich über gemeinsame Ecken zum  $\text{Sb}_2\text{S}_5^{4-}$ -Baustein (**III**) verknüpfen lassen [8].



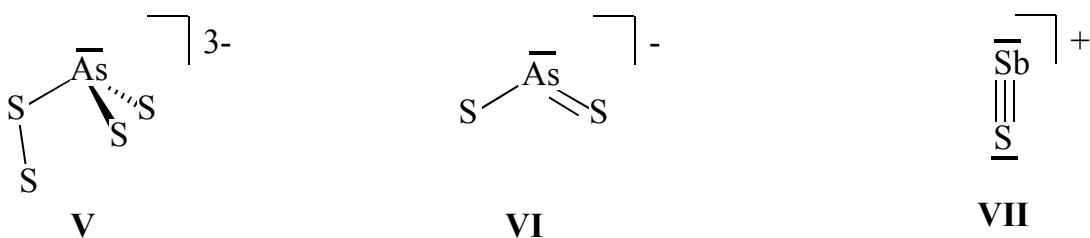
In  $\text{KSbS}_2$  liegen  $[\text{SbS}_2^-]_n$ -Anionketten vor, in denen das Antimon unter Berücksichtigung des freien Elektronenpaares annähernd trigonal-bipyramidal von S-Atomen umgeben ist, d.h. die Ketten werden durch Kantenverknüpfung dieser  $\psi$ - $\text{SbS}_4$ -Einheiten aufgebaut (**IV**). Die verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten der zugrundeliegenden  $\text{SbS}_3$ -Einheiten führen zu einer Vielzahl an Strukturen. So kann man  $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$  als eindimensionales Kettenanion wie in  $[\text{Ni}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$  (tren = Tris(2-aminoethyl)amin), oder als zweidimensionale Schicht mit teilweise verzerrt  $\psi$ -trigonal-bipyramidalem Sb in  $[\text{Co}(\text{tren})]\text{Sb}_2\text{S}_4$  erhalten [9]. In  $[\text{Ni}(\text{DETA})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_8$  (DETA = Diethylentriamin) findet sich ein ringförmiges  $[\text{Sb}_4\text{S}_8]^{4-}$ -Anion [10]. Der  $[\text{Sb}_4\text{S}_7]^{2-}$ -Baustein bildet ein bandartiges Polyanion in  $\text{SrSb}_4\text{S}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [11], eine Schichtstruktur in  $\text{Rb}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$  [12] und ein dreidimensionales Netzwerk in  $\text{Cs}_2\text{Sb}_4\text{S}_7$  [13].

dimensionales Netzwerk in  $K_2Sb_4S_7$  [13], in denen ebenfalls verzerrt  $\psi$ -trigonal-bipyramidale Antimonatome enthalten sind.

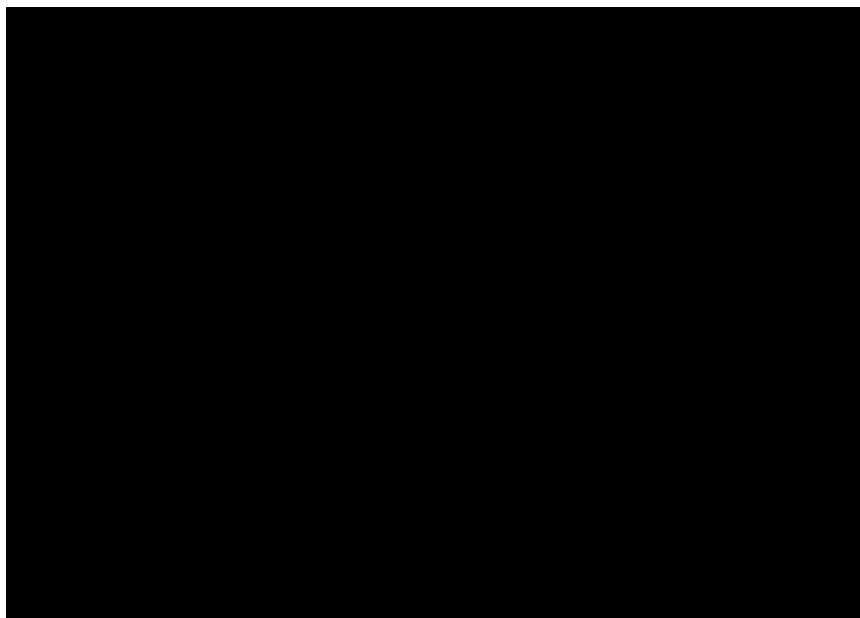
Die Bildung von Übergangsmetallkomplexen mit kleinen Sb/S-Bausteinen sollte nach einer Methode zur Darstellung von Komplexen mit gemischten E/X-Liganden ( $E = P, As; X = S, Se$ ) möglich sein. Hierzu werden reaktive metallorganische Komplexe oder Komplexfragmente mit E/X-Käfigmolekülen umgesetzt. Eingehend untersucht wurden Koordination und nachfolgende Fragmentierung von  $P_4S_3$ ,  $P_4Se_3$ ,  $As_4S_3$ ,  $As_4S_4$  und  $As_4Se_4$  [14]. Dabei werden in der Regel neutrale, gut lösliche Verbindungen erhalten, mit oftmals neuartigen gemischten Hauptgruppenliganden, die kovalent an die Übergangsmetalle gebunden sind. Analoge binäre Käfigverbindungen stehen jedoch für die Elementkombination Sb/S nicht zur Verfügung.

Neben neutralen lassen sich auch anionische E/X-Bausteine zur Darstellung von Übergangsmetallkomplexen nutzen. Ein neuartiger Reaktionstyp ist die oxidative Decarbonylierung von binären Übergangsmetallcarbonylen durch gemischte anionische Käfigliganden. Ein Beispiel ist die Reaktion von  $Fe(CO)_5$  mit  $[As_2Te_6]^{2-}$  zu  $[Fe_2(CO)_2(AsTe_4)_2]^{2-}$  [15]. Kaum genutzt ist dagegen die Metathesereaktion von Komplexhalogeniden mit gemischten E/X-Anionen. Erstes Beispiel hierfür ist die Bildung von  $(MeCp)_3Ti_2OAsS_3$  aus  $(MeCp)_2TiCl_2$  und  $Na_3AsS_3$  [16].

Erst kürzlich wurde in unserer Arbeitsgruppe dieses Reaktionsprinzip auf weitere Komplexhalogenide ausgedehnt. Zum Beispiel führt die Reaktion von  $K_3AsS_3$  mit  $Cp^*_2Co_2I_4$  zu  $[Cp^*_3Co_3AsS_5]I$  [17] oder mit  $Cp^*Mo(CO)_3I$  zu  $Cp^*_2Mo_2(CO)_2As_2S_4$ , das einen  $AsS_2$ -Liganden enthält [18]. In beiden Fällen konnten durch die metallorganischen Komplexfragmente die neuartigen gemischten E/X-Liganden **V** und **VI** stabilisiert werden.



Übergangsmetallkomplexe mit Antimon/Schwefel-Liganden sind bisher weniger untersucht. Daß hier Strukturmotive möglich sind, die vom Arsen noch nicht bekannt sind, zeigt meine Diplomarbeit [19], in der die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  mit  $\text{K}_3\text{SbS}_3$  zu  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{SbSCl}$  beschrieben ist. In dem davon abgeleiteten Komplex  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{SbS}]^+\text{PF}_6^-$  (Abb. 1) wurde der neuartige  $\mu,\eta^{2:2}\text{-SbS-Ligand VII}$  gefunden, der aufgrund seiner Analogie zu  $\text{NO}^+$  interessant ist [20].

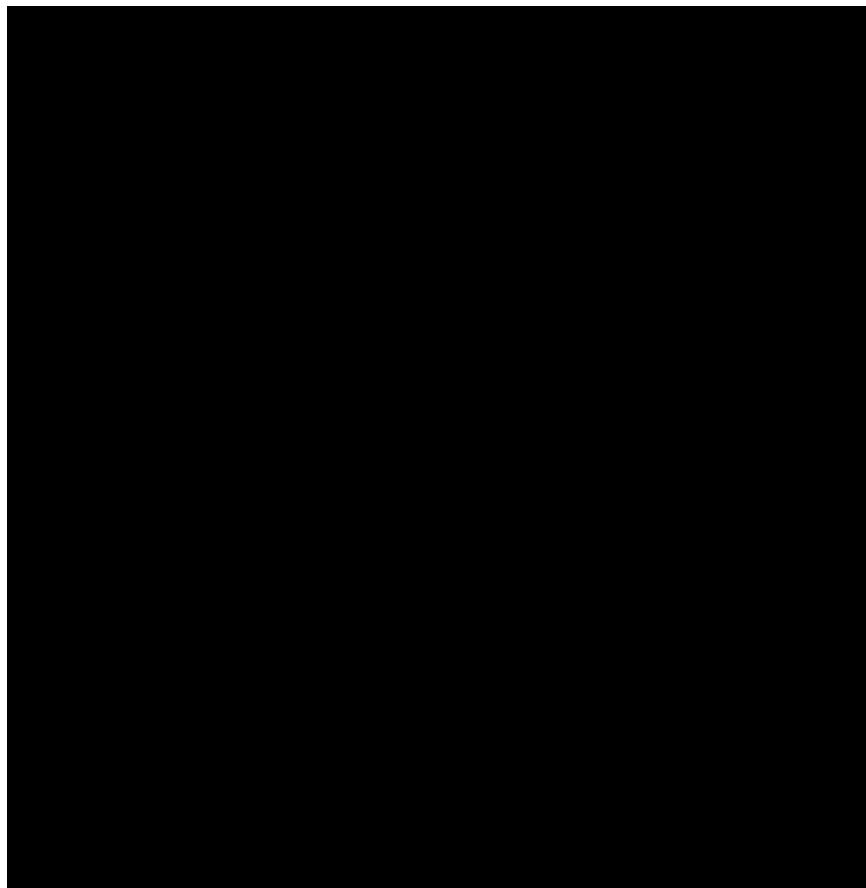


**Abb. 1** Struktur des Kations in  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{SbS}]^+\text{PF}_6^-$  [20].

Im Gegensatz zu dem salzartig aufgebauten Hexafluorophosphatkomplex befindet sich in  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{SbSCl}$  das Halogenid in einer relativ kleinen Entfernung zum Antimon. Diese kovalente Wechselwirkung unter Erweiterung der Koordinationszahl am Antimon ist momentan noch Gegenstand theoretischer Untersuchungen [21].



In meiner Diplomarbeit wurden die in unserer Arbeitsgruppe angestellten Untersuchungen an Cobaltkomplexen mit As/S- und As/Se-Liganden auf die Elementkombination Arsen/Tellur ausgedehnt. Es wurde die Verbindung  $[\text{Cp}^{\times}_3\text{Co}_3\text{AsTe}_5]\text{I}$  ( $\text{Cp}^{\times} = \eta^5\text{-C}_5\text{EtMe}_4$ ) dargestellt, die den  $\mu_3\text{-AsTe}_2(\text{Te}_2)$ -Liganden **VIII** enthält und sich somit in die Abfolge der homologen dreikernigen Cobaltkomplexe mit As/S- und As/Se-Liganden einreihrt. Gleichzeitig wurde in  $\text{Cp}^{\ast}_3\text{Co}_3\text{SbS}_5\text{I}$  (Abb. 2) dasselbe Strukturmotiv (**IX**) für die Kombination aus Sb und S gefunden [22].



**Abb. 2** Struktur von  $\text{Cp}^{\ast}_3\text{Co}_3\text{SbS}_5\text{I}$  und erstes Beispiel für einen Tetrathioantimonat(III)-Liganden [22].

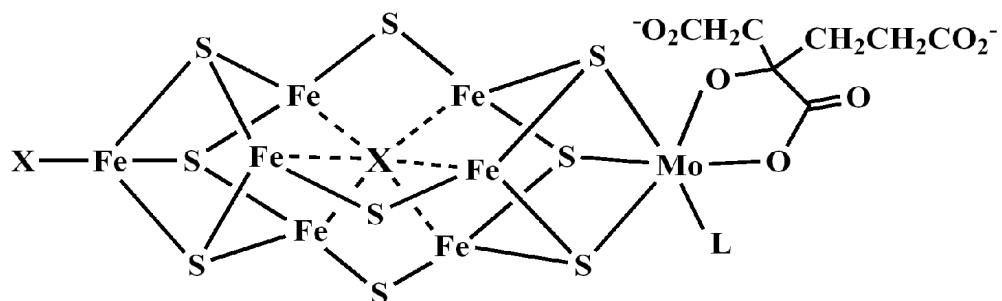
Erste Aufgabe dieser Arbeit sollte sein, die Untersuchungen an Sb/S-haltigen Cobaltverbindungen auf die Darstellung von Rhodiumkomplexen auszudehnen. Es konnte nämlich bereits an schwefelreichen Cyclopentadienylmetallkomplexen gezeigt werden, daß es

große Unterschiede zwischen 3d- und 4d-Metallen gibt [23]. Als Reagenz für die Metathesereaktion sollte weiterhin  $K_3SbS_3$  verwendet werden.

Erste Versuche in der Diplomarbeit zur Darstellung von Molybdänkomplexen aus Arsen/Tellur-Liganden und  $Cp^*Mo(CO)_3I$  oder  $Cp^*Mo(CO)_3Cl$  ergaben keine charakteristierbaren Produkte. Daher sollte in dieser Arbeit  $Cp^*MoCl_4$  als Metathesereagens untersucht werden. Als Reaktionspartner wurden  $K_2As_2Te_6$ , dessen Dianion einen  $As_2Te_4$ -Sechsring mit terminalem Tellur an den As-Atomen enthält [24], bzw.  $K_3AsTe_3$  verwendet.

Leider stellte sich bei diesen Versuchen heraus, daß die Reaktionsprodukte sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich sind, so daß nach einer Neuorientierung der Aufgabenstellung gesucht werden musste.

Daher wurde im zweiten Teil dieser Arbeit die Reaktion von  $Cp^*_2NbBH_4$  mit  $Co_2(CO)_8$  näher untersucht, die in unserem Labor zufällig auf Grund einer Verwechslung von Reagenzien entdeckt wurde. Dabei war die Bildung von Cobaltclusteranionen mit interstitiellen Hauptgruppenatomen zu beobachten. In der Natur besitzen ähnlich aufgebaute Gruppierungen in Enzymen große Bedeutung. Das Nitrogenase-MoFe-Protein z.B. enthält im Zentrum eines trigonalen Prismas von Eisenatomen vermutlich ein Stickstoffatom (Abb. 3) [25].



**Abb. 3** Schematische Struktur des Eisen-Molybdän-Cofaktors in Nitrogenase (Darstellung übernommen aus [26]).

## 1 Einleitung

---

In den gebildeten Cobaltclustern ließ sich die genaue Identität der interstitiellen Atome nicht sofort feststellen, so daß aufwendige strukturelle Untersuchungen durchzuführen waren. Cobaltcarbonylcluster mit Stickstoff oder Kohlenstoff sind bekannt [27], mit Bor jedoch nur in semi-interstitiellen Positionen [28]. Im letzten Teil der Arbeit sollten Rutheniumcarbonylcluster mit interstitiellem Bor aus  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  dargestellt werden, um die Produkte mit bereits bekannten Rutheniumboridclustern [28] vergleichen zu können. Mit dieser Reaktion sollte sich die Eignung von  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  als Borquelle eindeutig klären lassen.

## 2 Rhodiumkomplexe mit Sb/S-Liganden

### 2.1 Allgemeine Vorbemerkungen

In unserer Arbeitsgruppe ist die Fragmentierung von Realgar durch reaktive Cyclopentadienylcobaltkomplexe näher untersucht worden, wobei eine Reihe neuer Liganden gefunden werden konnte. Die Dissertation von L. Poll [29] hat gezeigt, daß durch den Wechsel von Cobalt zu den schwereren Homologen Rhodium und Iridium deutlich unterschiedliche Produkte gebildet werden. Obwohl diese relativ schlecht kristallisieren, gibt es eindeutige Hinweise, daß im Vergleich zu den Cobaltkomplexen andersartige As/S-Liganden vorliegen.

Nach den in meiner Diplomarbeit charakterisierten Komplexen  $\text{Cp}^*{}_{\text{3}}\text{Co}_3\text{SbS}_5\text{I}$  (siehe Abbildung 2, Seite 5) und  $[\text{Cp}^*{}_{\text{3}}\text{Cp}_3\text{AsTe}_5]\text{I}$  (siehe Seite 5) sollte nun mit den selben E/X-Reagenzien die Bildung von Rhodiumkomplexen untersucht werden. Allerdings ergaben Vorversuche mit  $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$  Gemische aus wenig stabilen Produkten, die sich nicht charakterisieren ließen. Daher wurde nur die Darstellung von Rhodiumkomplexen mit Sb/S-Liganden in Analogie zur Reaktion von  $(\text{Cp}^*\text{CoI}_2)_2$  mit  $\text{K}_3\text{SbS}_3$  näher untersucht.

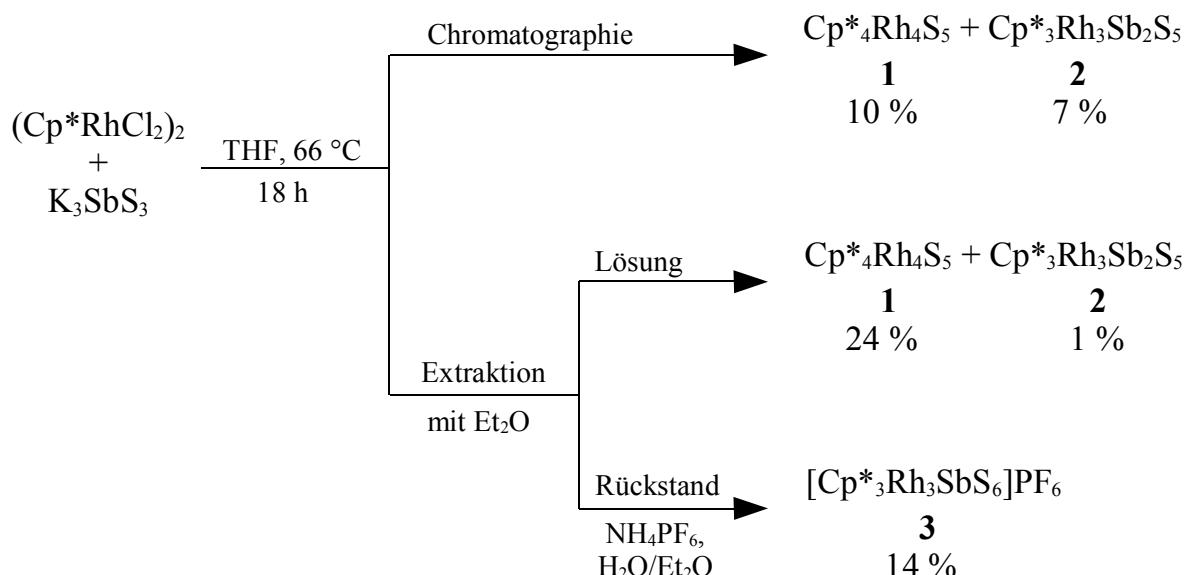
### 2.2 Darstellung und Charakterisierung von $\text{Cp}^*{}_{\text{3}}\text{Rh}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Sb}_2\text{S}_4)$ und $\text{Cp}^*{}_{\text{4}}\text{Rh}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3,\eta^{1:2}\text{-S}_2)$

#### 2.2.1 Präparative Ergebnisse

Bei der Reaktion von  $(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2$  mit einem leichten Überschuß an  $\text{K}_3\text{SbS}_3$ , bezogen auf das Verhältnis K/Cl, wird in siedendem THF ein rotbraunes Produktgemisch gebildet. Die chromatographische Trennung der Reaktionsprodukte ergibt die Komplexe  $\text{Cp}^*{}_{\text{4}}\text{Rh}_4\text{S}_5$  (**1**) und  $\text{Cp}^*{}_{\text{3}}\text{Rh}_3\text{Sb}_2\text{S}_5$  (**2**) in relativ geringer Gesamtausbeute. Die Hauptmenge der Produkte zersetzt sich bei der Chromatographie. Dies läßt sich teilweise durch eine veränderte Aufarbeitung nach Schema 1 verhindern. Dabei erfolgt zuerst eine Extraktion der zur Trockne eingeengten Reaktionsmischung mit  $\text{Et}_2\text{O}$ . Während aus der

Lösung **1** in einer gegenüber der ersten Aufarbeitungsvariante erhöhten Ausbeute erhalten wird, ist **2** darin nur in sehr geringer Menge enthalten.

Da sich der in Ether unlösliche Rückstand bei der Chromatographie mit polaren Lösungsmitteln fast vollständig auf dem Kieselgel festsetzt, wird mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  in wässrigem Ethanol das Salz **3** gefällt. Dieses lässt sich über  $\text{SiO}_2$  weiter reinigen. Rückstände auf dem Kieselgel, die auf Zersetzung schließen ließen, sind zumindest optisch kaum erkennbar.



**Schema 1** Darstellung und Trennung der Komplexe **1**, **2** und **3**.

Die Verbindungen **1** und **2** sind durch  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektroskopie sowie Elementaranalysen abgesichert. An Einkristallen wurden in beiden Fällen Röntgenstrukturbestimmungen durchgeführt.

Auch wenn halogenierte Lösungsmittel vermieden werden, sind bei der Umkristallisation von **3** schon nach kurzer Zeit Anzeichen von Zersetzung zu beobachten. Es konnten daher trotz mehrfacher Versuche keine für eine Röntgenstrukturbestimmung geeigneten Kristalle erhalten werden. Die Analytik wurde mit aus  $\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}$  ausgefällttem, pulverförmigem Produkt durchgeführt. Im Massenspektrum einer derartigen Probe findet man

ein Signal bei  $m/z$  1029.0 und ein schwächeres bei  $m/z$  997.0, die sich als  $[\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{SbS}_6]^+$  bzw.  $[\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{SbS}_5]^+$  interpretieren lassen.

Es liegt also vermutlich  $[\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{SbS}_6]\text{PF}_6$  vor, das mit  $[\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{SbS}_5]\text{PF}_6$  verunreinigt ist. Das Ergebnis der Elementaranalyse ist mit dieser Vermutung vereinbar. Die Bildung derartiger Komplexe erscheint in Analogie zur Cobaltchemie plausibel, und die Struktur des Kations von  $[\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{SbS}_5]\text{PF}_6$  dürfte der von  $\text{Cp}^y_3\text{Co}_3\text{SbS}_5\text{I}$  (Abbildung 2) ähneln. In der Dissertation von F. Leis [30] ist die gleichzeitige Bildung der Komplexe  $\text{Cp}^y_3\text{Co}_3\text{AsS}_5\text{I}$  ( $\text{Cp}^y = \text{Cp}^*$  oder  $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ ) und  $\text{Cp}^y_3\text{Co}_3\text{AsS}_6\text{I}$  beschrieben. Für **3** heißt das, daß Verlängerung eines S-Arms im  $\text{SbS}_2(\text{S}_2)$ -Liganden **IX** durch ein S-Atom zu dem  $\text{SbS}(\text{S}_2)_2$ -Liganden **X** mit ansonsten vergleichbarer Struktur führen würde.



Mit mehreren Proben von **3** wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Diese enthielten aber alle noch zu viele von Verunreinigungen stammende Peaks. Um zu untersuchen, ob eine Zersetzung der Probelösungen die Ursache sein kann, wurden verschiedene Lösungsmittel versucht. Für keines der Spektren war aber eine sinnvolle Interpretation möglich, so daß die Charakterisierung vorerst unvollständig bleiben muß.

Auch die beiden anderen Reaktionsprodukte **1** und **2** sind schwierig charakterisierbar. Die recht geringen Ausbeuten sind dadurch erklärbar, daß sich ein bedeutender Teil insbesondere bei der Chromatographie mit unpolaren Lösungsmitteln auf dem Kieselgel festsetzt und sich nicht mehr eluieren läßt. Bei der Vorbereitung der Fällung von **3** wird außerdem noch ein nicht charakterisierbarer, in Ethanol unlöslicher Rückstand abgetrennt, was die Ausbeute nochmals verringert. Tests, ob durch die Reaktion von **1** bzw. **2** mit  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$  besser kristallisierende Verbindungen gebildet werden, die die

Untersuchung eines größeren Teils der Produkte erlauben könnten, ergaben kompliziert zusammengesetzte, nicht charakterisierbare Gemische.

### 2.2.2 Spektroskopische Charakterisierung

Die IR-Spektren von **1** und **2** enthalten vor allem die üblichen Cp\*-Schwingungen mit der charakteristischen mittelstarken Bande bei  $1375\text{ cm}^{-1}$ . Das Spektrum von **2** weist außerdem eine etwas schwächere Bande bei  $405\text{ cm}^{-1}$  auf, die bei **1** nicht auftritt. Bei dieser könnte es sich, wie auf Seite 16 gezeigt wird, um eine  $\nu(\text{Sb}=\text{S})$ -Schwingung des terminal am Antimon gebundenen Schwefels handeln. Das Spektrum von **3** zeigt eine für  $\text{PF}_6$ -Salze charakteristische starke Absorption bei  $845\text{ cm}^{-1}$ .

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **1** zeigt in  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösung drei Singuletts bei 1.81, 1.72 und 1.67 ppm in einem Verhältnis von 1:2:1. Gemäß Strukturbestimmung (Abbildung 4) enthält das Molekül eine Spiegelebene durch Rh(2), Rh(3), S(4), S(2) und S(1). Somit sind die Zentren Rh(1) und Rh(1A) äquivalent, was sich im Intensitätsverhältnis der beiden chemisch äquivalenten Cp\*-Ringe an Rh(1) und Rh(1A) zu den beiden einzelnen Ringen an Rh(2) und Rh(3) äußert. Im Spektrum findet sich außerdem immer ein weiteres Singulett, dessen Intensität etwas geringer als die eines Cp\*-Rings ist. Mehrere Proben, die sowohl aus nacheinander aus der Mutterlauge gewonnenen Kristallchargen als auch aus verschiedenen Ansätzen stammten, enthielten alle die drei der Verbindung **1** zugeordneten Singuletts und das zusätzliche Signal in identischen Intensitätsverhältnissen.

Für die strukturell ähnliche Verbindung  $\text{Cp}_4\text{Fe}_4\text{S}_5$ , die jedoch noch Fe-Fe-Bindungen enthält, wird in der Literatur eine dynamische Wanderung der Disulfideinheit beschrieben [31]. Um zu klären, ob auch hier in Lösung ein ähnlicher Umwandlungsprozeß vorliegt, wurden in Toluol-d<sub>8</sub> die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in einem Temperaturbereich von 193 bis 373 K aufgenommen. Im Ergebnis wurde nur eine leichte Wanderung der Signallagen beobachtet, die Verhältnisse der Intensitäten blieben unverändert. Unter den gegebenen Bedingungen können daher dynamische Prozesse ausgeschlossen werden. Es wäre aber auch denkbar, daß die Proben noch mit einer weiteren sehr ähnlich aufge-

bauten Verbindung verunreinigt waren. Hierfür käme beispielsweise  $\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4\text{S}_4$  in Frage.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **2** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeichnet sich durch zwei Singuletts bei 1.69 und 1.33 ppm im Verhältnis 2:1 aus. Dies stimmt mit der in Abbildung 5 dargestellten Struktur überein, die eine Spiegelebene durch Rh(1), Sb(2), S(4), Sb(1), S(5) und S(3) enthält, weshalb die an den Zentren Rh(3) und Rh(2) gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Ringe äquivalent sind.

Die Aufnahme aller Spektren ist nur in halogenfreien Lösungsmitteln möglich. In  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  werden die Proben zersetzt, was sich in unbrauchbaren Spektren äußert.

### 2.2.3 Beschreibung und Diskussion der Strukturen

**$\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3,\eta^{1:2}\text{-S}_2)$ :** Die in Abbildung 4 dargestellte Struktur von **1** besitzt als bestimmendes Strukturmerkmal einen verzerrten Würfel, dessen Ecken abwechselnd aus Rhodium und Schwefel bestehen. Der würfelförmige Clusterkern lässt sich alternativ auch als zwei einander durchdringende  $\text{M}_4$ - bzw.  $\text{S}_4$ -Tetraeder beschreiben. Das Gerüst wird dabei durch Rh-S-Bindungen zusammengehalten. In eine der Rhodium-Schwefel-Kanten ist ein Schwefelatom eingeschoben.

In der Elementarzelle befinden sich neben zwei kristallographisch voneinander unabhängigen Molekülen **1**, von denen jeweils zwei Einheiten vorliegen, noch zwei Moleküle Toluol. Für eines der beiden Moleküle **1** lassen sich alle Atompositionen eindeutig finden und zu der abgebildeten Struktur verfeinern. Beim anderen Molekül findet sich im Bereich der Disulfidgruppe eine Verteilung der Elektronendichte, die bei einer Beschreibung als Disulfideinheit analog dem ersten Molekül zu ungewöhnlich großen Auslenkungsparametern für die Schwefelatome führt. In diesem Bereich befinden sich mehrere Maxima der Elektronendichte, die nur durch eine deutliche Lagefehlordnung der beiden Schwefelatome zu erklären sind [32].



**Abb. 4** Struktur von  $\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3,\eta^{1:2}\text{-S}_2)$  (**1**) im Kristall (links) und gesonderte Darstellung des Rh/S-Clusterkerns (rechts). Neben zwei voneinander unabhängigen Molekülen **1** liegt ein Molekül Toluol vor.

Die Atome Rh(2), Rh(3), S(1), S(2) und S(4) liegen in einer Spiegelebene. In Tabelle 1 sind daher Abstände und Winkel nur für eine Molekülhälfte angegeben. Die Rh-S-Abstände sind mit einem Bereich von 2.321(2) bis 2.380(2) Å sehr ähnlich. Der S-S-Abstand unterscheidet sich mit 2.059(3) Å nicht wesentlich von den Bindungslängen in  $\text{S}_8$  von ca. 2.05 Å [33]. Die Winkel an den Ecken weichen aufgrund des Einschubs von S(4) in eine Würfelkante teilweise deutlich von  $90^\circ$  ab und liegen im Bereich von 78.4 (1) bis 107.3(1)°. Der Winkel Rh(3)-S(4)-S(2) beträgt 105.2(1)° und ist damit nicht weit vom Tetraederwinkel entfernt.

Das Bauprinzip von **1** ist aus zahlreichen cubanartigen Metall/Schwefel-Clustern bekannt. Beispiele für die Cobaltgruppe sind  $\text{Cp}_4\text{Co}_4\text{S}_4$  [34] oder  $\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4\text{S}_4$  [35], die einen verzerrten Würfel als zugrundeliegendes Strukturmotiv enthalten. Die Winkel am Metall sind kleiner, die am Schwefel dagegen größer als  $90^\circ$ . In  $\text{Cp}^*_4\text{Ir}_4\text{S}_4$  liegen z.B. die S-Ir-S-Winkel zwischen 81.0(1) und 81.3(1)°, die Ir-S-Ir-Winkel aber zwischen 97.9(1)

und  $99.0(1)^\circ$ . Auch in anderen Metall-Chalkogen-Clustern wie  $\text{Cp}^*{}^4\text{Rh}_4\text{Se}_4$ ,  $\text{Cp}^*{}^4\text{Rh}_4\text{Te}_4$ ,  $\text{Cp}^*{}^4\text{Ir}_4\text{Se}_4$  oder  $\text{Cp}^*{}^4\text{Ir}_4\text{Te}_4$  ist eine derartige Verzerrung des Würfelgerüsts zu beobachten [36]. In **1** ist die Tendenz zu kleineren Winkeln am Metallatom und größeren Winkeln an den Schwefelecken erkennbar, durch das zusätzliche Schwefelatom S(4) sind aber S(3)-Rh(3)-S(4) und S(2)-Rh(1)-S(3) größer als erwartet. Die Verbindung  $\text{Cp}^*{}^4\text{Rh}_4\text{S}_4$ , die **1** zu Grunde liegen würde, wäre für einen Vergleich am besten geeignet. Sie ist zwar seit längerer Zeit bekannt, allerdings ist davon keine Röntgenstrukturbestimmung beschrieben [37].

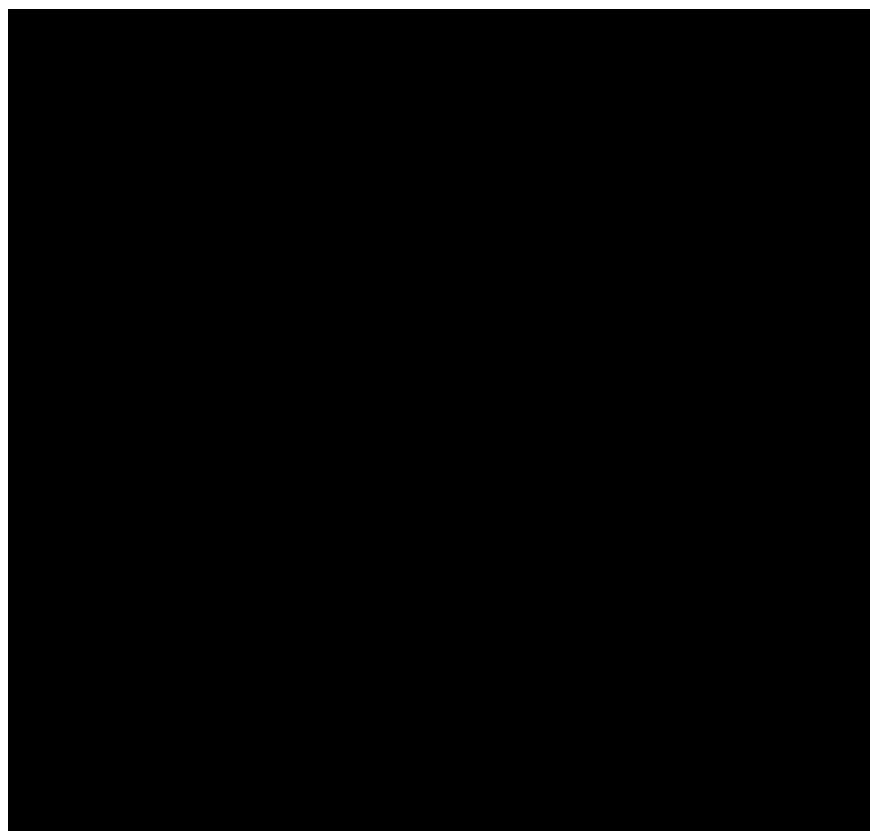
**Tabelle 1** Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{Cp}^*{}^4\text{Rh}_4\text{S}_5$  (**1**).

---

Rh(1)-S(1)	2.372(2)
Rh(1)-S(2)	2.321(2)
Rh(1)-S(3)	2.362(2)
Rh(2)-S(1)	2.355(2)
Rh(2)-S(3)	2.380(2)
Rh(3)-S(3)	2.371(2)
Rh(3)-S(4)	2.338(2)
S(2)-S(4)	2.059(3)
S(1)-Rh(1)-S(2)	78.6(1)
S(1)-Rh(1)-S(3)	82.5(1)
S(2)-Rh(1)-S(3)	94.5(1)
S(1)-Rh(2)-S(3)	82.5(1)
S(3)-Rh(2)-S(3A)	78.4(1)
S(3)-Rh(3)-S(3A)	78.8(1)
S(3)-Rh(3)-S(4)	95.1(1)
Rh(1)-S(1)-Rh(1A)	99.2(1)
Rh(1)-S(1)-Rh(2)	96.7(1)
Rh(1)-S(2)-Rh(1A)	102.2(1)
Rh(1)-S(2)-S(4)	107.3(1)
Rh(3)-S(4)-S(2)	105.2(1)

---

**Cp<sup>\*</sup><sub>3</sub>Rh<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)**: Die Elementarzelle der Kristalle **2** enthält neben vier Einheiten des in Abbildung 5 dargestellten Moleküls noch vier fehlgeordnete Moleküle THF. Auch die Struktur von **2** lässt sich als Würfel beschreiben, jedoch mit drei Rh-, drei S- und zwei Sb-Ecken. In die Kante zwischen die beiden Antimonatome ist ein Schwefelatom eingeschoben. Als besonderes Merkmal ist an Sb(1) noch ein weiteres Schwefelatom terminal gebunden.



**Abb. 5** Struktur von Cp<sup>\*</sup><sub>3</sub>Rh<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-S)(μ<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>) (**2**) im Kristall. Pro Formeleinheit **2** ist außerdem ein Molekül THF enthalten.

Die Rh-S-Abstände von 2.348(1) bis 2.415(1) Å sind zu **1** vergleichbar, aber tendenziell ein wenig länger und unterscheiden sich untereinander etwas mehr. Die Winkel an den Ecken von 77.2(1)<sup>°</sup> bis 115.8(1)<sup>°</sup> liegen in einem wesentlich größeren Bereich als in **1**. Das Grundgerüst ist also gegenüber **1** leicht aufgeweitet und noch stärker verzerrt. Die Sb-S-Abstände im Käfiggerüst unterscheiden sich mit Werten zwischen 2.366(1) und 2.523(1) Å relativ stark. Sie sind zum Teil deutlich länger als in diskreten [SbS<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-Ionen.

So findet man z.B. in  $[\text{Na}(\text{NH}_3)_3]_2[\text{Na}(\text{NH}_3)_2]\text{SbS}_3$  [6] eine mittlere Sb-S-Entfernung von 2.402 Å, in  $\text{K}_3\text{SbS}_3 \cdot 3 \text{ Sb}_2\text{O}_3$  [7] von 2.36(1) Å. Die Sb-S-Bindungen der  $[\text{SbS}_4]^{3-}$ -Tetraeder in  $(\text{NH}_4)_3\text{SbS}_4 \cdot 8 \text{ NH}_3$  [5] liegen zwischen 2.33 und 2.34 Å und sind damit noch geringfügig kürzer, was mit dem geringeren Ionenradius von Sb(V) vereinbar ist.

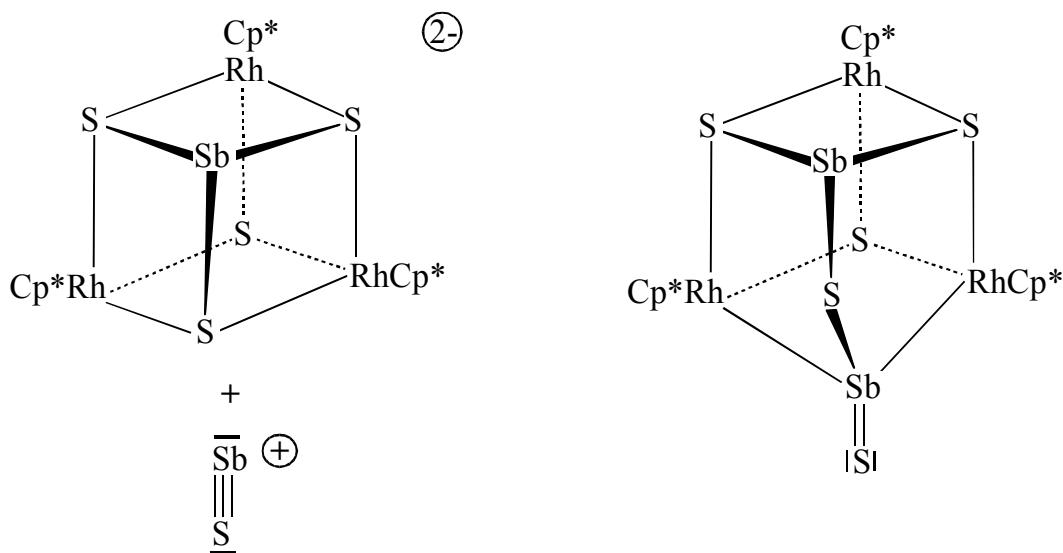
Von besonderem Interesse ist der Abstand Sb(1)-S(5), der mit 2.297(1) Å im Vergleich zu bekannten Werten für Sb-S-Einfachbindungen wesentlich verkürzt ist. Man kann daher das Vorliegen einer echten Sb=S-Doppelbindung vermuten. Über Verbindungen mit Sb=S-Doppelbindungen ist bisher sehr wenig bekannt. Für das hypothetische freie  $[\text{SbS}]^+$ -Ion wurde ein Sb-S-Abstand von 2.240 Å berechnet [20]. Die Verbindung Tbt-Sb=S (Tbt = 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]phenyl) ist nur als Zwischenstufe beschrieben. Erst die Produkte der Addition von Nitriloxiden lassen sich isolieren [38].

Das erste und bisher einzige Beispiel, in dem eine ähnlich kurze Antimon-Schwefel-Bindung durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden kann, ist  $\text{Ph}_3\text{SbS}$ . Man findet darin einen Sb-S-Abstand, der mit 2.244(1) Å noch etwas kürzer als in **2** ist [39]. Ein Vergleich dieser Verbindung mit **2** ist problematisch, da bei genauer Betrachtung der Struktur Phenyl-H-Wechselwirkungen mit dem terminalen Schwefel eine Rolle zu spielen scheinen. Dieser Effekt wurde allerdings in der Originalarbeit nicht näher untersucht.

Die Doppelbindung von  $\text{Ph}_3\text{SbS}$  äußert sich im IR-Spektrum durch eine SbS-Valenzschwingung bei 450 cm<sup>-1</sup> [40]. Im Spektrum von **2** findet man eine Bande bei 405 cm<sup>-1</sup>, die sich mit einer im Vergleich etwas längeren Bindung erklären lässt. Ein Rückschluß von der Länge der Bindung auf ihre Stärke gestaltet sich schwierig.  $\text{Ph}_3\text{SbS}$  wird als Schwefelübertragungsreagenz eingesetzt und zersetzt sich in Lösung langsam unter Schwefelabscheidung [41]. Von **2** wurde dagegen in Kohlenwasserstofflösungen auch nach längerer Zeit keine derartige Zersetzung beobachtet.

Die Winkel an Sb(1) zwischen den Atomen des verzerrten Gerüsts sind mit einem Bereich von 98.0(1) bis 106.4(1)° alle kleiner als der Tetraederwinkel. Die Winkel an Sb(1) zwischen S(5) und den Atomen des Würfelgerüsts liegen dagegen im Bereich von 104.2(1) bis 121.3(1)°.

Für den Molybdänkomplex  $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{SbS}]^{\text{PF}_6}$  (Abb. 1) wurden theoretische Berechnungen durchgeführt, die in Abhängigkeit der Konformation der  $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2$ -Fragmente eine erhöhte Elektronendichte am Antimonatom zeigten [20]. Untersuchungen zu den kovalenten Wechselwirkungen zwischen Antimon und Halogenidion, die in den Komplexen  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{SbSCl}$  und  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{SbSI}$  zu einer Koordinationserweiterung am Antimon führen, sind noch nicht abgeschlossen [21]. Die Erkenntnisse über ungewöhnliche Bindungsverhältnisse der SbS-Einheit lassen sich möglicherweise auch auf **2** übertragen. Oben ist **2** als  $\text{Rh}_3\text{Sb}_2\text{S}_5$ -Käfig mit einem zusätzlichen, terminal gebundenen Schwefel beschrieben. Alternativ dazu lässt sich **2**, wie in Schema 2 dargestellt, formal auch aus  $[\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SbS}_3)]^{2-}$  und  $[\text{SbS}]^+$  zusammengesetzt darstellen. Passend zu dieser Betrachtungsweise ist  $\text{Sb}(1)\text{-S}(4)$  mit  $2.523(1)$  Å der längste Sb-S-Abstand in **2**. Zum Verständnis der genauen Bindungsverhältnisse sind aber noch theoretische Untersuchungen notwendig.



**Schema 2** Formale Zusammensetzung von **2** (rechts) aus  $[\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-SbS}_3)]^{2-}$  und  $[\text{SbS}]^+$  (links).

**Tabelle 2** Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{Sb}_2\text{S}_5$  (**2**).

Rh(2)-Sb(1)	2.5670(4)		
Rh(3)-Sb(1)	2.5680(4)		
Rh(1)-S(1)	2.402(1)		
Rh(1)-S(2)	2.406(1)		
Rh(1)-S(3)	2.4007(9)		
Rh(2)-S(1)	2.3597(9)		
Rh(2)-S(3)	2.415(1)		
Rh(3)-S(2)	2.348(1)		
Rh(3)-S(3)	2.411(1)		
Sb(1)-S(4)	2.523(1)		
Sb(1)-S(5)	2.297(1)		
Sb(2)-S(1)	2.461(1)		
Sb(2)-S(2)	2.452(1)		
Sb(2)-S(4)	2.366(1)		
S(1)-Rh(1)-S(2)	88.9(1)	S(1)-Sb(2)-S(2)	86.6(1)
S(1)-Rh(1)-S(3)	82.3(1)	S(1)-Sb(2)-S(4)	100.6(1)
S(2)-Rh(1)-S(3)	82.3(1)	S(2)-Sb(2)-S(4)	100.6(1)
Sb(1)-Rh(2)-S(1)	94.2(1)	Rh(1)-S(1)-Rh(2)	97.5(1)
Sb(1)-Rh(2)-S(3)	77.2(1)	Sb(2)-S(1)-Rh(1)	86.9(1)
S(1)-Rh(2)-S(3)	82.8(1)	Sb(2)-S(1)-Rh(2)	115.8(1)
Sb(1)-Rh(3)-S(2)	94.0(1)	Rh(1)-S(2)-Rh(3)	97.2(1)
Sb(1)-Rh(3)-S(3)	77.3(1)	Rh(1)-S(2)-Sb(2)	87.0(1)
S(2)-Rh(3)-S(3)	83.3(1)	Rh(3)-S(2)-Sb(2)	116.4(1)
Rh(2)-Sb(1)-Rh(3)	98.0(1)	Rh(1)-S(3)-Rh(2)	96.1(1)
Rh(2)-Sb(1)-S(4)	106.1(1)	Rh(1)-S(3)-Rh(3)	95.7(1)
Rh(2)-Sb(1)-S(5)	121.3(1)	Rh(2)-S(3)-Rh(3)	106.8(1)
Rh(3)-Sb(1)-S(4)	106.4(1)	Sb(1)-S(4)-Sb(2)	96.2(1)
Rh(3)-Sb(1)-S(5)	119.6(1)		
S(4)-Sb(1)-S(5)	104.2(1)		

### 3 Versuche zur Darstellung von Molybdänkomplexen mit As/Te-Liganden

#### 3.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Die Bildung von Übergangsmetallkomplexen mit As/S- und As/Se-Liganden aus anionischen E/X-Bausteinen wird in unserer Arbeitsgruppe schon seit längerer Zeit untersucht. So ist z.B. in der Dissertation von F. Leis die Synthese des Molybdänkomplexes  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\text{AsS}_2)_2$  beschrieben, der den neuartigen  $\text{AsS}_2$ -Liganden **VI** enthält [18]. In meiner Diplomarbeit wurde für die Elementkombination Arsen/Tellur die Bildung von Cobaltkomplexen untersucht. Durch die Umsetzung von  $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$ , in dem das  $[\text{As}_2\text{Te}_6]^{2-}$ -Dianion enthalten ist, mit  $(\text{Cp}^\times\text{CoI}_2)_2$  wurde die Verbindung  $[\text{Cp}^\times\text{Co}_3\text{AsTe}_5]\text{I}$  dargestellt. Diese ist das erste Beispiel für einen Komplex mit dem  $\mu^3\text{-AsTe}_2(\text{Te}_2)$ -Liganden **VIII**.

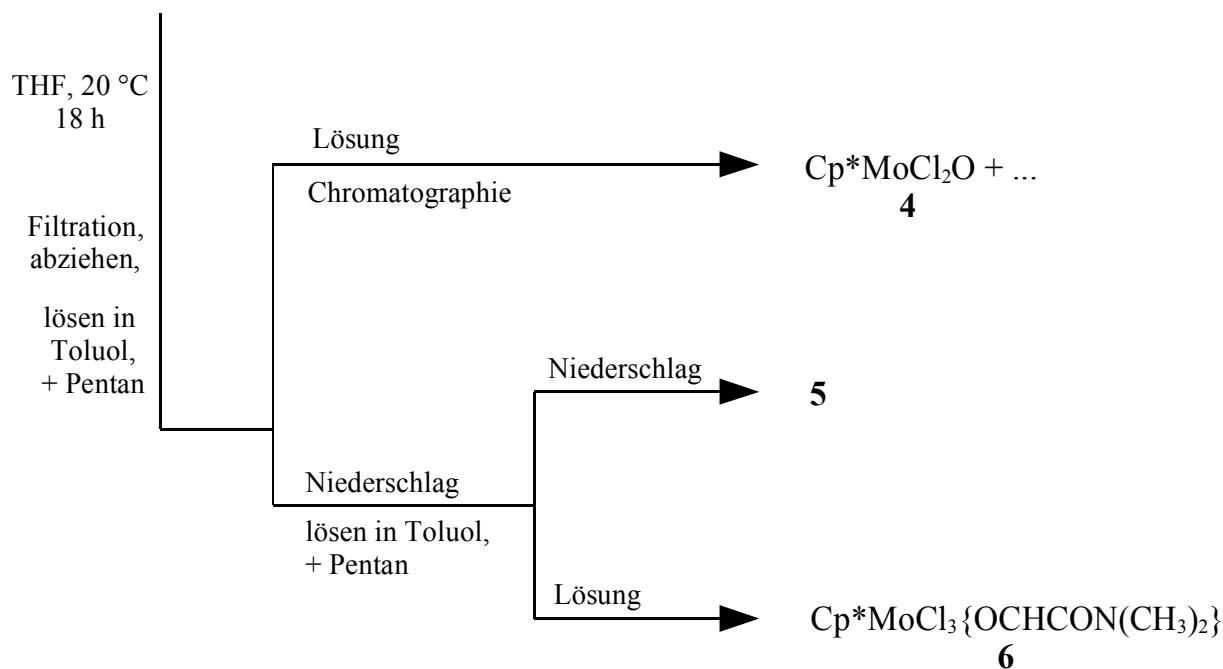
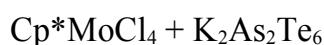
In Fortführung dieser Experimente sollte nun die Bildung von Molybdänkomplexen mit Arsen/Tellur-Liganden untersucht werden. Neben dem bereits erwähnten  $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$  sollte auch  $\text{K}_3\text{AsTe}_3$  eingesetzt werden, das in Analogie zu  $\text{K}_3\text{SbS}_3$  durch Reaktion von Kalium mit Arsen und Tellur in flüssigem Ammoniak zugänglich sein sollte. Erste Reaktionen von  $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$  beziehungsweise  $\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{I}$  mit  $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$  ergaben Produktgemische, deren Charakterisierung nicht möglich war. Als alternatives molybdänhaltiges Edukt wurde daher  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$  gewählt, sowie der hieraus durch Reduktion mit Na/Hg gewonnene dimere Komplex  $(\text{Cp}^*\text{MoCl}_2)_2$  [42]. Letzterer zeigte jedoch keine gegenüber  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$  verbesserte Reaktivität, so daß die Ergebnisse hier nicht erwähnt werden.

#### 3.2 Präparative Ergebnisse

**Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$  mit  $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$ :** Die Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$  mit  $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$  in THF bei Raumtemperatur ergibt nach Filtration eine orangebraune Lösung. Dieses Filtrat wird, wie in Schema 3 dargestellt, nach Umlösen in Toluol und Zugabe von Pentan in eine schwer- sowie eine leichtlösliche Fraktion getrennt. Die in Lösung gebliebenen Produkte werden durch Chromatographie über silanisiertes Kieselgel gereinigt. Es konnte  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_2\text{O}$  (**4**) kristallisiert und durch Massenspektrometrie sowie

Elementaranalyse charakterisiert werden. Laut Massenspektrometrie sind im Rohprodukt auch  $\text{Cp}^*\text{MoClO}_2$  und weitere Verunreinigungen enthalten.

Aus der schwerer löslichen Fraktion wird nach Zugabe von Pentan ein violetter Niederschlag, der Komplex **5** enthält, gefällt. Nach dessen Abtrennung kristallisiert aus der Lösung grünes  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_3\{\text{OCHCON}(\text{CH}_3)_2\}$  (**6**) aus. An den Kristallen von **6** wurde eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt. Die Zusammensetzung wird außerdem durch die Ergebnisse von Massenspektrometrie und Elementaranalyse gestützt. Das IR-Spektrum von **6** weist eine starke Absorption bei  $1619 \text{ cm}^{-1}$  auf, die im Bereich für  $\nu(\text{C=O})$ -Streckschwingungen in Amiden liegt. Von der violetten Substanz **5** konnten bisher nur einige verwachsene Kristallnadeln erhalten werden, über die noch keine analytischen Daten vorliegen. Die IR-Spektren der Rohprodukte von **5** und **6** sind sehr ähnlich, vermutlich ist daher der  $\{\text{OCHCON}(\text{CH}_3)_2\}$ -Ligand auch in **5** enthalten. Möglicherweise handelt es sich um einen chlorverbrückten dimeren Mo-Komplex mit je einem endständigen „Amid“-Liganden.



**Schema 3** Darstellung und Trennung von **4**, **5** und **6**.

Die Herkunft der  $\{\text{OCHCON}(\text{CH}_3)_2\}$ -Einheit in **6** ist bei Betrachtung der eingesetzten Edukte und Lösungsmittel nicht direkt ersichtlich. Der Ligand besteht formal aus Dimethylformamid mit einer zwischen Amid-Kohlenstoff und -Wasserstoff eingeschobenen CO-Gruppe und stammt vermutlich aus dem verwendeten Edukt  $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$ . Dieses wurde aus  $\text{As}_2\text{Te}_3$  durch Umsetzung mit Kalium in DMF hergestellt und besitzt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels trotz mehrstündigem Trocknen im Hochvakuum immer noch eine größere Masse, als einer Ausbeute von 100 % entsprechen würde (vgl. S. 60). Daher dürfte das Edukt noch überschüssiges DMF, eventuell aber auch den im Komplex gefundenen Liganden enthalten. Die genaue Aufklärung der Bildung von **6** bleibt offen, da es nur ein Nebenprodukt in geringer Ausbeute ist und die Kristallisation nicht reproduziert werden konnte. Auf Grund der geringen erhaltenen Mengen war auch keine NMR-spektroskopische Untersuchung möglich.

Kein einziges der identifizierten, bei Raumtemperatur gebildeten Produkte enthält Arsen oder Tellur als Liganden. Die Umsetzung wurde daher auch unter Rückflußbedingungen versucht. Dabei war die Bildung von Gemischen zu beobachten, die hauptsächlich aus bereits bekanntem  $\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})_2$  [43] und noch einigen weiteren einfachen Molybdän-Sauerstoff-Komplexen bestehen.

**Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$  mit  $\text{K}_3\text{AsTe}_3$ :** Die Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$  mit  $\text{K}_3\text{AsTe}_3$  in siedendem THF ergibt nach Filtration ein Gemisch, das durch Chromatographie über silanisiertes Kieselgel getrennt werden kann. Es konnten nur  $\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Te})_2$  (**7**) und  $\text{Cp}^*\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Te})$  (**8**) charakterisiert werden. Die Strukturen beider Komplexe wurden durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestimmt. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **7** bzw. **8** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  weisen jeweils nur ein Singulett bei 1.93 bzw. 1.87 ppm auf. In den IR-Spektren sind außer den  $\text{Cp}^*$ -Absorptionen jeweils starke  $\nu(\text{Mo=O})$ -Schwingungen bei ca.  $900 \text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Die Massenspektren sind ebenfalls mit den gefundenen Zusammensetzungen vereinbar.

Da bei dieser Reaktion in erster Linie Produkte gebildet zu werden scheinen, die Tellur, aber kein Arsen enthalten, wurde versucht, ob die Umsetzung von  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$  mit dem Polytellurid  $\text{K}_2\text{Te}_4$  [44] in siedendem THF zum gleichen Ergebnis führt. Dieser Versuch ergab aber nur bereits bekanntes  $(\text{Cp}^*\text{MoClO})_2(\mu\text{-O})$  [45].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Reaktionen von  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$  sowohl mit  $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$  als auch mit  $\text{K}_3\text{AsTe}_3$  ausnahmslos Produkte ergaben, in denen Molybdän-Sauerstoff-Bindungen dominieren. Es ist durchaus denkbar, daß As- bzw. As/Te-haltige Komplexe als Zwischenprodukte gebildet werden. Allerdings scheinen die untersuchten Systeme unter den gegebenen Bedingungen zu oxidations- bzw. hydrolyseempfindlich zu sein. Die chromatographische Trennung der gebildeten Produkte kann sich bei den vorliegenden empfindlichen Systemen ebenfalls ungünstig auswirken. Sie ist aber wegen der schlechten Selektivität der Reaktionen notwendig.

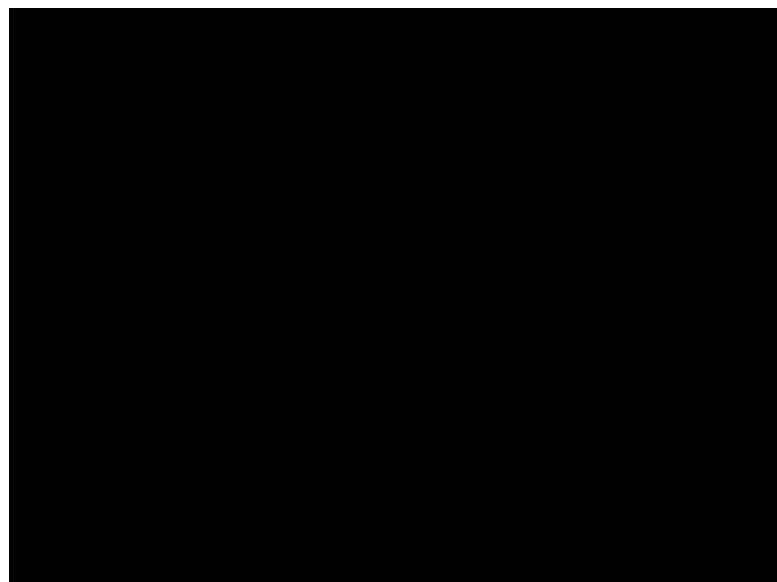
#### 3.3 Beschreibung der Strukturen

Die in Abbildung 6 dargestellte Struktur von **6** weist eine annähernd oktaedrische Koordination des Molybdänatoms auf. Der  $\text{Cp}^*$ -Ring und O(2) stehen auf gegenüberliegenden Positionen, O(1) und die drei Cl-Atome liegen annähernd in einer Ebene über der das Molybdän in Richtung des  $\text{Cp}^*$ -Rings verschoben ist. Die  $\{\text{OCHCON}(\text{CH}_3)_2\}$ -Einheit läßt sich von Dimethylformamid ableiten, indem zwischen C(12) und das daran gebundene Wasserstoffatom die CO-Gruppe C(11)-O(1) eingeschoben wird. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle **6** sowie vier Moleküle Toluol, die in zwei Orientierungen fehlgeordnet vorliegen. Auf eine weitergehende Diskussion der Struktur wird verzichtet, da die Herkunft der Verbindung unklar und im Sinne der Themenstellung nicht hilfreich ist.

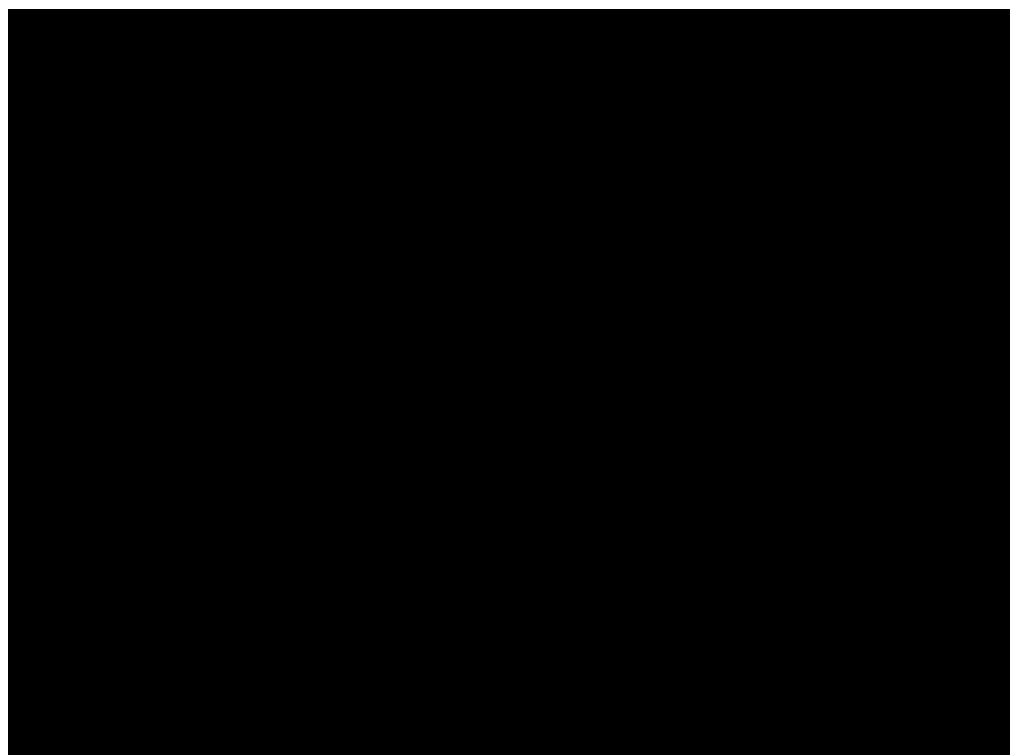


**Abb. 6** Struktur von  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_3\{\text{OCHCON}(\text{CH}_3)_2\}$  (**6**) im Kristall. Pro Formeleinheit ist außerdem ein fehlgeordnetes Molekül Toluol enthalten.

In den Abbildungen 7 und 8 sind die Strukturen von  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Te}_2$  (**7**) und  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Te}$  (**8**) dargestellt. Beide bestehen jeweils aus zwei transständigen  $\text{Cp}^*\text{MoO}$ -Fragmenten, die im Fall von **7** durch zwei Telluratome bzw. bei **8** durch ein Telluratom und ein Sauerstoffatom verbrückt sind. Die zu **8** analoge, nicht substituierte Verbindung *trans*- $\text{Cp}_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Te})$  ist bekannt [46]. Komplex **7** ist ebenso wie ein Cp-analoger Komplex nicht bekannt, aber genauso wie **8** im Sinne der Themenstellung nicht von Interesse.



**Abb. 7** Struktur von  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Te})_2$  (**7**) im Kristall.



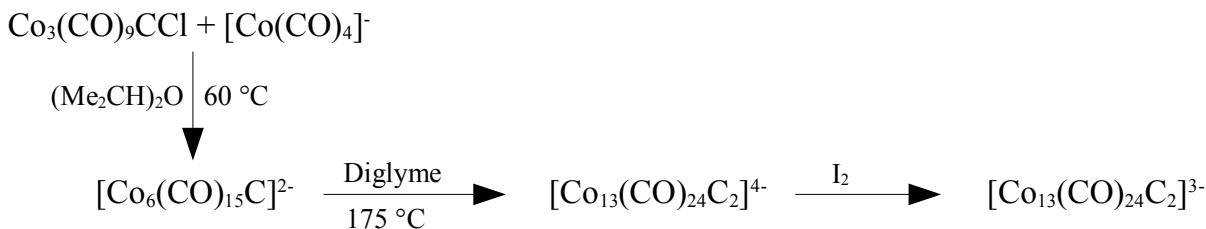
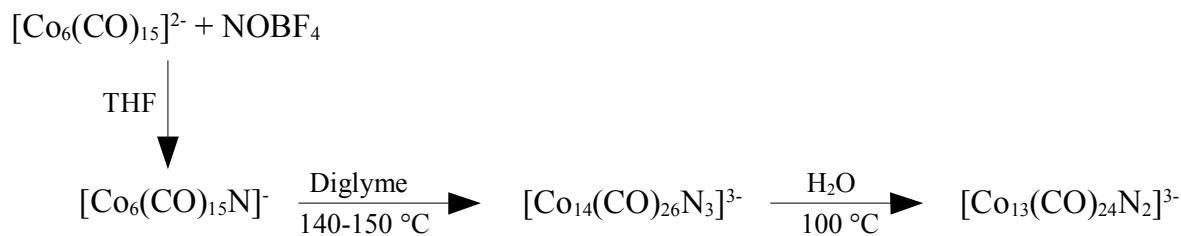
**Abb. 8** Struktur von  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Te})$  (**8**) im Kristall.

## 4 Versuche zur Darstellung von Cobaltclustern mit interstitiellem Bor

### 4.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Durch die Verwechslung von Vorratsgefäßen wurde in unserem Labor die Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$ , anstelle von  $\text{Cp}^*_2\text{NbTe}_2\text{H}$ , mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  entdeckt. Die dunkel gefärbten Produkte dieser Umsetzung schienen sich auf Grund erster Untersuchungen aus Cobaltclusteranionen mit interstitiellen Hauptgruppenatomen und  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kationen zusammenzusetzen. Wegen des eingesetzten Boranatkomplexes erschien es denkbar, daß es sich bei dem interstitiellen Atom um Bor handelt.

Über Cobaltboridcluster ist in der Literatur bisher sehr wenig berichtet worden. Cobaltcluster mit interstitiellem Kohlenstoff oder Stickstoff sind dagegen in größerer Zahl schon seit längerem bekannt und gut untersucht. Einfache Beispiele sind die Clusteranionen  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$  [47] und  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{N}]^-$  [48], in denen das Hauptgruppenatom jeweils von einem trigonalen Prisma aus Cobaltatomen umgeben ist.

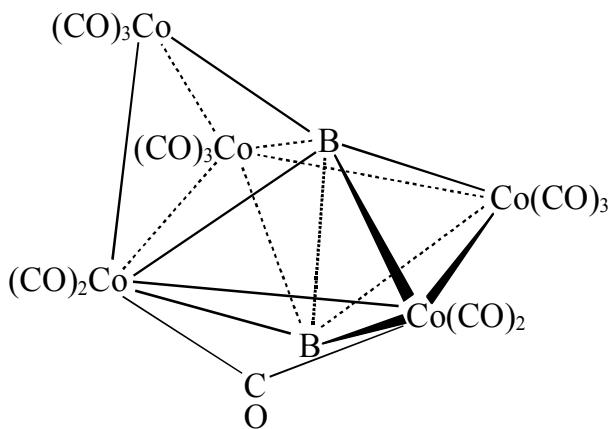


**Schema 4** Bildung von  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{N}]^-$  bzw.  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$  und Umsetzungen zu Folgeprodukten. Als Kationen werden  $[\text{NMe}_4]^+$  und  $[\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Me}_3]^+$  verwendet.

Wie in Schema 4 gezeigt, dienen diese Verbindungen als Edukte zur Darstellung größerer Clusteranionen. So führt die Thermolyse von  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{N}]^-$  in  $(\text{MeOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$  (Diglyme) zur Bildung von  $[\text{Co}_{14}(\text{CO})_{26}\text{N}_3]^{3-}$  [49], das sich weiter zu  $[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{N}_2]^{3-}$  thermolysieren lässt [27]. Aus  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$  wird bei der Thermolyse  $[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]^{4-}$  gebildet [47], das zu  $[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]^{3-}$  oxidiert werden kann [50].

Der Stickstoff in  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{N}]^-$  stammt wohl aus dem eingesetzten  $\text{NOBF}_4$ , der Kohlenstoff im Fall von  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^-$  aus  $\text{Co}_3(\text{CO})_9\text{CCl}$ . In beiden Fällen wird also das spätere interstitielle Hauptgruppenatom schon in einem der Edukte angeboten. Dementsprechend wäre es durchaus plausibel, daß die aus der Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  gebildeten Cluster Bor in den interstitiellen Positionen enthalten.

Als mögliches Beispiel für einen borhaltigen Cobaltcluster ist schon seit längerem eine Verbindung der Formel  $\text{Co}_6(\text{CO})_{18}\text{B}$  beschrieben, deren Struktur aber nicht bekannt ist [51]. Das einzige strukturell belegte Beispiel für einen borhaltigen Cobaltcluster ist bisher  $\text{HCo}_5(\text{CO})_{13}(\mu\text{-CO})\text{B}_2$ , das bei der Reaktion von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$  gebildet wird [52]. Es enthält, wie in Abbildung 9 dargestellt, ein verzerrtes  $\text{Co}_4\text{B}_2$ -Oktaeder mit den beiden Boratomen in trans-Stellung und einem zusätzlichen  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragment über einer Oktaederfläche. Das Bor befindet sich darin also nur in semi-interstitiellen Positionen.



**Abb. 9** Schematische Darstellung von  $\text{HCo}_5(\text{CO})_{13}(\mu\text{-CO})\text{B}_2$  [52]. Der Wasserstoff lässt sich kristallographisch nicht lokalisieren und ist daher nicht eingezeichnet. Er ist wahrscheinlich terminal an eines der Boratome gebunden.

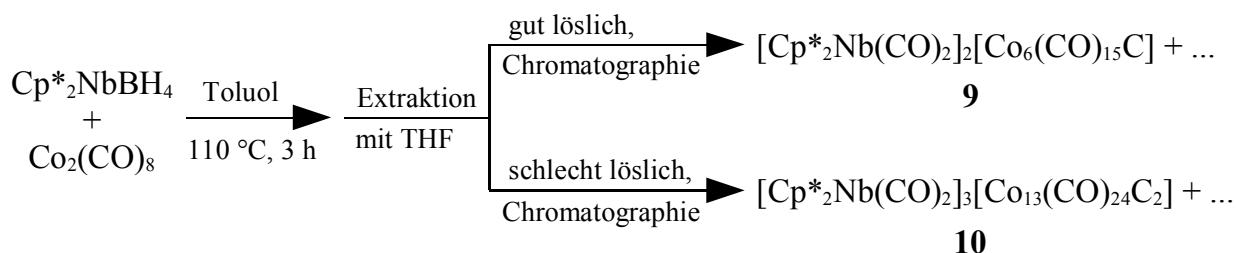
In den Produkten der Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  befinden sich die Hauptgruppenatome dagegen in vollständig interstitiellen Positionen. Sollte es sich tatsächlich um Bor handeln, wären die Produkte die ersten Vertreter dieser Gruppe der Cobaltboridcluster.

Sowohl von dem Carbidcluster  $[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]^{3-}$  als auch dem isostrukturell aufgebauten Nitridcluster  $[\text{Co}_{12}(\text{CO})_{24}\text{N}_2]^{3-}$  sind die Ergebnisse der Röntgenstrukturbestimmung und die Elektrochemie bekannt. Sie sollten daher den Vergleich mit einem analogen Boridcluster ermöglichen.

## 4.2 Untersuchung der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$ mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

### 4.2.1 Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Die Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in siedendem Toluol ergibt ein Gemisch aus sehr dunklen Produkten, das sich chromatographisch nur schwer trennen lässt. Es wird daher, wie in Schema 5 gezeigt, durch Extraktion mit THF zunächst in eine leichter und eine schwerer lösliche Fraktion geteilt. Erst bei deren Chromatographie ist die Auf trennung in einzelne Zonen gut zu erkennen. Aus dem in THF gut löslichen Teil werden  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (**9**) und eine weitere, nicht charakterisierbare Substanz erhalten. Aus dem in THF schlecht löslichen Teil werden  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]$  (**10**) sowie zwei nicht charakterisierbare Zonen erhalten.



**Schema 5** Darstellung und Trennung von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (**9**) und  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]$  (**10**).

An Einkristallen von **9** und **10** wurden Röntgenstrukturbestimmungen durchgeführt. Dabei war allerdings nicht zweifelsfrei festzustellen, ob es sich bei den interstitiellen Hauptgruppenatomen um Bor oder um Kohlenstoff handelt.

Die Ergebnisse der Elementaranalysen weichen für beide Verbindungen sehr stark von den erwarteten Werten ab und ermöglichen so keine Unterscheidung zwischen Bor und Kohlenstoff. Die Bestimmungen wurden mehrmals wiederholt, wobei die Ergebnisse stark schwankten und auch mit mehrfach umkristallisierter Substanz keine verbesserte Übereinstimmung mit den berechneten Werten erzielt werden konnte. Im Fall von **10** wurden aus ein- und derselben Mutterlauge Kristalle mit zwei verschiedenen Lösungsmittelgehalten gefunden, die aber beide nicht zum Ergebnis der Elementanalyse passen.

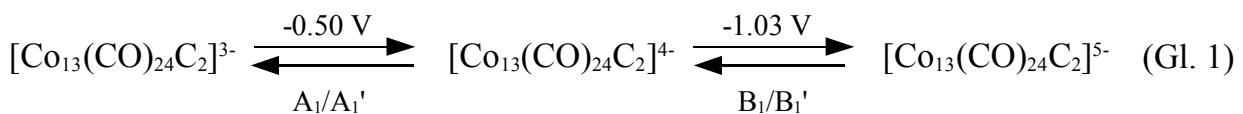
Die IR-Spektren von **9** und **10** weisen beide die vom  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation stammenden Schwingungen bei ca. 2020 und  $1890 \text{ cm}^{-1}$  auf. Das Spektrum von **9** in KBr wird dominiert von sehr intensiven Banden bei 1963 und bei  $1815 \text{ cm}^{-1}$ . Außerdem sind noch mehrere weniger intensive Signale und eine Aufspaltung der sehr intensiven Banden zu beobachten. Im Spektrum von **10** in KBr ist ebenfalls eine sehr intensive Absorption der terminalen CO-Gruppen mit Schwerpunkt bei  $1976 \text{ cm}^{-1}$  anzutreffen. Im für verbrückende CO-Gruppen typischen Bereich findet man zwei intensive Schwingungen bei 1809 und  $1785 \text{ cm}^{-1}$ . Die Muster der CO-Absorptionen in den Spektren beider Verbindungen sind relativ kompliziert und mit den gefundenen Strukturen kompatibel.

In den ESI-Massenspektren waren jeweils nur die Kationen problemlos zu identifizieren. Die Anionenspektren enthielten keinerlei sinnvoll interpretierbare Peaks. Es waren weder die Molekülionen noch Bruchstücke zu erkennen. Vermutlich sind die Clusteranionen zu empfindlich und bei den Messungen zersetzt worden. Die Massenspektrometrie liefert somit keine Erkenntnisse über die genaue Natur der vorliegenden Verbindungen.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **9** bzw. **10** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  findet man jeweils nur das Singulett der  $\text{Cp}^*$ -Ringe des  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]$ -Kations bei etwa 1.92 ppm. Um zu klären, ob in den Clustern Bor vorliegt, wurden  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Sowohl **9** als auch **10** weisen relativ große Molekülmassen, aber nur 1 bzw. 2 interstitielle Hauptgruppenatome auf, was beim Vorliegen von Bor einen Massenanteil von weniger als

1 % bedeuten würde. Da die Probelösungen immer nur relativ begrenzte Substanzmengen enthalten, wären nur sehr kleine Signalintensitäten zu erwarten. Bei hohen Vergrößerungen war in den Spektren ein intensives Signal mit dem Schwerpunkt bei 0 ppm und mit einer Halbwertsbreite von ca. 50 ppm zu beobachten. Dieses ist auch im Spektrum von Blindproben zu finden und stammt vermutlich von den Boranteilen im Glas des NMR-Röhrchens. Da es keinen Vergleichswert für die Borresonanz in einem Cobaltboridcluster gibt, war nicht auszuschließen, daß diese möglicherweise im Bereich des störenden breiten Signals liegt und von diesem überdeckt wird. Die vorliegenden Verbindungen sind in Lösung relativ empfindlich. Deshalb war auch denkbar, daß eventuell entstehende paramagnetische Zersetzungprodukte die Aufnahme der Spektren zusätzlich stören. Anhand der NMR-Spektroskopie ließ sich daher nur schwer eine definitive Aussage über das Vorliegen von Bor in **9** und **10** treffen.

Für die isostrukturellen Nitrid- bzw. Carbidclusteranionen  $[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{N}_2]^{n-}$  ( $n = 3-5$ ) und  $[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]^{m-}$  ( $m = 3-6$ ) sind in der Literatur elektrochemische Untersuchungen beschrieben [27]. Die Elektrochemie der Verbindung **10** wurde daher von Dr. H. Cattey und Prof. Dr. Y. Mugnier, Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organometalliques, Université de Bourgogne, Dijon, untersucht. Dabei wurden die gleichen Bedingungen wie in der Literatur verwendet, um einen Vergleich der Anionen zu erlauben. Im Cyclovoltammogramm beobachtet man zwei reversible Reduktionsschritte, bei denen jeweils ein Elektron übertragen wird.

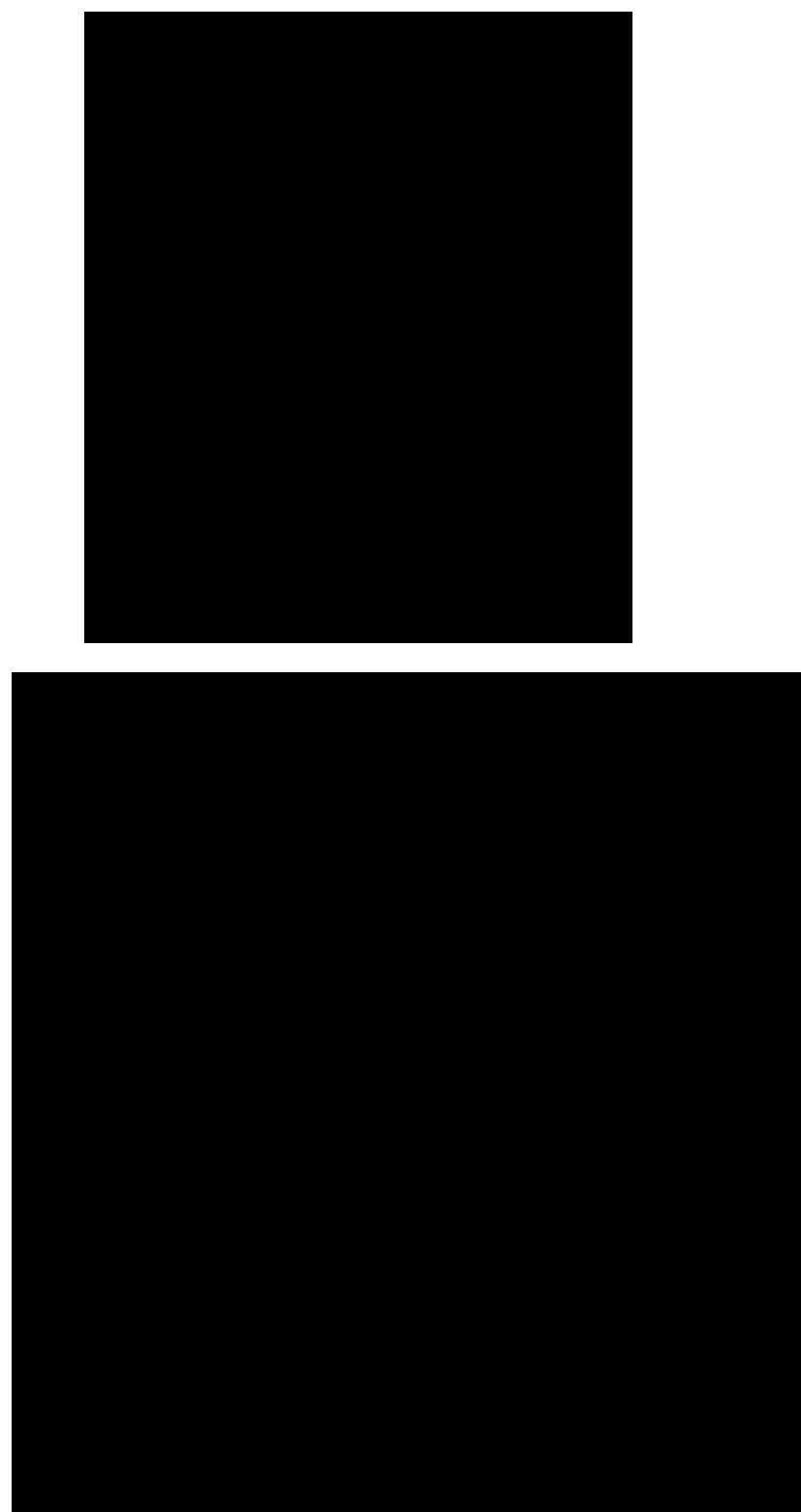


Wie in Gleichung 1 wiedergegeben, stimmen die für  $\text{A}_1/\text{A}_1'$  und  $\text{B}_1/\text{B}_1'$  beobachteten Potentiale gut mit den in der Literatur berichteten Werten von -0.54 bzw. -1.06 V für die Reduktionsschritte der Anionen  $[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]^{m-}$  ( $m = 3-5$ ) überein. Die in der Literatur beschriebene Reduktion zum Anion  $[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]^{6-}$  bei -1.68 V wird nicht beobachtet, da zuvor bei -1.56 V das  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation reduziert wird.

Das Anion in **10** läßt sich also durch die Ergebnisse der Elektrochemie als das Carbidclusteranion  $[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]^{3-}$  identifizieren. Mit **9** wurden keine elektrochemischen Untersuchungen angestellt. Es ist aber plausibel, daß auch darin kein Bor, sondern Kohlenstoff enthalten ist. Beide Verbindungen sind somit in dieser Form zwar noch nicht bekannt, aber aus bereits bekannten Kationen und Anionen zusammengesetzt.

#### 4.2.2 Ergebnisse der Strukturuntersuchungen

Die Elementarzelle im Kristall von **9** enthält acht  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kationen und vier  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$ -Anionen. Die Strukturen eines Kations und des Anions sind in Abbildung 10 dargestellt. Das  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation ist ein Niobocenderivat, in dem durch die beiden am Niob gebundenen CO-Gruppen die  $\text{Cp}^*$ -Ringe gewinkelt vorliegen. Dieses Kation tritt auch in Salzen mit Metalltelluridcluster-Anionen auf und bildet sich intermediär durch Transfer von CO-Liganden auf das Niob [53]. Das Dianion  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$  besteht aus einem trigonalen Prisma aus Cobaltatomen, in dessen Zentrum sich ein Kohlenstoffatom befindet. Der Kohlenstoff liegt in einer Spiegelebene zwischen den beiden Dreiecksflächen. Jede der neun Kanten des Prismas wird von einer CO-Gruppe verbrückt. An jedem der sechs Co-Atome befindet sich außerdem eine terminale CO-Gruppe. Die Abstände der Cobaltatome vom interstitiellen Kohlenstoff sind fast gleich lang. Sie liegen zwischen 1.955(2) und 1.966(2) Å. Die Co-Co-Bindungen der Basisflächen des Prismas sind zwischen 2.5350(4) und 2.5595(3) Å, die zwischen den Dreiecken von 2.5844(3) bis 2.593(1) Å lang. Die Winkel im Cobaltgerüst sind alle annähernd  $60^\circ$  in den Dreiecken bzw.  $90^\circ$  für die Winkel zwischen zwei Atomen des einen und dem nächsten Atom des anderen Dreiecks. Die Winkel am interstitiellen Kohlenstoff liegen zwischen ca. 81 und  $136^\circ$ . Das Anion von **9** ist somit in seiner Struktur weitestgehend identisch mit den bereits bekannten Anionen in  $[(\text{PhCH}_2)(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  [54] beziehungsweise  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  [55].



**Abb. 10** Strukturen eines der Kationen (oben) und des Anions (unten) von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (**9**) im Kristall. Die Elementarzelle enthält acht Kationen und vier Anionen.

**Tabelle 3** Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (9).

---

Co(1)-C(34)	1.961(2)
Co(2)-C(34)	1.966(2)
Co(3)-C(34)	1.955(2)
Co(1)-Co(2)	2.5595(3)
Co(1)-Co(3)	2.5350(4)
Co(2)-Co(3)	2.5574(3)
Co(1)-Co(1A)	2.5844(3)
Co(2)-Co(2A)	2.5857(3)
Co(3)-Co(3A)	2.593(1)
Nb(1)-C(20)	2.073(3)
Nb(1)-C(21)	2.071(3)
Co(2)-Co(1)-Co(3)	60.3(1)
Co(1)-Co(2)-Co(3)	59.4(1)
Co(1)-Co(3)-Co(2)	60.3(1)
Co(1)-C(34)-Co(2)	81.4(1)
Co(1)-C(34)-Co(3)	80.7(1)
Co(1)-C(34)-Co(1A)	82.5(1)
Co(1)-C(34)-Co(2A)	135.8(1)
Co(1)-C(34)-Co(3A)	135.5(1)
Co(2)-C(34)-Co(3)	81.4(1)
Co(2)-C(34)-Co(2A)	82.3(1)
Co(2)-C(34)-Co(3A)	136.4(1)
Co(3)-C(34)-Co(3A)	83.1(1)
C(20)-Nb(1)-C(21)	85.9(1)

---

Die Struktur von **10** wurde an Kristallen bestimmt, die zwei kristallographisch unabhängige Formeleinheiten **10** (zwei Anionen und sechs Kationen) enthalten. Außerdem sind sechs Moleküle Aceton auf vollständig besetzten Plätzen und ein fehlgeordnetes Molekül mit halber Besetzungswahrscheinlichkeit vorhanden, in der Summe also 6.5 Moleküle Aceton. An Kristallen, die pro Formeleinheit **10** nur zwei Moleküle Aceton enthalten, wurde ebenfalls eine Strukturbestimmung durchgeführt. Da es sich bis auf den unterschiedlichen Lösungsmittelgehalt um die gleiche Verbindung handelt, wird aber darauf nicht gesondert eingegangen.

In **10** sind dieselben  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kationen wie in **9** vorhanden. Sie sind deshalb nicht nochmals abgebildet. Ein Anion von **10** ist in Abbildung 11 gezeigt. Die Anordnung der Cobaltatome lässt sich als Stapel beschreiben, dessen äußere beide Schichten aus  $\text{Co}_4$ -Quadranten bestehen. Die mittlere Schicht ist ein aus drei kantenverknüpften Dreiecken zusammengesetzter, planarer  $\text{Co}_5$ -Ring. Zwischen den Schichten liegt jeweils ein Kohlenstoffatom, das trigonal prismatisch von Cobaltatomen umgeben ist. Alternativ kann das Clustergerüst auch durch die Eckenverknüpfung der beiden  $\text{Co}_6\text{C}$ -Prismen am Atom Co(8) beschrieben werden. Die beiden trigonalen Prismen sind gegeneinander verdreht. Die beiden Dreiecke, die den verknüpften Dreiecksflächen gegenüberstehen, sind durch die Bindungen Co(4)-Co(5), Co(5)-Co(6) und Co(6)-Co(13) miteinander verbunden. Durch die Bindungen Co(1)-Co(5) bzw. Co(6)-Co(11) ist jeweils eine Ecke des unteren Dreiecks eines Prismas mit einer Ecke des oberen Dreiecks des anderen Prismas verbunden.

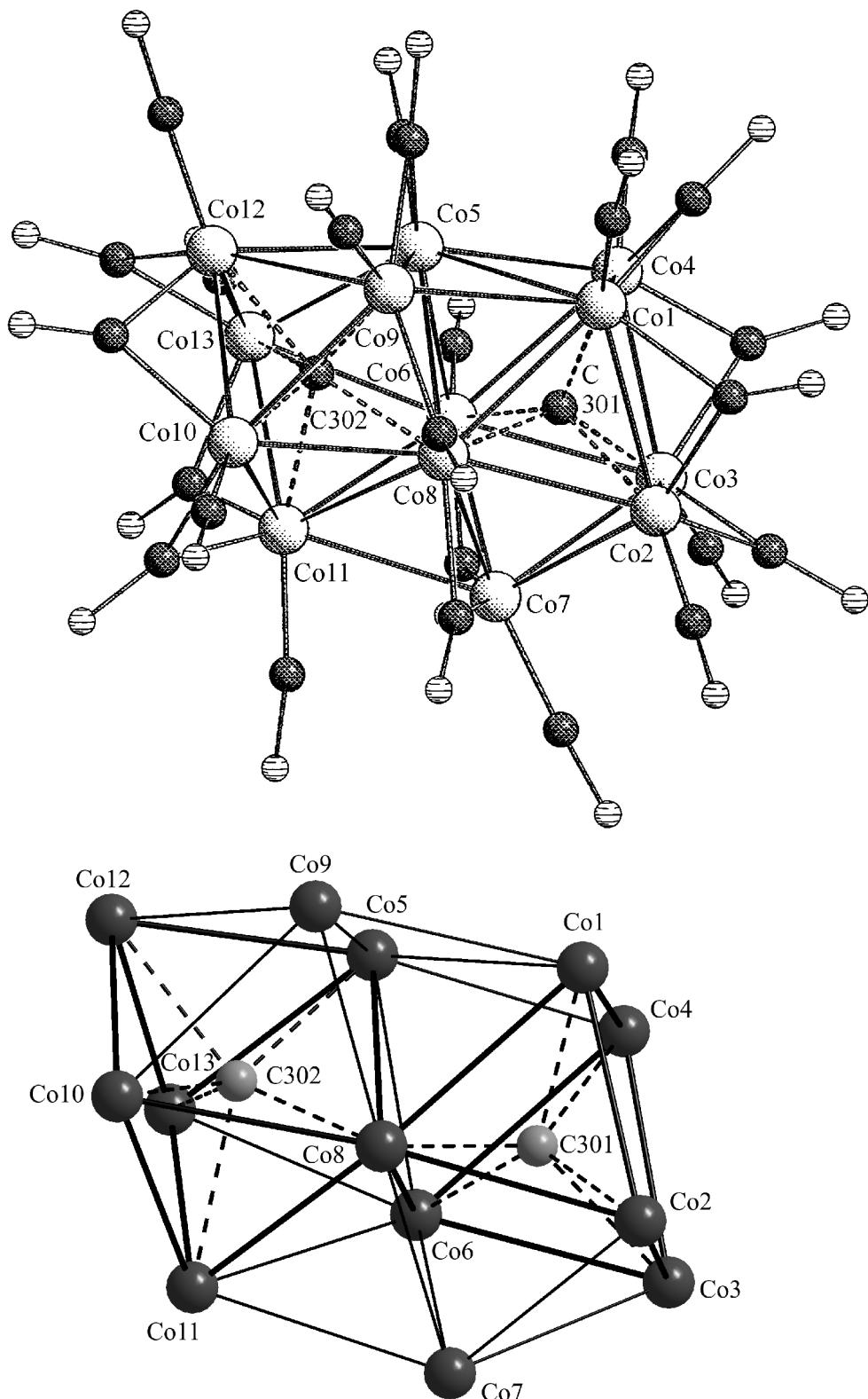
Zusätzlich sind die zwei Cobaltatome Co(7) und Co(9) vorhanden, die nicht Teil der trigonalen Prismen um den Kohlenstoff sind. Co(7) überkappt die Rechtecksfläche Co(8)-Co(2)-Co(3)-Co(6) des einen Prismas und ist gleichzeitig an die Ecke Co(11) des anderen Prismas gebunden. Co(9) steht über der Fläche Co(8)-Co(10)-Co(12)-Co(5) und ist am anderen Prisma mit Co(1) verbunden.

Mit Ausnahme von Co(8), das die beiden Prismen verknüpft, sitzt an jedem Cobaltatom eine terminale CO-Gruppe. Des weiteren sind zwölf verbrückende CO-Gruppen vorhanden. In der Betrachtung des Clusterkerns als gestapelte Schichten liegen über den Kanten der beiden äußeren Quadrate insgesamt acht davon. Am mittleren  $\text{Co}_5$ -Ring

bleibt von den fünf Außenkanten nur Co(5)-Co(6) frei, über den anderen sind vier verbrückende CO-Liganden angeordnet. Durch Co(8) und den Mittelpunkt der Bindung Co(5)-Co(6) verläuft eine Pseudo- $C_2$ -Achse.

Die Bindungslängen zwischen dem interstitiellen Kohlenstoff und den trigonal prisma-tisch umgebenden Cobaltatomen liegen zwischen 1.931(4) und 2.010(4) Å. Die Atome Co(7) und Co(9) über den Rechtecksflächen sind mit 2.361(4) bzw. 2.373(4) Å etwas weiter entfernt. Die Atome Co(5) und Co(6) sind 2.518(4) bzw. 2.571(4) Å vom Kohlenstoffatom im Inneren des jeweils anderen Prismas entfernt. Die Co-Co-Abstände sind mit Werten zwischen 2.3864(8) und 2.7498(8) Å recht unterschiedlich. Die beiden trigonalen Prismen sind etwas verzerrt. Die Kanten Co(5)-Co(8) und Co(6)-Co(8) sind deutlich aufgeweitet und weisen die beiden längsten Co-Co-Abstände im Cluster auf. Die Winkel in den Prismen weichen somit ebenfalls von 60 bzw. 90° ab.

Insgesamt gesehen ist die Struktur des Trianions in **10** sehr ähnlich zur bereits aus  $[N(CH_2Ph)Me_3]_3[Co_{13}(CO)_{24}C_2]$  [50] bekannten Struktur von  $[Co_{13}(CO)_{24}C_2]^{3-}$  mit nur geringfügigen Unterschieden in den Bindungslängen. Bei einer Gegenüberstellung der interatomaren Abstände in den Anionen  $[Co_{13}(CO)_{24}C_2]^{3-}$ ,  $[Co_{13}(CO)_{24}C_2]^{4-}$  und  $[Co_{13}(CO)_{24}N_2]^{3-}$  stellt man aber ebenfalls nur relativ kleine Veränderungen fest [27]. Auch in einem Cobaltboridcluster  $[Co_{13}(CO)_{24}B_2]^{3-}$  wären somit wohl nur unwesentlich veränderte Bindungslängen zu erwarten. Mit Hilfe der Röntgenstrukturbestimmung konnte deshalb keine gesicherte Aussage über die Identität der interstitiellen Hauptgruppenatome in **11** getroffen werden.



**Abb. 11** Struktur des Anions von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]$  (**10**) im Kristall (oben) und gesonderte Darstellung des  $\text{Co}_{13}\text{C}_2$ -Clusterkerns (darunter).

**Tabelle 4** Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für eines der beiden Anionen in  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]$  (**10**).

Co(1)-C(301)	2.010(4)	Co(3)-Co(4)	2.5001(8)
Co(2)-C(301)	1.983(4)	Co(3)-Co(6)	2.559(1)
Co(3)-C(301)	1.983(4)	Co(3)-Co(7)	2.5862(9)
Co(4)-C(301)	1.965(4)	Co(4)-Co(5)	2.584(1)
Co(5)-C(302)	1.931(4)	Co(4)-Co(6)	2.6403(9)
Co(5)-C(301)	2.518(4)	Co(5)-Co(6)	2.5910(8)
Co(6)-C(301)	1.938(4)	Co(5)-Co(8)	2.7048(8)
Co(6)-C(302)	2.571(4)	Co(5)-Co(9)	2.4096(8)
Co(7)-C(301)	2.361(4)	Co(5)-Co(12)	2.573(1)
Co(8)-C(301)	1.932(4)	Co(5)-Co(13)	2.6432(9)
Co(8)-C(302)	1.941(4)	Co(6)-Co(7)	2.4141(8)
Co(9)-C(302)	2.373(4)	Co(6)-Co(8)	2.7498(8)
Co(10)-C(302)	1.974(4)	Co(6)-Co(11)	2.6578(9)
Co(11)-C(302)	2.009(4)	Co(6)-Co(13)	2.580(1)
Co(12)-C(302)	1.954(4)	Co(7)-Co(8)	2.3917(8)
Co(13)-C(302)	1.963(4)	Co(7)-Co(11)	2.621(1)
		Co(8)-Co(9)	2.3864(8)
Co(1)-Co(2)	2.5413(8)	Co(8)-Co(10)	2.590(1)
Co(1)-Co(4)	2.5024(8)	Co(8)-Co(11)	2.5567(9)
Co(1)-Co(5)	2.6604(9)	Co(9)-Co(10)	2.6154(9)
Co(1)-Co(8)	2.5746(9)	Co(9)-Co(12)	2.600(1)
Co(1)-Co(9)	2.668(1)	Co(10)-Co(11)	2.5339(9)
Co(2)-Co(3)	2.4730(8)	Co(10)-Co(12)	2.4738(8)
Co(2)-Co(7)	2.4730(8)	Co(11)-Co(13)	2.5043(8)
Co(2)-Co(8)	2.587(1)	Co(12)-Co(13)	2.4738(8)
Co(1)-C(301)-Co(2)	79.1(1)	Co(2)-C(301)-Co(8)	82.7(1)
Co(1)-C(301)-Co(3)	128.4(2)	Co(3)-C(301)-Co(4)	78.6(2)
Co(1)-C(301)-Co(4)	78.0(1)	Co(3)-C(301)-Co(6)	81.5(1)
Co(1)-C(301)-Co(6)	140.6(2)	Co(3)-C(301)-Co(8)	138.5(2)
Co(1)-C(301)-Co(8)	81.5(2)	Co(4)-C(301)-Co(6)	85.2(2)
Co(2)-C(301)-Co(3)	77.2(2)	Co(4)-C(301)-Co(8)	141.6(2)
Co(2)-C(301)-Co(4)	124.0(2)	Co(6)-C(301)-Co(8)	90.5(2)
Co(2)-C(301)-Co(6)	138.4(2)		

### 4.3 Untersuchung der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$ mit $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

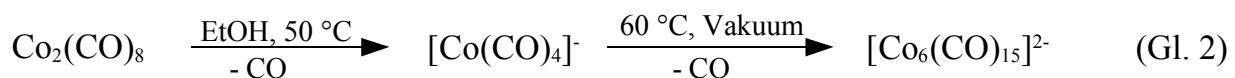
Durch Austausch von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  gegen ein anderes cobalthaltiges Edukt wäre die Bildung von anderen Cobaltclustern denkbar. Es wurde  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  gewählt, das aus  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  leicht zugänglich ist [56]. In einem ersten Versuch war allerdings keinerlei Reaktivität von  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  mit  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  zu beobachten. Daher wurde zu der Reaktionsmischung auch noch  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  gegeben und wie bei der in 4.2.1 beschriebenen Umsetzung in siedendem Toluol gerührt.

Analog zur Aufarbeitung der ursprünglichen Umsetzung von  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  lässt sich die Reaktionsmischung durch Extraktion mit THF in einen besser und einen schlechter löslichen Teil auf trennen, die einzeln chromatographiert werden. Von den Produkten konnte nur  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$  (**11**) identifiziert werden. Die Verbindung wurde mittels einer Röntgenstrukturbestimmung an Einkristallen, durch IR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert.

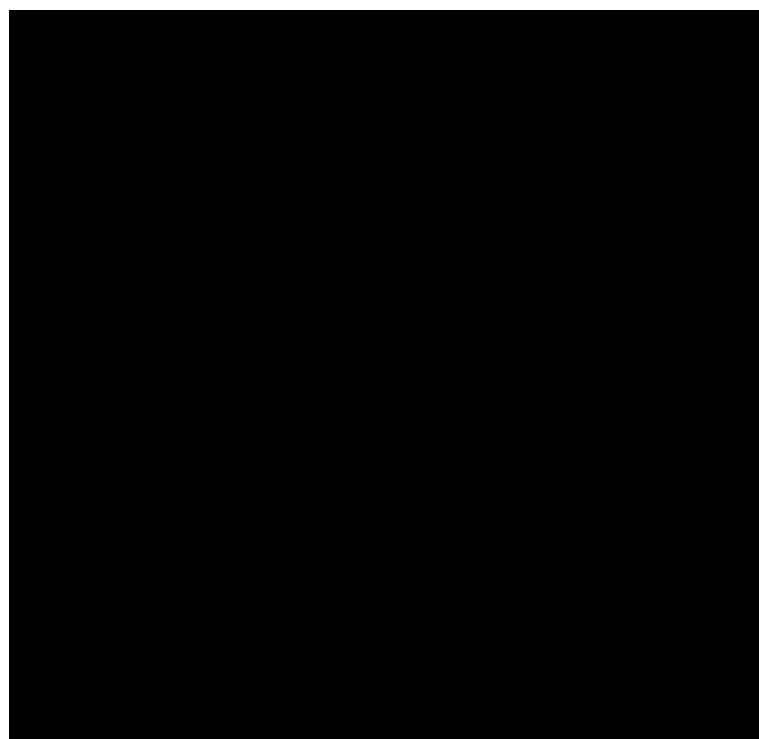
Das IR-Spektrum von **11** in THF stimmt bis auf die beiden vom  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation stammenden Banden bei ca. 2016 und 1886  $\text{cm}^{-1}$  gut mit den in der Literatur berichteten Werten von 2042 (m), 1982 (s), 1959 (sh), 1778 (s), 1737 (s), 1685 (m) für die Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$  überein [57].

Die Kationen in **11** sind identisch mit denen in **9** und **10** und werden daher nicht nochmals besprochen. Die Struktur des Anions von **11** im Kristall ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Cobaltatome sind als Oktaeder angeordnet. Bei Betrachtung des Cobaltgerüsts als „trigonales Antiprisma“ sind die Kanten des in der Abbildung unten liegenden Dreiecks jeweils durch eine CO-Gruppe überbrückt. An jedem der drei Cobaltatome sitzt außerdem eine terminale Carbonylgruppe. Beim oben liegenden Dreieck ist keine der Kanten überbrückt, dafür befindet sich über jeder der angrenzenden Flächen ein dreifach verbrückender CO-Ligand. Die drei Cobaltatome tragen jeweils zwei terminal gebundene Carbonylgruppen. Die Bindungslängen und -winkel im Anion entsprechen denen in der bereits bekannten Verbindung  $\text{Cs}_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  [58]. Auf ihre Diskussion wird daher verzichtet.

Die Verbindung **11** als solche ist zwar noch nicht bekannt, Salze mit Alkalimetall- oder Tetraalkylammoniumkationen und dem Anion  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  sind allerdings in der Literatur seit einiger Zeit beschrieben.



Ihre Darstellung erfolgt in zwei Stufen durch Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit einer Lewis-Base wie Ethanol zu  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  (Gl. 2). Durch anschließendes Rückflußkochen unter verminderter Druck wird das  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$ -Anion gebildet [57]. Beim Rückflußkochen der Mischung von  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  mit  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  ist dagegen keinerlei Umsetzung von  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$  zu  $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]^{2-}$  zu beobachten. Die Reaktion erfolgt offenbar erst in Gegenwart von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Welche Rolle, außer als CO-Akzeptor, das  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  spielt, bleibt ebenso wie der genaue Verlauf der Reaktion unklar.



**Abb. 12** Struktur des Anions von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$  (**11**) im Kristall.

**Tabelle 5** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$  (**11**).

Co(1)-Co(5)	2.5234(7)		
Co(1)-Co(3)	2.5404(7)		
Co(1)-Co(4)	2.5563(7)	Co(1)-Co(3)-Co(4)	60.1(1)
Co(1)-Co(2)	2.5686(8)	Co(1)-Co(3)-Co(6)	89.9(1)
Co(2)-Co(6)	2.4884(7)	Co(2)-Co(3)-Co(4)	90.0(1)
Co(2)-Co(5)	2.4908(8)	Co(2)-Co(3)-Co(6)	58.9(1)
Co(2)-Co(3)	2.5165(7)	Co(4)-Co(3)-Co(6)	59.8(1)
Co(3)-Co(6)	2.5451(7)	Co(1)-Co(4)-Co(3)	59.5(1)
Co(3)-Co(4)	2.5626(8)	Co(1)-Co(4)-Co(5)	59.3(1)
Co(4)-Co(6)	2.5454(8)	Co(1)-Co(4)-Co(6)	89.5(1)
Co(4)-Co(5)	2.5485(7)	Co(3)-Co(4)-Co(5)	88.4(1)
Co(5)-Co(6)	2.5094(7)	Co(3)-Co(4)-Co(6)	59.8(1)
		Co(5)-Co(4)-Co(6)	59.0(1)
Co(2)-Co(1)-Co(3)	59.0(1)	Co(1)-Co(5)-Co(2)	61.6(1)
Co(2)-Co(1)-Co(4)	89.0(1)	Co(1)-Co(5)-Co(4)	60.5(1)
Co(2)-Co(1)-Co(5)	58.6(1)	Co(1)-Co(5)-Co(6)	91.1(1)
Co(3)-Co(1)-Co(5)	89.4(1)	Co(2)-Co(5)-Co(4)	90.9(1)
Co(3)-Co(1)-Co(4)	60.4(1)	Co(2)-Co(5)-Co(6)	59.7(1)
Co(4)-Co(1)-Co(5)	60.2(1)	Co(4)-Co(5)-Co(6)	60.4(1)
Co(1)-Co(2)-Co(3)	59.9(1)	Co(2)-Co(6)-Co(3)	60.0(1)
Co(1)-Co(2)-Co(5)	59.8(1)	Co(2)-Co(6)-Co(4)	91.0(1)
Co(1)-Co(2)-Co(6)	90.5(1)	Co(2)-Co(6)-Co(5)	59.8(1)
Co(3)-Co(2)-Co(5)	90.7(1)	Co(3)-Co(6)-Co(4)	60.5(1)
Co(3)-Co(2)-Co(6)	61.1(1)	Co(3)-Co(6)-Co(5)	89.6(1)
Co(5)-Co(2)-Co(6)	60.5(1)	Co(4)-Co(6)-Co(5)	60.6(1)

#### 4.4 Versuche zur Derivatisierung der Reaktionsprodukte

Die Produkte der Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  waren nicht auf Anhieb zu identifizieren. Sowohl ihre Kristallisation als auch die spektroskopische und analytische Charakterisierung bereiteten große Schwierigkeiten. Daher sollte versucht werden, durch die Reaktion mit Phosphanen unter CO-Abspaltung und/oder Anlagerung von Phosphanliganden an das Clustergerüst eventuell besser charakterisierbare Produkte zu erhalten.

**Reaktion von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ :** Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (**9**) mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  in THF bei Raumtemperatur ist eine langsame Reaktion unter Gasentwicklung zu beobachten, die nach etwa zwei Stunden abgeschlossen ist. Die Chromatographie der Reaktionsmischung liefert drei Zonen. Da sie sich aber bei der Umkristallisation zersetzen, konnte keine von ihnen charakterisiert werden.

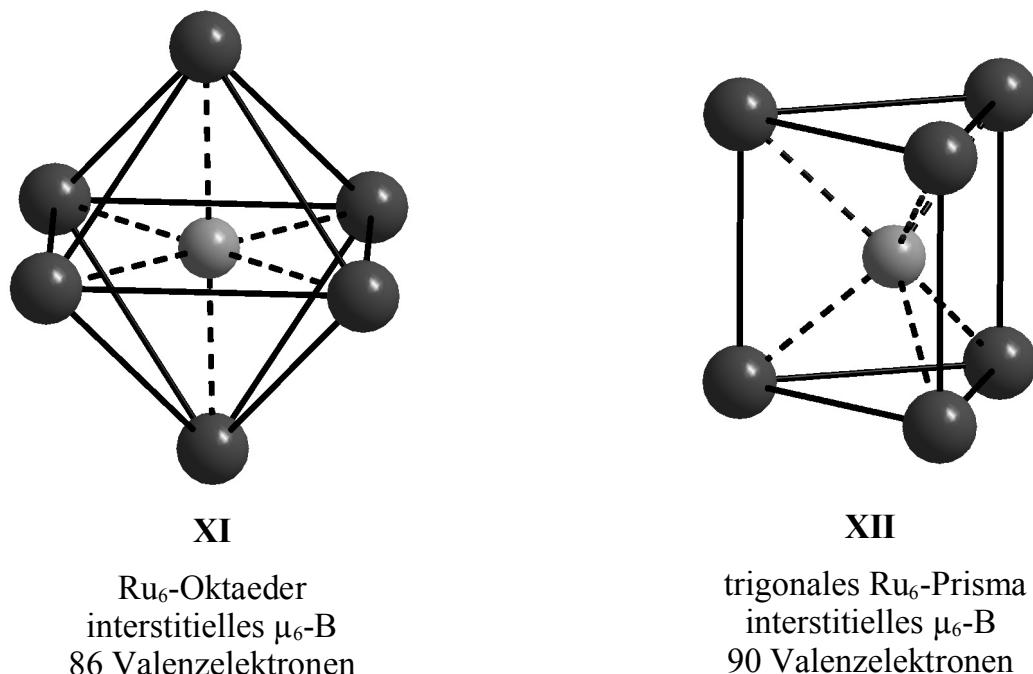
**Reaktion von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]$  mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$ :** Die Umsetzung von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]$  (**10**) mit  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur verläuft rascher als im Fall von **9**. Auch hier wird Gasentwicklung beobachtet, die aber schon nach wenigen Minuten beendet ist. Die chromatographische Aufarbeitung ergibt ebenfalls drei Zonen. Aufgrund von Zersetzung bei der Umkristallisation konnten auch sie nicht charakterisiert werden.

## 5 Versuche zur Darstellung und Charakterisierung von Rutheniumclustern mit interstitiellem Bor

### 5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Bei der im vorhergehenden Kapitel behandelten Reaktion von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  blieb die genaue Zusammensetzung der Produkte, vor allem die Identifizierung der eingeschlossenen Hauptgruppenelemente, längere Zeit unklar. Schwierigkeiten bereitete neben der chromatographischen Auf trennung der sehr dunklen Produktgemische vor allem die Kristallisation der einzelnen Fraktionen. Bei Verwendung eines anderen Übergangsmetalls ist die Bildung von vergleichbar aufgebauten, aber besser charakterisierbaren Produkten denkbar.

Im Gegensatz zu den beschriebenen Cobaltverbindungen sind Rutheniumcluster mit interstitiellem Bor in größerer Zahl bekannt und eingehend untersucht [28, 59, 60]. In diesen Verbindungen ist das Boratom meist von sechs Rutheniumatom umgeben. Die beiden dafür möglichen Anordnungen sind in Abbildung 13 gezeigt.



**Abb. 13** Schematische Darstellung der möglichen Strukturen für  $\text{Ru}_6\text{B}$ -Clusterkerne: Oktaeder **XI** (links) und trigonales Prisma **XII** (rechts).

Am häufigsten sind Komplexe des Strukturtyps **XI** anzutreffen. Nach den Wade-Mingos-Regeln ist diese Anordnung mit 86 Valenzelektronen ein *closo*-Cluster. Das trigonale Prisma **XII** hingegen wird in Clustern mit 90 Valenzelektronen beobachtet [59]. Es ist offenbar weniger stabil und kann sich in das Oktaeder umwandeln [61].

Parallel zur Untersuchung der Cobaltcluster wurde daher unter analogen Bedingungen  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  umgesetzt. Die gebildeten Produkte sollten sich mit den bekannten Clustern gut vergleichen lassen. Sollten bei der Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  tatsächlich Rutheniumboridcluster gebildet werden, könnte dies auch als Hinweis auf den Einbau von Bor in Cobaltcluster dienen.

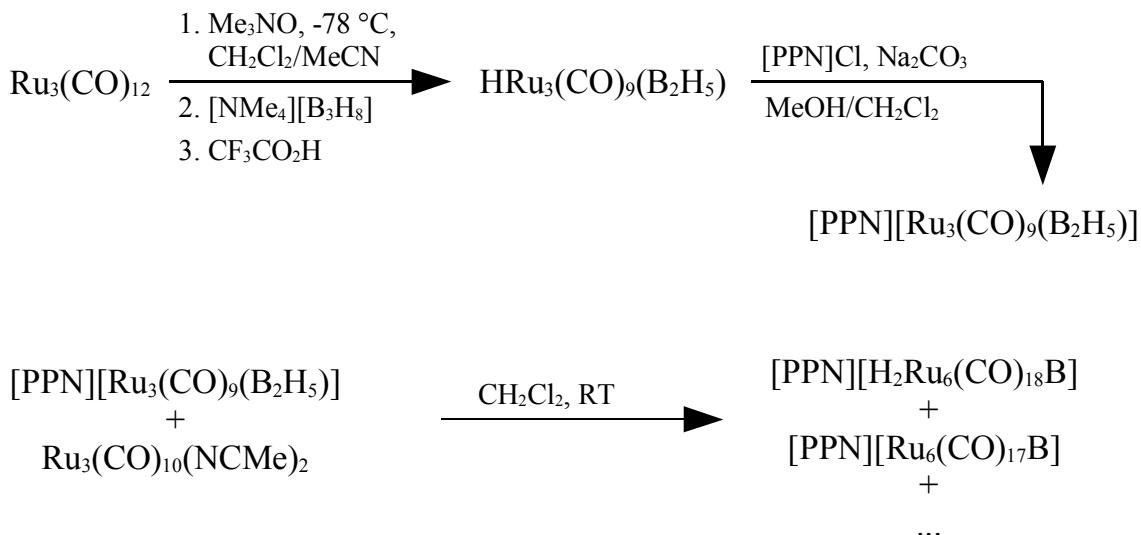
Eines der ersten Beispiele für einen Rutheniumboridcluster ist  $\text{HRu}_6(\text{CO})_{17}\text{B}$ , dessen Darstellung aus einer einfachen Borquelle in Gleichung 3 gezeigt ist. Er enthält Bor, das oktaedrisch von Ruthenium umgeben ist [62].



In der Regel erfolgt die Darstellung der Boridcluster aber nicht in einem Reaktionsschritt, sondern durch einen stufenweisen Aufbau. Er kann über Metallaborane als Zwischenschritte geschehen, die einen Teil des endgültigen Metallgerüsts, Bor aber in lediglich semi-interstitiellen Positionen enthalten. Die darin vorliegenden B-H-Einheiten lassen sich dem Isolobalprinzip zufolge formal durch  $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Einheiten ersetzen. Dadurch wird ein geschlossenes Metallgerüst aufgebaut, das als Umgebung für ein interstitielles Boratom dienen kann.

Ein Beispiel für den Aufbau eines Rutheniumboridclusters in mehreren Schritten ist in Schema 6 wiedergegeben. Zunächst wird  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{B}_2\text{H}_5)$  aus  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $[\text{NMe}_4][\text{B}_3\text{H}_8]$  synthetisiert [63], aus dem sich  $[\text{PPN}][\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{B}_2\text{H}_5)]$  ( $\text{PPN} = [\text{Ph}_3\text{P}]_2\text{N}^+$ ) als Edukt für die Synthese größerer Cluster herstellen lässt. Bei dessen Umsetzung mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2$  bildet sich aus den beiden  $\text{Ru}_3$ -haltigen Komplexen zum einen der Boridcluster  $[\text{PPN}][\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}\text{B}]$ , in dem das Boratom im Inneren eines tri-

gonalen Prismas aus Rutheniumatomen liegt, zum anderen entsteht  $[\text{PPN}][\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{B}]$ , dessen interstitielles Boratom oktaedrisch von Rutheniumatomen umgeben ist [61].



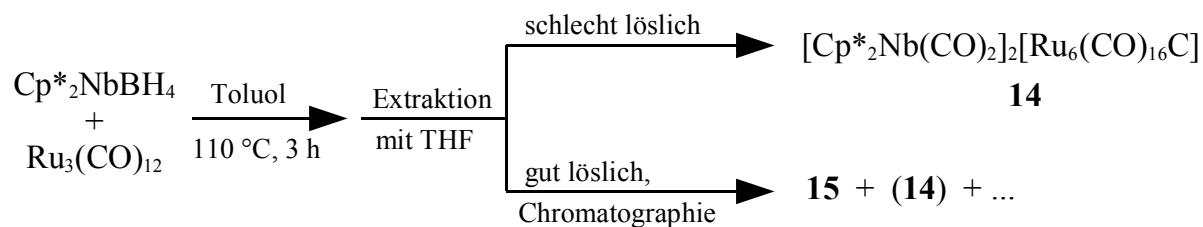
**Schema 6** Darstellung von  $\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\text{B}_2\text{H}_5)$  [63] und weitere Umsetzung zu Rutheniumboridclustern [61].

Zahlreiche Rutheniumcluster mit interstitiellem Bor, aber auch mit anderen Hauptgruppenelementen sind strukturell und spektroskopisch charakterisiert, wobei vor allem die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie ein wertvolles Hilfsmittel sein könnte. Des Weiteren sind etliche Derivatisierungsreaktionen eingehend untersucht. Im Zweifelsfalle dürften sich auch diese gut zum Vergleich mit den aus der Umsetzung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  hervorgegangenen Produkten eignen.

## 5.2 Umsetzung von $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$ mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$

### 5.2.1 Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Bei der Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in siedendem Toluol wird ein rotbraunes Produktgemisch gebildet, dessen Bestandteile größtenteils in Toluol schlecht löslich sind. In der Reaktionslösung ist, folgt man den spektroskopischen Hinweisen (siehe unten), vermutlich  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  (**13**) enthalten. Die Verbindung ist jedoch stark verunreinigt und konnte nicht ausreichend charakterisiert werden.

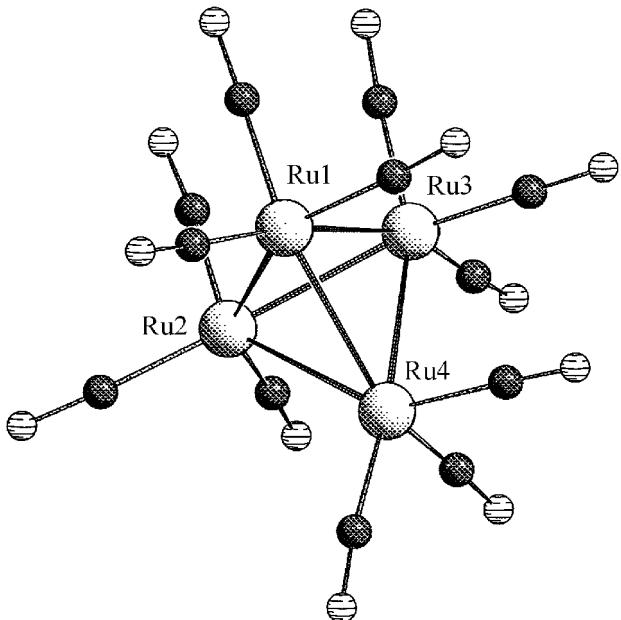


**Schema 7** Darstellung und Trennung von **14** und **15**.

Die in Schema 7 dargestellte Aufarbeitung erfolgt ähnlich wie bei den Cobaltclustern. Der in Toluol schlecht lösliche Rückstand wird dazu durch Extraktion mit THF aufgetrennt, wobei mäßig lösliches  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  (**14**) zurückbleibt. Die chromatographische Trennung der gelösten Anteile ergibt neben einer Zone **15** zwei weitere Produkte, die bisher nicht charakterisiert werden konnten. Reste von nicht abgetrenntem **14** verteilen sich bei der Chromatographie auf fast den gesamten Auslauf, weshalb **15** noch Spuren von **14** als Verunreinigung enthält, die bei der Umkristallisation zuerst auskristallisieren. Von **15** selbst konnten keine für eine Röntgenstrukturbestimmung geeigneten Kristalle erhalten werden. Die chromatographisch gereinigten Fraktionen von **14** und **15** enthalten den spektroskopischen Daten zufolge (vgl. unten) häufig noch Verunreinigungen an **13**.

Ein einziges Mal wurde bei einem Kristallisationsversuch **13** erhalten. Die Qualität der Kristalle war für eine Strukturbestimmung ausreichend, deren Ergebnis in Abbildung 14

dargestellt ist. Die Kristallisation konnte aber nicht reproduziert und **13** nicht weiter charakterisiert werden. Das gleiche  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$ -Anion ist in  $[\text{PPN}][\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  [64] schon seit längerer Zeit bekannt und im Sinne der Themenstellung nicht von Interesse.



**Abb. 14** Struktur des Anions von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  (**13**) im Kristall. Die Wasserstoffatome über den Kanten des Dreiecks Ru(1)-Ru(2)-Ru(4) lassen sich kristallographisch nicht lokalisieren. Ihre Anwesenheit äußert sich aber in einer Verlängerung der überbrückten Ru-Ru-Bindungen: Ru(1)-Ru(2) 2.9535(9) Å, Ru(1)-Ru(4) 2.945(1) Å, Ru(2)-Ru(4) 2.926(1) Å. Die drei anderen Bindungen sind etwas kürzer: Ru(1)-Ru(3) 2.7909(9) Å, Ru(2)-Ru(3) 2.785(1) Å, Ru(3)-Ru(4) 2.790(1) Å.

Von den relevanten Produkten dieser Reaktion wurde nur **14** in Form brauchbarer Einkristalle erhalten. Da der Wechsel vom  $\text{Cp}^*$ - zum  $\text{Cp}^\times$ -Liganden ( $\text{Cp}^\times = \eta^5\text{-C}_5\text{EtMe}_4$ ) häufig zu Verbindungen führt, die besser kristallisieren, wurde die Umsetzung auch mit  $\text{Cp}^\times_2\text{NbBH}_4$  anstatt  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  versucht. Überraschenderweise wurden in diesem Fall ölige Produkte gebildet, deren Kristallisation nicht möglich war. Nur die zu **13** analoge Verbindung  $[\text{Cp}^\times_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  konnte kristallin erhalten und einer Röntgen-

strukturbestimmung unterzogen werden. Auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird daher nicht weiter eingegangen.

Die Röntgenstrukturbestimmung von **14** (siehe unten) ermöglicht wie bei den in Kapitel 4 beschriebenen Cobaltclustern keine sichere Zuordnung, ob Kohlenstoff oder möglicherweise doch Bor vorhanden ist. Auch am Clusterkern gebundene Wasserstoffatome sind nur schwer zu finden. Es wäre daher auch das Vorliegen eines  $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{16}\text{B}]^{2-}$ -Dianions denkbar, das ebenso wie  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]^{2-}$  die für ein Oktaeder günstigen 86 Valenzelektronen besitzen würde.

Die ESI-Massenspektren von **14** enthalten die Molekülpeaks des  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kations bei  $m/z$  419.0 und des doppelt geladenen  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]^{2-}$ -Anions bei  $m/z$  533.8. Das Massenspektrum des  $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{16}\text{B}]^{2-}$ -Anions würde sich aber nur unwesentlich unterscheiden. Das Ergebnis einer Elementaranalyse von **14** stimmt sehr gut mit der Erwartung für  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  überein. Auf den denkbaren Boridcluster passen die gefundenen Werte weniger gut, zur endgültigen Klärung reicht dieser Befund aber nicht aus.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **14** weist nur ein Singulett bei 1.95 ppm auf, das von den Methylgruppen der  $\text{Cp}^*$ -Liganden des Kations stammt. Ein  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum wurde ebenfalls aufgenommen. Darin ist aber kein Signal zu beobachten. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen und der  $\text{Cp}^*$ -Ringe, jedoch nicht das interstitielle Kohlenstoffatom erkennbar. Das IR-Spektrum in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  enthält die gleichen Absorptionsbanden wie das einer Lösung von  $[\text{PPN}]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [65]. Zusätzlich beobachtet man eine vom  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation stammende  $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsfrequenz bei  $2021 \text{ cm}^{-1}$ . Die zweite, bei ca.  $1890 \text{ cm}^{-1}$  zu erwartende Bande ist überlagert durch die intensiven und sehr breiten Absorptionen des Clusters. Insgesamt zeigen die analytischen und spektroskopischen Ergebnisse, daß **14** keinen Rutheniumboridcluster enthält, sondern die Zusammensetzung  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  besitzt. Es handelt sich somit zwar um eine neue Verbindung, die aber aus bereits bekannten Kationen und Anionen zusammengesetzt ist.

Die ESI-Massenspektren von **15** enthalten im positiven ESI-MS einen Peak bei  $m/z$  419.0, der auf das Vorhandensein des  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kations hinweist. Im nega-

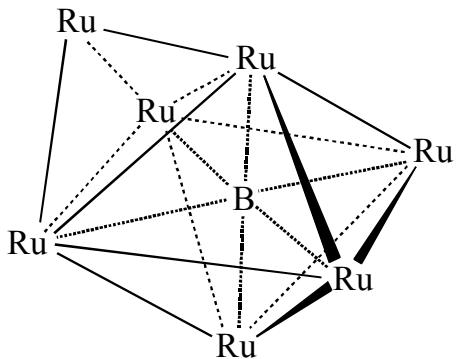
tiven ESI-MS findet man neben einigen nicht sinnvoll zu interpretierenden Peaks einen bei  $m/z$  1094.5, der mit dem simulierten Muster für  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{B}]^-$  übereinstimmt. Das intensivste Signal liegt aber bei  $m/z$  744.6. Dabei handelt es sich vermutlich um  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$  das aus einer Verunreinigung mit **13** stammt. Das IR-Spektrum von **15** ist komplizierter aufgebaut als z.B. für  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{B}]^-$  zu erwarten wäre. Da vermutlich ein Gemisch aus mehreren Verbindungen vorliegt, lässt es sich kaum sinnvoll interpretieren.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **15** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  weist neben dem Resonanzsignal des Kations bei 1.94 ppm schwächere Signale im für Metallhydride typischen Bereich bei -17.06 und -19.05 ppm auf. Diese Werte stimmen mit den in der Literatur berichteten chemischen Verschiebungen für  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$  und  $[\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^{2-}$  überein [66]. Vermutlich enthält **15** die  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Salze dieser Anionen als Verunreinigungen, was auch mit den Massenspektren vereinbar wäre. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum werden ein Singulett bei 198.16 ppm und ein weiteres Singulett mit nur geringer Intensität bei 196.14 ppm beobachtet. Ein Vergleich zwischen den beobachteten und den in der Literatur beschriebenen chemischen Verschiebungen ist schwierig, da die Resonanzsignale in einem engen Bereich liegen und zum Teil stark vom Lösungsmittel abhängig sind. So wird für  $[\text{PPN}][\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{B}]$  in  $\text{CDCl}_3$  ein Wert von 196 ppm [62], in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  aber von 198.8 ppm angegeben [61]. Möglicherweise ist eine der Borresonanzen im Spektrum von **15**  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{B}]^-$  zuzuordnen.

Zur Erklärung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanzsignals bei 196.14 ppm ist davon auszugehen, daß noch ein weiterer Rutheniumboridcluster enthalten ist. In der Elementaranalyse findet man einen geringeren Kohlenstoffanteil als beispielsweise für  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{B}]$  zu erwarten wäre. Möglicherweise liegt also ein Cluster mit mehr Rutheniumatomen und damit einem entsprechend höheren Metallanteil vor.

Derartige Cluster sind in der Literatur mehrfach vorgeschlagen worden, ohne daß es stichhaltige Beweise gibt [60]. Zum Beispiel wird der Verbindung  $[\text{PPN}][\text{Ru}_7(\text{CO})_{20}\text{B}]$ , deren Struktur nicht bekannt ist, eine Borresonanz in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 195.7 ppm zugeschrieben [61]. Die Verbindung  $\text{HRu}_7(\text{CO})_{19}\text{B}$ , die in  $\text{CDCl}_3$  ein Singulett bei 191 ppm aufweist, ist ebenfalls nicht durch eine Röntgenstrukturbestimmung abgesichert [67].

Für sie wird ein durch ein  $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Fragment flächenüberkapptes Oktaeder vorgeschlagen. Eine schematische Darstellung dieses  $\text{Ru}_7\text{B}$ -Clusterkerns ist in Abbildung 15 wiedergegeben. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal des zugehörigen Anions  $[\text{Ru}_7(\text{CO})_{19}\text{B}]^-$  könnte ebenfalls im Bereich der für **15** beobachteten Borresonanzen liegen. Ein derartiger Cluster mit einer oder möglicherweise auch mehreren durch Ruthenium überkappten Flächen wäre somit auch als Bestandteil von **15** denkbar. Ohne die Ergebnisse einer Röntgenstrukturbestimmung bleibt aber die tatsächliche Natur von **15** ungeklärt.

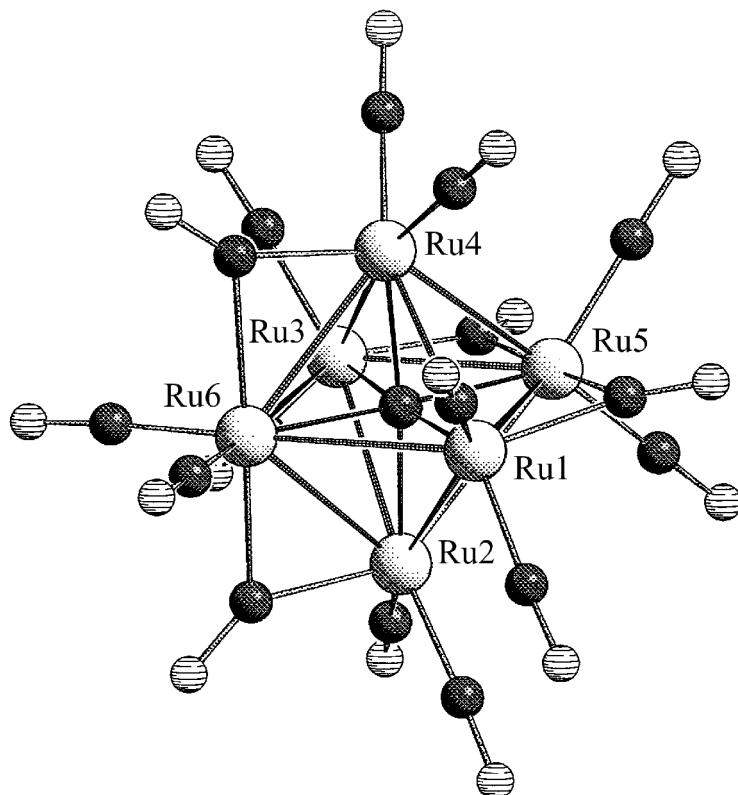


**Abb. 15** Strukturvorschlag für den  $\text{Ru}_7\text{B}$ -Clusterkern in  $\text{HRu}_7(\text{CO})_{19}\text{B}$  [67]. Eine ähnlich gebaute Verbindung ist möglicherweise in **15** vorhanden.

### 5.2.2 Struktur von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$ (14)

In Abbildung 16 ist die Struktur des  $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]^{2-}$ -Dianions im Kristall dargestellt. Die Struktur des  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kations entspricht dem bei den Cobaltclusterverbindungen in Kapitel 4.2.2 besprochenen Aufbau. Das Anion enthält im Zentrum eines Oktaeders aus Rutheniumatomen ein Hauptgruppenatom, das auf Grund der spektroskopischen Untersuchungen als das Kohlenstoffatom C(73) definiert wird. An jedes der sechs Rutheniumatome sind zwei terminale Carbonylgruppen gebunden. Die Kanten Ru(2)-Ru(6) und Ru(4)-Ru(6), sowie Ru(1)-Ru(5) und Ru(3)-Ru(5) sind durch CO-Gruppen überbrückt. Die verbrückenden Carbonylgruppen sitzen nicht genau über der Mitte der betreffenden Ru-Ru-Bindung, sondern sind jeweils ein wenig vom benachbarten Brückengradienten über der anschließenden Kante weg ausgelenkt.

Die Abstände der Rutheniumatome zum interstitiellen Kohlenstoffatom liegen zwischen 2.039(4) und 2.070(3) Å. Die Abstände der CO-überbrückten Ru-Ru-Bindungen unterscheiden sich mit Werten zwischen 2.8387(5) und 2.8579(5) Å nur wenig. Die nicht überbrückten Kanten sind zwischen 2.8873(5) und 3.0343(5) Å lang. Die meisten Winkel im Ru<sub>6</sub>C-Gerüst weichen geringfügig von den für ein Oktaeder erwarteten Werten ab. Insgesamt entspricht die Struktur bis auf unwesentliche Abweichungen der Abstände und Winkel dem bereits aus [Me<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>C] [68] bekannten Dianion.



**Abb. 16** Struktur des Anions von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  (**14**) im Kristall. Im Inneren des Ru<sub>6</sub>-Oktaeders befindet sich das nicht beschriftete Kohlenstoffatom C(73).

**Tabelle 6** Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  (14).

Ru(1)-Ru(2)	2.9175(5)	Ru(3)-Ru(6)	2.9308(5)
Ru(1)-Ru(4)	2.8873(5)	Ru(4)-Ru(5)	2.9255(5)
Ru(1)-Ru(5)	2.8513(5)	Ru(4)-Ru(6)	2.8504(5)
Ru(1)-Ru(6)	2.9971(5)	Ru(1)-C(73)	2.039(4)
Ru(2)-Ru(3)	2.9013(5)	Ru(2)-C(73)	2.059(3)
Ru(2)-Ru(5)	3.0343(5)	Ru(3)-C(73)	2.055(4)
Ru(2)-Ru(6)	2.8387(5)	Ru(4)-C(73)	2.045(3)
Ru(3)-Ru(4)	2.8969(5)	Ru(5)-C(73)	2.067(3)
Ru(3)-Ru(5)	2.8579(5)	Ru(6)-C(73)	2.070(3)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(4)	89.8(1)	Ru(1)-Ru(6)-C(73)	42.8(1)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(5)	63.5(1)	Ru(2)-Ru(6)-Ru(3)	60.4(1)
Ru(2)-Ru(1)-C(73)	44.9(1)	Ru(2)-Ru(6)-Ru(4)	92.2(1)
Ru(4)-Ru(1)-Ru(6)	57.9(1)	Ru(2)-Ru(6)-C(73)	46.4(1)
Ru(4)-Ru(1)-Ru(5)	61.3(1)	Ru(3)-Ru(6)-Ru(4)	60.1(1)
Ru(4)-Ru(1)-C(73)	45.1(1)	Ru(3)-Ru(6)-C(73)	44.5(1)
Ru(5)-Ru(1)-Ru(6)	90.0(1)	Ru(4)-Ru(6)-C(73)	45.8(1)
Ru(5)-Ru(1)-C(73)	46.4(1)	Ru(1)-C(73)-Ru(2)	90.8(1)
Ru(6)-Ru(1)-C(73)	43.6(1)	Ru(1)-C(73)-Ru(3)	175.8(2)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(5)	58.7(1)	Ru(1)-C(73)-Ru(4)	90.0(1)
Ru(1)-Ru(4)-Ru(6)	63.0(1)	Ru(1)-C(73)-Ru(6)	93.7(1)
Ru(3)-Ru(4)-Ru(6)	61.3(1)	Ru(2)-C(73)-Ru(4)	174.6(2)
Ru(1)-Ru(6)-Ru(3)	87.3(1)	Ru(2)-C(73)-Ru(6)	86.9(1)
Ru(1)-Ru(6)-Ru(4)	59.1(1)	Ru(4)-C(73)-Ru(6)	87.7(1)
		Ru(5)-C(73)-Ru(6)	177.7(2)

### 5.3 Versuche zur Derivatisierung der Reaktionsprodukte

#### 5.3.1 Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$ (14) mit $\text{PPh}_3\text{AuCl}$

Da auch bei den Rutheniumclustern lange Zeit nicht zweifelsfrei festzustellen war, ob Kohlenstoff oder Bor in interstitiellen Positionen vorliegt, sollte eine Lösung des Problems über Derivatisierungsreaktionen versucht werden. Eine Möglichkeit ist die Umsetzung mit  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$ , da  $\text{PPh}_3\text{Au}^+$  isolobal zu  $\text{H}^+$  ist. Sowohl für Rutheniumborid- als auch -carbidcluster sind in der Literatur entsprechende Reaktionen berichtet. Der Vergleich der erhaltenen Produkte mit in der Literatur beschriebenen Produkten dürfte eine verlässliche Aussage über die genannte Problematik erleichtern.

Die Umsetzung von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  (14) mit  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur ergibt eine rotorange Lösung, aus der man bei der Chromatographie  $(\text{PPh}_3\text{Au})_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}$  (16) erhält. Die Struktur von 16 wurde an Einkristallen bestimmt und die gefundene Zusammensetzung durch eine Elementaranalyse abgesichert. Das NI-ESI-Massenspektrum zeigt einen Peak bei  $m/z$  1526.7, der mit dem simulierten Muster von  $[(\text{PPh}_3\text{Au})\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]^+$  gut übereinstimmt.

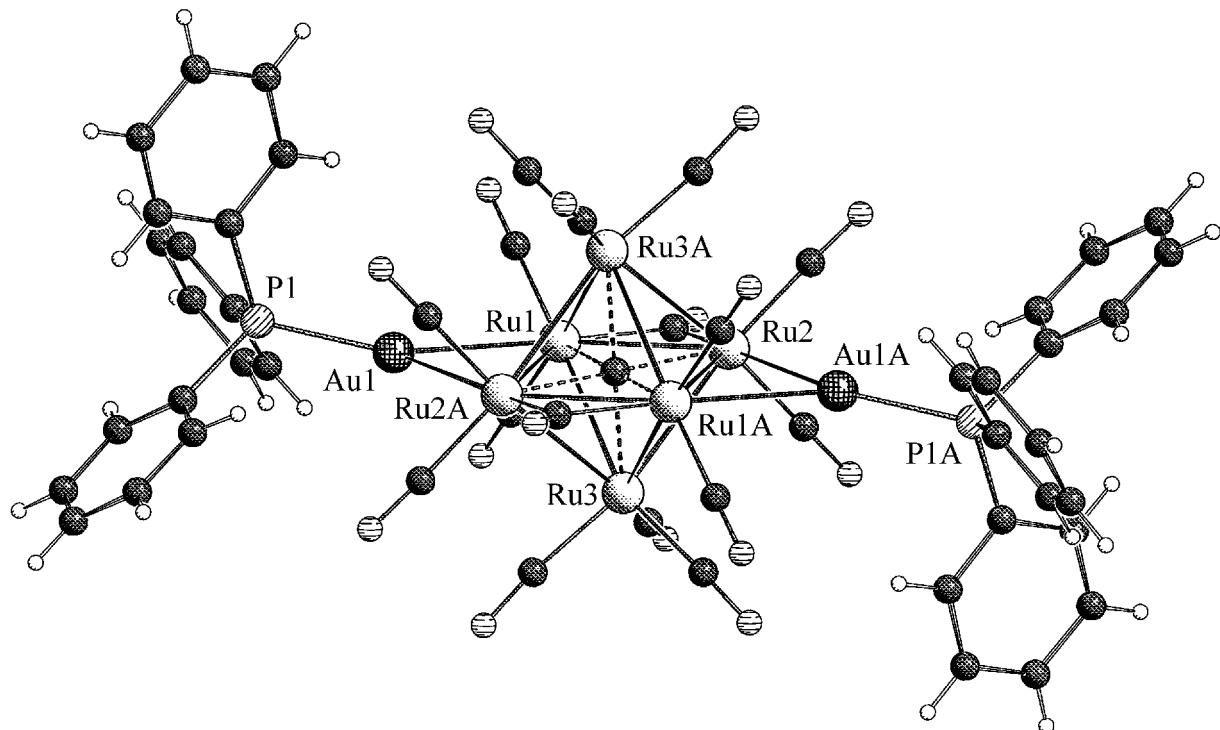
Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{PR}_3\text{Au})_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl}$ ) sind bereits bekannt. Zum Beispiel ist das IR-Spektrum von  $(\text{PEt}_3\text{Au})_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Banden bei 2066 (w), 2047 (s), 2014 (vs), 1961 (w) und 1820 (m,br)  $\text{cm}^{-1}$  praktisch identisch mit dem Spektrum von 16 [69]. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man nur ein zu den Phenylgruppen gehöriges Multiplett bei 7.50 ppm. Das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Singulett bei 67.71 ppm, für das kein vergleichbarer Literaturwert vorliegt. In einem zusätzlich aufgenommenen  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ist keine Borresonanz zu beobachten.

Die Struktur von 16 im Kristall ist in Abbildung 17 wiedergegeben. Die Elementarzelle enthält neben zwei Molekülen des Clusters noch 2.68 Moleküle  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , die fehlgeordnet und auf nur teilweise besetzten Gitterplätzen vorliegen. 16 enthält ein Hauptgruppenatom im Inversionszentrum des Moleküls, das als Kohlenstoff C(28) definiert wird. C(28) ist oktaedrisch von Rutheniumatomen umgeben. Zwei gegenüberliegende Ru-Ru-Kanten sind durch  $\text{AuPPh}_3$ -Fragmente überbrückt. Die  $\text{AuPPh}_3$ -Einheiten sind aus der Ebene, in der die beiden Kanten liegen, leicht nach oben bzw. nach unten ausgelenkt.

Die vier an das Gold gebundenen Rutheniumatome tragen jeweils zwei terminale Carbonylgruppen, die beiden anderen Atome Ru(3) und Ru(3A) jeweils drei. Über den beiden Kanten Ru(1)-Ru(2) und Ru(1A)-Ru(2A) sitzt eine verbrückende CO-Gruppe.

Die Ru-Ru-Abstände liegen zwischen 2.8273(6) und 3.0434(6) Å. Die Abstände vom Ruthenium zum interstitiellen Kohlenstoff sind zwischen 2.0275(4) und 2.0772(4) Å, die zum Gold 2.7530(5) bzw. 2.7857(5) Å lang. Die vom AuPPh<sub>3</sub>-Fragment überbrückten Kanten sind etwas verlängert, was eine leichte Verzerrung des Ru<sub>6</sub>C-Oktaeders zur Folge hat. Somit weichen die gefundenen Winkel leicht von den für ein Oktaeder zu erwartenden Werten ab.

Insgesamt entspricht die Verbindung **16** in ihrer Struktur der bereits bekannten Verbindung (PMePh<sub>2</sub>Au)<sub>2</sub>Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>C, die sich lediglich durch die Substituenten an den Phosphanliganden unterscheidet [69].



**Abb. 17** Struktur von (PPh<sub>3</sub>Au)<sub>2</sub>Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>C (**16**) im Kristall. Pro Formeleinheit **16** sind außerdem 1.34 Moleküle CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> enthalten. Der interstitielle Kohlenstoff C(28) ist nicht beschriftet.

**Tabelle 7** Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] für  $(\text{PPh}_3\text{Au})_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}$  (**16**)

Au(1)-Ru(1)	2.7530(5)
Au(1)-Ru(2A)	2.7857(5)
Au(1)-P(1)	2.288(1)
Ru(1)-Ru(2)	2.8273(6)
Ru(1)-Ru(3)	2.8753(6)
Ru(1)-Ru(2A)	3.0434(6)
Ru(1)-Ru(3A)	2.9293(6)
Ru(2)-Ru(3)	2.8571(6)
Ru(2)-Ru(3A)	2.9476(7)
Ru(1)-C(28)	2.0768(4)
Ru(2)-C(28)	2.0772(4)
Ru(3)-C(28)	2.0275(4)
Ru(1)-Au(1)-P(1)	147.0(1)
Ru(1)-Au(1)-Ru(2A)	66.7(1)
Ru(2A)-Au(1)-P(1)	145.0(1)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3)	100.5(1)
Au(1)-Ru(1)-Ru(2A)	57.2(1)
Au(1)-Ru(1)-Ru(3A)	93.8(1)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(2A)	90.0(1)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3)	60.1(1)
Ru(2)-Ru(1)-Ru(3A)	61.6(1)
Ru(2)-Ru(1)-C(28)	47.1(1)
Ru(2A)-Ru(1)-Ru(3)	59.7(1)
Ru(3)-Ru(1)-Ru(3A)	88.6(1)
Ru(3)-Ru(1)-C(28)	44.8(1)
Au(1A)-Ru(2)-Ru(1A)	56.2(1)
Au(1A)-Ru(2)-Ru(3A)	98.0(1)
Ru(1)-C(28)-Ru(2)	85.8(1)
Ru(1)-C(28)-Ru(2A)	94.2(1)
Ru(1)-C(28)-Ru(3)	88.9(1)

### 5.3.2 Umsetzungen von **15** mit $\text{PPh}_3\text{AuCl}$ , $\text{PMe}_2\text{Ph}$ und dppm

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie von **15** zeigt, daß darin Bor enthalten ist. Der Bereich, in dem die chemischen Verschiebungen beobachtet werden, paßt zu den Erkenntnissen über die bekannten Rutheniumboridcluster. Da aber keine Röntgenstrukturbestimmung von **15** möglich war, sollten Derivatisierungsversuche unternommen werden. So sind die Strukturen einiger Produkte der Umsetzungen von  $[\text{PPN}][\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{B}]$  mit  $\text{PR}_3\text{Au}$ -Reagenzien wie zum Beispiel  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  bekannt [61]. Auch die Reaktion mit Phosphanen könnte geeignet sein, durch CO-Substitution am Clustergerüst die Bildung möglicherweise besser charakterisierbarer Produkte zu erreichen. Leider werden die Untersuchungen dadurch erschwert, daß **15** als Gemisch vorliegt.

**Umsetzung von **15** mit  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$ :** Die Reaktion von **15** mit  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur ergibt ein Produktgemisch, das durch Chromatographie in zwei Zonen, die die Verbindungen **17** und **18** enthalten, aufgetrennt werden kann.

Im IR-Spektrum von **17** findet man die in Tabelle 9 angegebenen CO-Absorptionen bei 2086 (w), 2035 (vs) und 1831 (br, m)  $\text{cm}^{-1}$ , aber keine Anzeichen für das  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation. Auch das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt nur ein Multiplett bei 7.51 ppm, aber kein Signal im für  $\text{Cp}^*$ -Ringe typischen Bereich. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum enthält ein Singulett bei 195.66 ppm. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtet man neben einem Singulett bei 75.56 ppm ein weiteres bei 33.78 ppm, das auf Reste von überschüssigem  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  hindeutet. Im ESI-Massenspektrum läßt sich kein Kation und im Anionenspektrum nur ein Peak bei  $m/z$  744.7 finden, der vermutlich von einer Verunreinigung an  $[\text{H}_4\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]^-$  stammt.

Das IR-Spektrum von **18** weist neben einer dem  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation zuzuordnenden Absorption bei 2016  $\text{cm}^{-1}$  nur im für terminale CO-Gruppen typischen Bereich liegende intensive Banden bei 2070, 1997 und 1959  $\text{cm}^{-1}$  auf. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt ein Singulett der  $\text{Cp}^*$ -Ringe im Kation bei 1.94 ppm, aber keine Anzeichen für Phenylprotonen. Im  $^{31}\text{B}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett, das mit 198.17 ppm die gleiche chemische Verschiebung wie das Edukt besitzt.

Das  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation erscheint im PI-ESI-Massenspektrum als Peak bei  $m/z$  419. Das Anionenspektrum wird von einem Peak bei  $m/z$  744.7 dominiert, der vermutlich von einer Verunreinigung an  $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$  stammt. Die Herkunft eines schwächeren Peaks bei  $m/z$  1111.4 ist unklar.

**17** kann als eine durch Anlagerung von  $\text{PPh}_3\text{Au}$ -Einheiten entstandene neutrale Verbindung, die wohl auch interstitielles Bor enthält, formuliert werden. Ein zu **16** analoger borhaltiger Komplex wäre jedoch paramagnetisch. **18** dagegen besteht vermutlich aus  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kationen und Rutheniumboridclusteranionen, an die keine  $\text{PPh}_3\text{Au}$ -Fragmente gebunden sind. Im Gegensatz zum Edukt sind keine verbrückenden Carbonylgruppen enthalten, was für eine Umlagerung des Clustergerüsts spricht. Da sich die Borresonanzsignale auch für unterschiedliche Geometrien kaum verändern, ermöglichen sie darüber jedoch keine Aussage. Weitere Erkenntnisse über diese beiden Produkte liegen noch nicht vor, da Kristallisationsversuche zu keinem verwertbaren Ergebnis führten.

**Tabelle 8** IR-Absorptionen ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr) des Edukts **15** sowie der Reaktionsprodukte **17** und **18**.

	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\mu_2\text{-CO})$
<b>15</b>	2067w, 2004vs, 1972sh, 1954sh	1870w, 1820m, br
<b>17</b>	2086w, 2035vs	1831m, br
<b>18</b>	2070sh, 2016vs, 1997vs, 1959s	

**Umsetzung von 15 mit PMe<sub>2</sub>Ph:** Die Reaktion von **15** mit PMe<sub>2</sub>Ph in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> führt zu einem Produkt **19**, das auch nach der chromatographischen Reinigung nicht in festem Zustand erhalten werden konnte. Versuche zur Charakterisierung von **19** blieben daher ohne Erfolg.

**Umsetzung von 15 mit Bis(diphenylphosphanyl)methan:** Bei der Reaktion von **15** mit Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) wird in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ein Produkt **20** gebildet, das im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein wahrscheinlich vom [Cp\*<sub>2</sub>Nb(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kation stammendes Singulett bei 1.94 ppm, aber kein zum dppm-Liganden gehöriges Signal aufweist. Ein weiteres, weniger intensives Singulett bei -17.1 ppm ist vermutlich Spuren von [H<sub>3</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup> zuzuordnen, das auch im Massenspektrum detektiert werden kann. Auch **20** konnte bisher nicht weiter charakterisiert werden.

Beide Umsetzungen laufen unter Gasentwicklung ab. Bei der Überwachung des Reaktionsfortschritts an IR-Spektren der Reaktionslösung sind Intensitäts- und Lageänderungen von verschiedenen CO-Absorptionen zu beobachten. Da jedoch Gemische vorliegen, sind die Spektren kompliziert aufgebaut und lassen ohne weitere Erkenntnisse über die enthaltenen Verbindungen keine Interpretation zu.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Arbeitsbedingungen

#### 6.1.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders angegeben, unter Luft- und Feuchtigkeitsaus- schluß in Gegenwart von gereinigtem Stickstoff als Schutzgas nach der Schlenktechnik [70] durchgeführt. Die Absolutierung und Stickstoffsättigung der Lösungsmittel wurde in Umlaufapparaturen [70] nach gängigen Methoden bewerkstelligt. Sämtliche Umkris- tallisationen fanden bei -25 °C statt. Die durch Umkristallisation gereinigten Substanzen wurden ca. 6 h im Hochvakuum getrocknet.

#### 6.1.2 Säulenchromatographie

Bei der Säulenchromatographie fanden Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 - 0.200 mm) und Kieselgel 60 silanisiert (Korngröße 0.063 - 0.200 mm) der Firma VWR International als feste Phasen Anwendung. Das Adsorptionsmaterial wurde vor der Verwendung ca. 6 h wechselweise im Ölpumpenvakuum von adsorbiertem Wasser und Gasen befreit und dann mit Stickstoff beschickt. Die Säulendimensionen sind an den entsprechenden Stellen angegeben.

#### 6.1.3 Physikalisch analytische Meßmethoden

##### Infrarotspektroskopie

**Meßgerät:** BIO-RAD FTS 155

Die Intensitätsangaben der IR-Banden werden wie folgt abgekürzt:  
vw (sehr schwach), w (schwach), m (mittel), br (breit), s (stark), vs (sehr stark), sh (Schulter). Als Standard werden, wenn nicht anders angegeben, die typischen Cp\*-Banden bei 1385 cm<sup>-1</sup> verwendet, die mit m bezeichnet werden.

### **<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie**

**Meßgeräte:** Bruker Avance 300 (Meßtemperatur 24 °C) bzw.  
Bruker Avance 400 (Meßtemperatur 27 °C)  
Die Aufnahme der Spektren erfolgte in deuterierten und stickstoffgesättigten Lösungsmitteln. Als externer Standard wurde TMS verwendet.

### **Massenspektroskopie**

**Meßgeräte:** ESI-MS : ThermoQuest Finnigan TSQ 7000  
FD-MS und EI-MS: Finnigan MAT 95  
Die ESI- und FD-Spektren wurden in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln aufgenommen. Bei den Methoden FD (Field Desorption) und EI (Electron Impact) werden nur Kationen detektiert. Sie sind im folgenden als PI-FD-MS (Solvans) bzw. PI-EI-MS bezeichnet. Die ESI-Spektren (Electrospray Ionization) sind für die positiv geladenen Ionen als PI-ESI-MS (Solvans) und für die Anionen als NI-ESI-MS (Solvans) bezeichnet.

Die Berechnung der Massen erfolgte durch Addition der absoluten Atommassen der enthaltenen Elemente. Sämtliche Isotopenmassen wurden [71] entnommen. Bei komplizierten Isotopenmustern wurden zur zweifelsfreien Zuordnung die entsprechenden Massen simuliert. Die hierzu nötige Software ist im Internet unter folgender Adresse zugänglich:

<http://www.shef.ac.uk/chemistry/chemputer/isotopes.html>

Nur wenn die beiden Isotopenmuster gut übereinstimmten, konnte die Summenformel als gesichert angenommen werden. Dann wurden aus den simulierten Spektren die Schwerpunkte entnommen und zusammen mit denen aus den gemessenen Massenspektren angegeben.

### **Elementaranalysen**

Die Elementaranalysen wurden mit dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt.

### **Röntgenstrukturanalysen**

Die Kristallstrukturuntersuchungen wurden in der Betriebseinheit “Zentrale Analytik” der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg durchgeführt.

### **Elektrochemie**

Die elektrochemischen Untersuchungen wurden von Dr. H. Cattey und Prof. Dr. Y. Mugnier, Laboratoire de Synthèse et d'Electrosynthèse Organometalliques, Université de Bourgogne, Dijon, durchgeführt.

## **6.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen**

Soweit nicht anders vermerkt, wurden alle verwendeten Chemikalien in der kommerziell erhältlichen Form ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Arsenpulver (Firma Aldrich) wurde in einer Reinheit von 99.99 % bezogen und vor der Verwendung durch Sublimation von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Hochvakuum bei 220 °C gereinigt. Handhabung und Lagerung erfolgten unter Stickstoff. Tellurpulver (200 mesh) wurde von der Firma Acros Organics in 99.8 % Reinheit und Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in 99.5 % Reinheit von der Firma Alfa Aesar bezogen. Wasserfreies DMF wurde von der Firma Aldrich in 99.8 % Reinheit bezogen.

## 6 Experimenteller Teil

---

Die erforderlichen Ausgangsverbindungen wurden nach den im folgenden aufgeführten Literaturvorschriften dargestellt:

Pentamethylcyclopentadien ( $\text{Cp}^*\text{H}$ ) .....	[72]
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .....	[73]
$\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$ .....	[74]
$(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2$ .....	[75]
$\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$ .....	[76]
$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ .....	[56]

### Darstellung von $\text{K}_3\text{SbS}_3$

Zu der dunkelblauen Lösung von 2.12 g (54.22 mmol) Kalium in ca. 100 ml flüssigem  $\text{NH}_3$  werden 3.07 g (9.04 mmol)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und 0.87 g (3.39 mmol)  $\text{S}_8$  gegeben. Die entstandene ockerfarbene Suspension wird noch ca. 2 h gerührt, während der sich der Farbton leicht aufhellt. Nach Verdampfen des Ammoniaks bleiben 5.92 g (17.66 mmol, 98 %)  $\text{K}_3\text{SbS}_3$  als ockerfarbenes Pulver zurück.

### Darstellung von $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$ aus $\text{As}_2\text{Te}_3$

Abweichend von der Originalliteratur [24] wird das hergestellte  $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$  nicht *in situ* umgesetzt, sondern zunächst als Feststoff isoliert.

2.60 g (4.88 mmol)  $\text{As}_2\text{Te}_3$  und 0.39 g (9.97 mmol) Kalium werden in 50 ml trockenem DMF bei Raumtemperatur 16 h gerührt. Die entstandene braunviolette Lösung wird durch Filtration über eine Fritte vom schwarzen Bodensatz getrennt. Nach Abdestillieren des DMF im Ölpumpenvakuum wird der Rückstand im Wasserbad bei ca. 90 °C noch 6 h im Hochvakuum getrocknet. Das erhaltene schwarzviolette Produkt (2.55 g) wiegt mehr, als für 100 % Ausbeute (2.43 g) zu erwarten wäre und dürfte daher noch immer DMF enthalten. Es wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

### Darstellung von K<sub>3</sub>AsTe<sub>3</sub>

1.93 g (49.36 mmol) Kalium werden in ca. 100 ml flüssigem Ammoniak gelöst. Nach Zugabe von 6.30 g (49.37 mmol) Tellurpulver wird 1 h gerührt, wobei die anfangs dunkelblaue Lösung violett wird. Dann werden 1.23 g (16.42 mmol) Arsenpulver zugegeben. Die Reaktionsmischung wird blaugrün und ändert innerhalb von ca. 30 min allmählich die Farbe nach beige. Die Kühlung wird ausgeschaltet und der Ammoniak verdampft langsam. Dabei verfärbt sich die Suspension allmählich dunkelviolett. Das Produkt wird als violettschwarzes Pulver in einer Ausbeute von 9.13 g (15.88 mmol, 97 %) erhalten.

## 6.3 Darstellung von Rhodiumkomplexen mit Sb/S-Liganden

### 6.3.1 Umsetzung von (Cp\*<sup>+</sup>RhCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> mit K<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub>

600 mg (0.97 mmol) (Cp\*<sup>+</sup>RhCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und 550 mg (1.64 mmol) K<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> werden in 50 ml THF 18 h unter Rückfluß gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt.

**Aufarbeitungsvariante 1:** Das Reaktionsgemisch wird über eine mit Filterflocken belegte Fritte filtriert und mit THF nachgewaschen, bis das Filtrat annähernd farblos ist. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der rotbraune Rückstand mit Toluol/Aceton (20:1) über SiO<sub>2</sub> (Säule ca. 6 cm, Ø 3 cm) chromatographiert. In einem dunkelroten Ring sind 55 mg (0.05 mmol, 10 %) Cp\*<sub>4</sub>Rh<sub>4</sub>S<sub>5</sub> (**1**) enthalten. Das darauf folgende, nur schwach orange gefärbte Eluat wird verworfen. Mit reinem Aceton wird eine dunkelrote Fraktion ausgewaschen, aus der 52 mg (0.05 mmol, 7 %) Cp\*<sub>3</sub>Rh<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (**2**) als dunkelbrauner Feststoff erhalten werden.

Durch Umkristallisation von **1** aus Toluol bei -25 °C erhält man sechseckige bis rautenförmige, rotbraune Prismen. **2** kristallisiert aus THF bei -25 °C in Form dunkelbrauner Stäbchen.

**Aufarbeitungsvariante 2:** Das Lösungsmittel wird abgezogen und der dunkelrotbraune Rückstand in 50 ml Et<sub>2</sub>O aufgenommen. Die Suspension wird über eine mit Filterflocken belegte Fritte filtriert. Es wird mit insgesamt ca. 200 ml Et<sub>2</sub>O so lange nach-

## 6 Experimenteller Teil

---

gewaschen, bis das Filtrat fast farblos ist. Der auf den Filterflocken verbliebene Rückstand wird mit THF extrahiert.

Nach dem Abziehen des Diethylethers bleibt ein Feststoff zurück, der über SiO<sub>2</sub> chromatographiert wird (Säule ca. 7 cm, Ø 3 cm). Mit Toluol/Aceton (2:1) läuft eine intensiv rote Zone, die 127 mg (0.11 mmol, 24 %) **1** enthält. Die folgende, langsam laufende Zone wird mit Aceton eluiert und enthält 7 mg (0.01 mmol, 1 %) **2**.

Der THF-Extrakt wird nach Abziehen des Lösungsmittels in ca. 30 ml Ethanol aufgenommen und über eine Fritte filtriert, auf der 37 mg eines nicht charakterisierten, in Ethanol schlecht löslichen Rückstands zurückbleiben. Die Ethanollösung wird auf einer Fritte mit einer wässrigen Lösung von 200 mg NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> versetzt, wodurch sofort ein flockiger, rotbrauner Niederschlag entsteht. Durch Zugabe von ca. 100 ml Wasser und Durchmischen entsteht weiterer Niederschlag, der nach Abtrennung vom schwach orangen Filtrat mit ca. 50 ml Wasser und ca. 30 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen wird. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit THF von der Fritte gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Toluol/Aceton (20:1) über SiO<sub>2</sub> (Säule ca. 6 cm, Ø 3 cm) chromatographiert. Ein schwacher, roter Ring wird verworfen. In einer langgezogenen, intensiv rot gefärbten Zone wird **3** eluiert, das 107 mg rotbraunen Feststoff ergibt.

C<sub>40</sub>H<sub>60</sub>Rh<sub>4</sub>S<sub>5</sub> (**1**) (1112.86):

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1.81 (s, 15 H), 1.73 (s, ca. 12 H), 1.72 (s, 30 H), 1.67 (s, 15 H)

PI-EI-MS: *m/z* 1111.9 (M<sup>+</sup>) (sim. 1112)

### Elementaranalyse:

(1 · 0.5 Toluol)	berechnet:	C: 45.08 %	H: 5.57 %	S: 13.83 %
	gefunden:	C: 45.43 %	H: 5.26 %	S: 12.55 %

C<sub>30</sub>H<sub>45</sub>Rh<sub>3</sub>S<sub>5</sub>Sb<sub>2</sub> (**2**) (1118.24):

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 1.69 (s, 30 H), 1.33 (s, 15 H)

PI-FD-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  1118.2 ( $\text{M}^+$ ) (sim. 1118)

**Elementaranalyse:**

(2 · THF)	berechnet:	C: 34.31 %	H: 4.49 %	S: 13.47 %
	gefunden:	C: 34.40 %	H: 4.49 %	S: 13.25 %

$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{PRh}_3\text{S}_6\text{Sb}$  (**3**) (1141.45):

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 845 (s, [v(P-F)])

PI-ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  1029.0 ( $\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{SbS}_6^+$ ) (sim. 1029) (rel. Int. 100 %), 997.0 ( $\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{SbS}_5^+$ ) (sim. 997) (rel. Int. 75 %)

**Elementaranalyse:**

berechnet für $[\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{SbS}_5]\text{PF}_6$ :	C: 31.57 %	H: 3.97 %	S: 14.05 %
berechnet für $[\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{SbS}_6]\text{PF}_6$ :	C: 30.70 %	H: 3.87 %	S: 16.39 %
gefunden:	C: 30.56 %	H: 3.93 %	S: 15.69 %

## 6.4 Versuche zur Darstellung von Molybdänkomplexen mit As/Te-Liganden

### 6.4.1 Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$ mit $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$

Die Suspension von 740 mg (0.74 mmol)  $\text{K}_2\text{As}_2\text{Te}_6$  und 280 mg (0.75 mmol)  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$  in 50 ml THF wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach 18 h wird über eine mit Filterflocken dicht belegte Fritte filtriert. Das erhaltene orangebraune Filtrat wird abgezogen und in 8 ml Toluol aufgenommen. Durch Zugabe von 8 ml Pentan wird ein dunkelbrauner Niederschlag ausgefällt, der abfiltriert wird. Das Filtrat wird über silanisiertes  $\text{SiO}_2$  chromatographiert (Säule ca. 14 cm, Ø 3 cm). Mit Toluol werden 55 mg einer orangefarbenen Zone eluiert. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhält man 20 mg einer braunen Zone, die hauptsächlich aus  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_2\text{O}$  besteht und noch  $\text{Cp}^*\text{MoClO}_2$  sowie weitere Verunreinigungen enthält. Aus ihrer Lösung in Toluol kristallisieren rote Prismen von  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_2\text{O}$  (**4**).

Der mit Pentan gefällte Niederschlag ergibt nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum 212 mg eines dunkelbraunen, lackartigen Rückstands. Dieser wird zur Umkristallisation

in 15 ml Toluol gelöst und mit Pentan versetzt. Nochmals ausfallender Niederschlag **5** wird durch Abdekantieren abgetrennt. Aus der Lösung kristallisiert  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_3\{\text{OCHCON}(\text{CH}_3)_2\}$  (**6**) in Form von länglich rechteckigen, grünen Plättchen. Aus der Lösung von **5** in Aceton werden verwachsene violette Kristallnadeln erhalten, über die noch keine weiteren Erkenntnisse vorliegen.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{MoO}$  (**4**) (318.07):

PI-FD-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 319.2 ( $\text{M}^+$ ) (sim. 319)

<b>Elementaranalyse:</b>	berechnet:	C: 37.76 %	H: 4.75 %
	gefunden:	C: 37.75 %	H: 4.63 %

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{MoNO}_2$  (**6**) (438.63):

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1619 (s, [ $\nu$ (Amid-C=O)])

PI-FD-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 404.1 ( $\text{M}^+-\text{Cl}$ ) (sim. 404)

**Elementaranalyse:**

$6 \cdot 0.67$ Toluol	berechnet:	C: 44.84 %	H: 5.51 %	N: 2.80 %
	gefunden:	C: 44.29 %	H: 5.48 %	N: 2.67 %

### 6.4.2 Umsetzung von $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$ mit $\text{K}_3\text{AsTe}_3$

1.00 g (1.74 mmol)  $\text{K}_3\text{AsTe}_3$  und 323 mg (0.87 mmol)  $\text{Cp}^*\text{MoCl}_4$  werden in 50 ml THF 18 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird über eine dicht mit Filterflocken belegte Fritte filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und der dunkelbraune Rückstand über silanisiertes  $\text{SiO}_2$  chromatographiert (Säule ca. 8 cm, Ø 3 cm). Mit Toluol/Pentan (5:1) läuft eine rotbraune Zone, die 48 mg (0.06 mmol, 15 % bezogen auf Mo)  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Te}_2$  (**7**) enthält. Die folgende grünlich braune Zone **8** enthält 28 mg (0.04 mmol, 10 %)  $\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Te}$ . Mit Toluol und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  lassen sich noch mehrere schwach gefärbte Zonen eluieren, die geringe Mengen an nicht charakterisierbaren Substanzen enthalten. **7** kristallisiert aus THF in orangeroten, durchscheinenden Prismen.

men. **8** ergibt aus THF dunkle, rautenförmige Plättchen bzw. aus Toluol grünliche, verwachsene Nadeln.

$C_{20}H_{30}Mo_2O_2Te_2$  (**7**) (749.53):

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 900 (s, [v(Mo=O)])

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ): 1.93 (s)

PI-FD-MS ( $CH_2Cl_2$ ): 749.7 ( $M^+$ ) (sim. 750)

$C_{20}H_{30}Mo_2O_3Te$  (**8**) (637.93):

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1377 (m, [v(C-H)]), 900 (s, [v(Mo=O)])

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ): 1.87 (s)

PI-FD-MS ( $CH_2Cl_2$ ): 637.7 ( $M^+$ ) (sim. 638)

## 6.5 Darstellung und Reaktivität von Cobaltclustern

### 6.5.1 Umsetzung von $Cp^*_2NbBH_4$ mit $Co_2(CO)_8$

Die Lösung aus 230 mg (0.61 mmol)  $Cp^*_2NbBH_4$  und 250 mg (0.73 mmol)  $Co_2(CO)_8$  in 100 ml Toluol wird 3 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird die violett gefärbte Reaktionslösung abdekantiert und der schwarzbraune Rückstand dreimal mit je 20 ml Toluol gewaschen. Die nur schwach gefärbten Toluollösungen werden verworfen. Der Rückstand wird in ca. 30 ml THF aufgenommen, über eine mit Filterflocken belegte Fritte filtriert und mit THF gewaschen, bis das Filtrat nur noch schwach braun gefärbt ist. Die in THF schlecht löslichen Anteile werden mit Aceton von den Filterflocken gelöst.

Nach Abziehen des Lösungsmittels von den vereinigten THF-Lösungen wird der schwarze Rückstand in 7 ml  $CH_2Cl_2$  aufgenommen und über  $SiO_2$  chromatographiert (Säule ca. 6 cm, Ø 3 cm). Der mit  $CH_2Cl_2$  erhaltene schwach bräunliche Auslauf wird verworfen. Mit  $CH_2Cl_2$ /Aceton (50:1) wird eine braune Bande eluiert, die 47 mg

## 6 Experimenteller Teil

---

(0.03 mmol, 12 %)  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (**9**) enthält. Eine weitere, langsam laufende braune Zone, die mit Aceton ausgewaschen wird, enthält 21 mg nicht charakterisierbare Substanz. Umkristallisation von **9** aus Aceton/Et<sub>2</sub>O (3:5) ergibt dunkle, rötlich durchscheinende Stäbchen.

Der in Aceton gelöste, in THF schlecht lösliche Anteil der Reaktionsmischung wird vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene dunkle Rückstand wird in 7 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über SiO<sub>2</sub> chromatographiert (Säule ca. 6 cm, Ø 3 cm). Der mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluierte, nur schwach bräunlich gefärbte Auslauf wird verworfen. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 10:1 läuft eine braune Zone, die 97 mg (0.04 mmol, 32 %)  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]$  (**10**) enthält. Weitere mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton (2:1) beziehungsweise reinem Aceton eluierbare braune Zonen enthalten 25 bzw. 15 mg nicht charakterisierbare Substanz.

Umkristallisation von **10** aus Aceton/Et<sub>2</sub>O (3:9) gibt schwarz glänzende, würfel- bis quaderförmige Kristalle von **10** · 3.25 Aceton. Durch Erhöhen des Etheranteils kann aus der Mutterlauge noch **10** · 2 Aceton als nadelförmige Kristalle erhalten werden.

C<sub>60</sub>H<sub>60</sub>Co<sub>6</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>19</sub> (**9**) (1624.52):

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2034 (m), 2020 (s), 1971 (vs), 1963 (vs), 1890 (w), 1863 (m), 1838 (m), 1815 (vs), 1780 (w), 1764 (m), 1746 (w)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1.92 (s)

Elementaranalyse:	berechnet:	C: 44.36 %	H: 3.72 %
	gefunden:	C: 39.31 %	H: 3.79 %

C<sub>92</sub>H<sub>90</sub>Co<sub>13</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>30</sub> (**10**) (2720.53):

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2013 (m), 1976 (vs), 1886 (sh), 1809 (vs), 1785 (s)

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, cm<sup>-1</sup>): 2019 (m), 1987 (vs), 1961 (s), 1813 (m), 1785 (w)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1.93 (s)

**Elementaranalyse:**

(10 · 3.25 Aceton)	berechnet:	C: 42.01 %	H: 3.79 %
(10 · 2 Aceton)	berechnet:	C: 41.49 %	H: 3.62 %
	gefunden:	C: 40.12 %	H: 4.02 %

**6.5.2 Darstellung von  $[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$  aus  $\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{NbBH}_4$ ,  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  und  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$** 

Die Suspension aus 160 mg (0.42 mmol)  $\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{NbBH}_4$ , 400 mg (2.06 mmol)  $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$  und 175 mg (0.51 mmol)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in ca. 100 ml Toluol wird 3 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen wird die violette Reaktionslösung abdekantiert und der Rückstand dreimal mit je ca. 20 ml Toluol gewaschen. Das zurückgebliebene dunkle Pulver wird in THF suspendiert und über eine mit Filterflocken belegte Fritte filtriert. Mit THF wird der Feststoff auf den Filterflocken so lange gewaschen, bis das anfangs intensiv braune Filtrat fast nicht mehr gefärbt ist.

Der auf den Filterflocken verbliebene braune Feststoff wird mit Aceton extrahiert. Der zurückbleibende, an Luft pyrophore Rückstand wird verworfen. Nach dem Abziehen des Acetons wird der erhaltene braune Feststoff in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$  (2:1) gelöst und an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert (Säule ca. 8 cm, Ø 3 cm). Als erstes läuft eine schwach braune Zone, die verworfen wird, gefolgt von  $[\text{Cp}^*{}_{\text{2}}\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$  (**11**) als grünlich braune Bande. Mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$  (1:1) kann noch eine weitere grünlich braune Zone **12** eluiert werden, deren IR-Spektrum zwei sehr intensive und breite Absorptionen bei ca. 1990 bzw.  $1800 \text{ cm}^{-1}$  aufweist, über die aber ansonsten noch keine Erkenntnisse vorliegen.

Der in THF gut lösliche Teil der Reaktionsprodukte wird nach dem Abziehen des Lösungsmittels in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$  (1:1) gelöst und an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert (Säule ca. 8 cm, Ø 3 cm). Anfangs laufende schwach gefärbte Fraktionen werden verworfen. Auf eine intensive, dunkelbraune Zone, die noch nicht weiter charakterisiert ist, folgt direkt eine braune Zone, die laut IR-Spektrum **12** enthält.

**11** kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  (2:1) in Form von dunklen, glänzenden Stäbchen oder Plättchen.

$C_{59}H_{60}Co_6Nb_2O_{19}$  (**11**) (1612.51):

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2037 (w), 2017 (vs), 1973 (vs), 1963 (s), 1945 (vs), 1932 (s), 1884 (vs), 1780 (s), 1755 (m), 1739 (w), 1726 (m), 1714 (s)

IR (THF,  $cm^{-1}$ ): 2037 (w), 2016 (m), 1977 (vs), 1951 (s), 1886 (s), 1778 (w), 1735 (w, br)

**Elementaranalyse:** berechnet: C: 43.95 % H: 3.75 %  
gefunden: C: 43.92 % H: 3.72 %

### 6.5.3 Umsetzung von $[Cp^*_2Nb(CO)_2]_2[Co_6(CO)_{15}C]$ mit $PMe_2Ph$

Zu einer Lösung von 260 mg (0.16 mmol)  $[Cp^*_2Nb(CO)_2]_2[Co_6(CO)_{15}C]$  (**9**) in 50 ml THF werden 220 mg (1.59 mmol,  $c = 50$  mg/ml in Toluol)  $PMe_2Ph$  gegeben. Nach anfänglicher Gasentwicklung wird bei Raumtemperatur weitergerührt. Nach 135 min wird das Lösungsmittel abgezogen, da sich das IR-Spektrum der Lösung nicht mehr ändert. Durch Chromatographie an  $SiO_2$  (Säule ca. 8 cm, Ø 3 cm) eluiert man mit  $CH_2Cl_2$  eine dunkelbraune Zone, die 51 mg Substanz enthält. Mit  $CH_2Cl_2/Aceton$  (20:1) und dann (2:1) eluiert man eine braune und eine graue Zone, die jeweils 32 mg bzw. 30 mg Substanz enthalten. Die Produkte zersetzen sich bei der Umkristallisation aus Aceton/ $Et_2O$  und konnten daher noch nicht charakterisiert werden.

### 6.5.4 Umsetzung von $[Cp^*_2Nb(CO)_2]_3[Co_{13}(CO)_{24}C_2]$ mit $PMe_2Ph$

Zu einer Lösung von 140 mg  $[Cp^*_2Nb(CO)_2]_3[Co_{13}(CO)_{24}C_2]$  (**10**) (um genügend Substanz einsetzen zu können, wird lediglich chromatographiertes Material verwendet) in 50 ml  $CH_2Cl_2$  werden unter sofortiger Gasentwicklung 70 mg (0.51 mmol,  $c = 50$  mg/ml in Toluol)  $PMe_2Ph$  gegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion ist nach 10 min beendet, was durch Aufnahme von IR-Spektren festgestellt wird. Sodann wird das Gemisch eingengt und an  $SiO_2$  chromatographiert (Säule ca. 8 cm, Ø 3 cm). Mit  $CH_2Cl_2$  wird eine braune Fraktion (62 mg Substanz), mit  $CH_2Cl_2/Aceton$  (10:1) eine braune, langgezogene Zone (22 mg Substanz) und zuletzt mit reinem Aceton noch eine

weitere braune Zone (26 mg Substanz) eluiert. Über die einzelnen Verbindungen liegen noch keine Erkenntnisse vor, da sie sich bei der Umkristallisation aus Aceton/Et<sub>2</sub>O zersetzen.

### 6.6 Darstellung und Reaktivität von Rutheniumclustern

#### 6.6.1 Umsetzung von Cp\*<sub>2</sub>NbBH<sub>4</sub> mit Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>

280 mg (0.74 mmol) Cp\*<sub>2</sub>NbBH<sub>4</sub> werden mit 390 mg (0.61 mmol) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in 100 ml Toluol 3 h unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die überstehende Lösung vom Niederschlag abdekantiert und der dunkelbraune Feststoff mit ca. 30 ml Toluol gewaschen. Die Toluollösungen enthalten ein Gemisch aus mehreren Verbindungen in nur geringer Ausbeute. Sie werden daher verworfen.

Der Rückstand im Reaktionskolben wird in THF suspendiert, über eine mit Filterflocken belegte Fritte filtriert und mit ca. 100 ml THF extrahiert, bis das Filtrat nur noch schwach gefärbt ist. Der verbliebene Rückstand wird mit Aceton von den Filterflocken gelöst und enthält [Cp\*<sub>2</sub>Nb(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>C] (**14**) (Ausbeute 73 mg, 0.04 mmol, 13 %). Die THF-Lösung wird nach dem Abziehen mit Toluol/Aceton (2:1) an SiO<sub>2</sub> chromatographiert (Säule ca. 7 cm, Ø 3 cm). Eine intensiv rote Zone enthält **15** (217 mg Ausbeute), ist aber noch mit **14** verunreinigt. Mit Toluol/Aceton (1.5:1) wird eine langgezogene, rote Zone eluiert, die 123 mg Substanz enthält. Mit reinem Aceton werden noch 37 mg einer braunen Verbindung erhalten. Von den beiden letzten Verbindungen liegen noch keine spektroskopischen Daten vor.

[Cp\*<sub>2</sub>Nb(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>C] **14** kristallisiert aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder THF/Et<sub>2</sub>O (2:1) in Form von hellroten, rechteckigen Plättchen. Aus der Lösung von **15** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisiert erst der noch enthaltene Anteil an **14** aus. **15** selbst kristallisiert dann als dunkle, rotbraune Prismen, die nicht für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet waren.

## 6 Experimenteller Teil

---

$C_{61}H_{60}Nb_2O_{20}Ru_6$  (**14**) (1905.35):

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2018 (m), 1969 (vs), 1943 (sh), 1904 (sh), 1791 (m)

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2021 (s), 1977 (vs), 1959 (sh), 1918 (w), 1781 (m)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 1.95 (s)

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 234.78 (Nb-C-O), 214.10 (Ru-C-O), 108.63 (C-CH<sub>3</sub>), 10.97 (C-CH<sub>3</sub>)

PI-ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  419.0 ( $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ ) (sim. 419)

NI-ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  533.8 ( $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2-}$ ) (sim. 534)

**Elementaranalyse:** berechnet: C: 38.45 % H: 3.17 %  
gefunden: C: 38.48 % H: 3.47 %

**15:**

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2067 (w), 2004 (vs), 1972 (sh), 1954(sh), 1870 (w), 1820 (br, m)

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2069 (w), 2035 (sh), 2015 (vs), 1960 (m), 1816 (br, m)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 1.94 (s)

$^{11}\text{B-NMR}$  (128 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 198.16 (s)

PI-ESI-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  419.0 ( $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ ) (sim. 419)

NI-ESI-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $m/z$  744.6 ( $[\text{Ru}_4\text{H}_3(\text{CO})_{12}]^-$ ) (sim. 745) (rel. Int. 100 %),  
1094.5 ( $[\text{Ru}_6\text{B}(\text{CO})_{17}]^-$ ) (sim. 1095) (rel. Int. 7 %)

**Elementaranalyse:**

( $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{Ru}_6(\text{CO})_{17}\text{B}]$ ) berechnet: C: 30.96 % H: 2.00 %  
gefunden: C: 26.84 % H: 2.68 %

### 6.6.2 Versuche zur Derivatisierung der Reaktionsprodukte

#### 6.6.2.1 Umsetzung von $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$ (14) mit $\text{PPh}_3\text{AuCl}$

Die rotorange Lösung von 90 mg (0.05 mmol)  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  (14) in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird mit 47 mg (0.10 mmol)  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  105 min bei Raumtemperatur gerührt. Ein von der Reaktionslösung aufgenommenes IR-Spektrum unterscheidet sich deutlich von dem des Edukts. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert (Säule ca. 10 cm, Ø 1.5 cm), wobei mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  eine intensiv orangerote Zone eluiert wird, die  $(\text{PPh}_3\text{Au})_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}$  (16) enthält. Nachfolgende schwach rot oder orange gefärbte Fraktionen werden wegen geringer Ausbeute verworfen. **16** kristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in Form von durchscheinenden roten Stäbchen.

$\text{C}_{53}\text{H}_{30}\text{Au}_2\text{O}_{16}\text{P}_2\text{Ru}_6$  (**16**) (1985.1):

IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2068 (w), 2049 (s), 2018(vs), 1965 (w), 1823 (br, w)

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2067 (m), 2047 (s), 2019 (vs), 1963 (m), 1826 (m)

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7.50 (m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 67.71 (s)

NI-ESI-MS ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $m/z$  1526.7 ([M -  $\text{PPh}_3\text{Au}$ ]) (sim. 1527)

#### Elementaranalyse:

( <b>16</b> · 1.34 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )	berechnet: C: 31.10 %	H: 1.57 %
	gefunden: C: 31.24 %	H: 1.56 %

#### 6.6.2.2 Umsetzung von **15** mit $\text{PPh}_3\text{AuCl}$

Zu einer Lösung von 180 mg **15** in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter anfänglicher Gasentwicklung 95 mg (0.19 mmol)  $\text{PPh}_3\text{AuCl}$  gegeben. Im IR-Spektrum ist nach 20 h Röhren bei Raumtemperatur keine Änderung gegenüber dem Rohprodukt zu beobachten, aber die Reaktionslösung ist deutlich dunkler gefärbt als zu Beginn. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand mit Toluol/Aceton (2:1) über  $\text{SiO}_2$  chromatographiert (Säule ca. 10 cm, Ø 3 cm). Es laufen eine rotbraune Zone **17** und braunoranges

**18**, das sich bei der Umkristallisation aus Aceton zersetzte. Aus der Lösung von **17** in Aceton kristallisierte nur nicht umgesetztes PPh<sub>3</sub>AuCl sowie rotbraune, polysynthetisch verwachsene Zwillinge, die nicht für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet waren.

### **18:**

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2067 (sh), 2016 (vs), 1997 (vs), 1959 (s)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1.94 (s)

<sup>11</sup>B-NMR (128 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 198.17 (s)

PI-ESI-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 419.0 ([Cp\*<sub>2</sub>Nb(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) (sim. 419)

NI-ESI-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 744.7 ([Ru<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup>) (sim. 745) (rel. Int. 100 %), 1111.4 (rel. Int. 5 %)

### **6.6.2.3 Umsetzung von 15 mit PMe<sub>2</sub>Ph**

Zu einer Lösung von 216 mg **15** in ca. 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> werden 110 mg (0.80 mmol, 2.2 ml einer Lösung von c = 50 mg/ml in Toluol) PMe<sub>2</sub>Ph gegeben. Nach anfänglicher Gasentwicklung wird noch 3 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Im IR-Spektrum ist dann keine Veränderung mehr zu beobachten und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der zähe Rückstand wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> über SiO<sub>2</sub> chromatographiert (Säule ca. 10 cm, Ø 3 cm). Eine dunkelrote Zone **19**, die nach dem Abziehen und auch nach Verreiben mit Pentan ölig bleibt, enthält 83 mg Substanz. Darauf folgende schwache Zonen werden verworfen. **19** konnte bisher nicht charakterisiert werden.

### **6.6.2.4 Umsetzung von 15 mit dppm**

150 mg **15** werden in ca. 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 100 mg (0.26 mmol) dppm (dppm = Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) versetzt. Bei der Zugabe ist Gasentwicklung zu beobachten. Das IR-Spektrum der Lösung kurz nach Reaktionsbeginn unterscheidet sich deutlich vom Zustand vor der Zugabe und verändert sich dann nicht weiter. Nach 2.5 h wird das Lö-

## 6 Experimenteller Teil

---

sungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit Ether gewaschen und mit Toluol/Aceton (4:1) über SiO<sub>2</sub> chromatographiert (Säule ca. 10 cm, Ø 3 cm). Aus einer braunroten Zone **20** werden 59 mg Substanz isoliert, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kein dppm enthalten.

**20:**

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1.94 (s, 30 H)

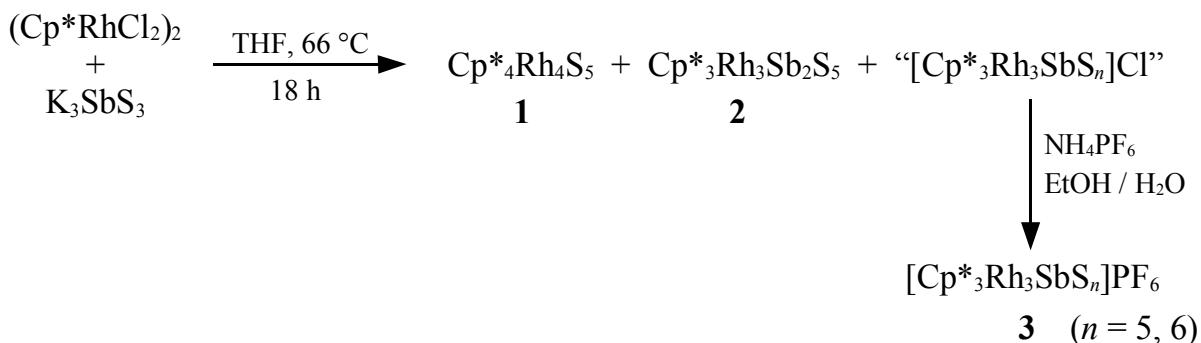
PI-ESI-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 419.0 ([Cp\*<sub>2</sub>Nb(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) (sim. 419)

NI-ESI-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* 744.8 ([Ru<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]<sup>-</sup>) (sim. 745)

## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist in zwei Themenschwerpunkte gegliedert. Zuerst wurde die Bildung von metallorganischen Rhodiumkomplexen mit gemischten Antimon/Schwefel-Liganden sowie von Molybdänkomplexen mit gemischten Arsen/Tellur-Liganden untersucht. Der zweite Teil widmet sich der Bildung von Cobalt- und Rutheniumclustern, wobei der Einbau von Bor in interstitiellen Positionen im Mittelpunkt des Interesses stand.

Die Synthesen der Rhodium- und Molybdänkomplexe erfolgten nach dem bisher wenig genutzten Prinzip der Metathesereaktion von  $K_3SbS_3$ ,  $K_3AsTe_3$  beziehungsweise  $K_2As_2Te_6$  als Ligandenlieferanten mit  $(Cp^*RhCl_2)_2$  bzw.  $Cp^*MoCl_4$  als metallorganischen Komponenten.

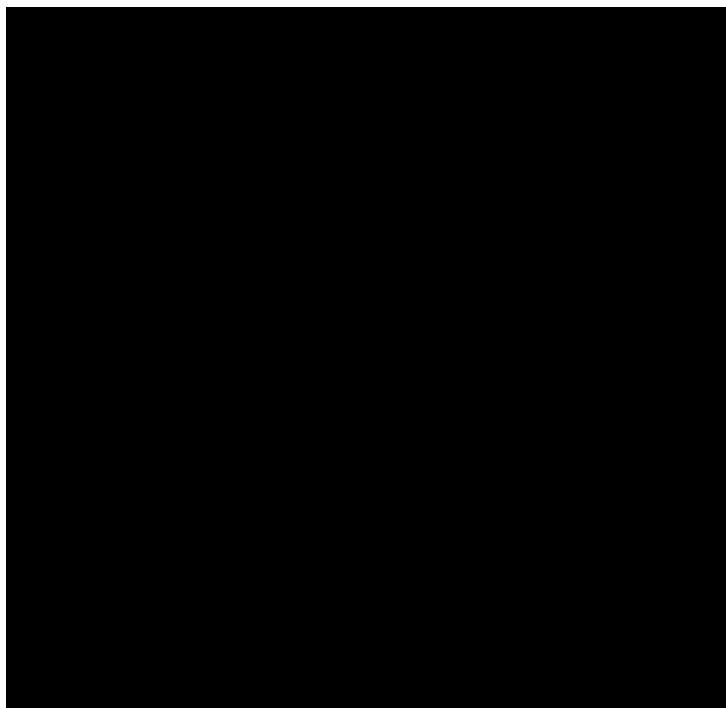


**Schema 8** Darstellung der Komplexe **1**, **2** und **3**.

Aus der Reaktion von  $(Cp^*RhCl_2)_2$  mit  $K_3SbS_3$  (Schema 8) wurden die Komplexe  $\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4(\mu_3\text{-S})_3(\mu_3,\eta^{1:2}\text{-S}_2)$  (**1**) sowie  $\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Sb}_2\text{S}_4)$  (**2**) erhalten und durch Röntgenstrukturbestimmungen abgesichert. Ein weiteres Produkt **3** konnte erst nach Umfällung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  als Gemisch der Salze  $[\text{Cp}^*_3\text{Rh}_3\text{SbS}_n]\text{PF}_6$  ( $n = 5, 6$ ) identifiziert werden.

Komplex **1** ist ein cubanartiger Rhodium-Schwefel-Cluster, bei dem in eine Rh-S-Bindung eines  $\text{Rh}_4\text{S}_4$ -Würfels ein zusätzliches Schwefelatom eingeschoben ist. Die ähnlich gebauten Rhodium-Chalkogen-Cluster  $\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4\text{Te}_4$  und  $\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4\text{Se}_4$  sind bereits strukturell charakterisiert,  $\text{Cp}^*_4\text{Rh}_4\text{S}_4$ , von dem sich **1** ableiten lässt, hingegen nicht. Somit ist **1** eine Ergänzung dieser Reihe.

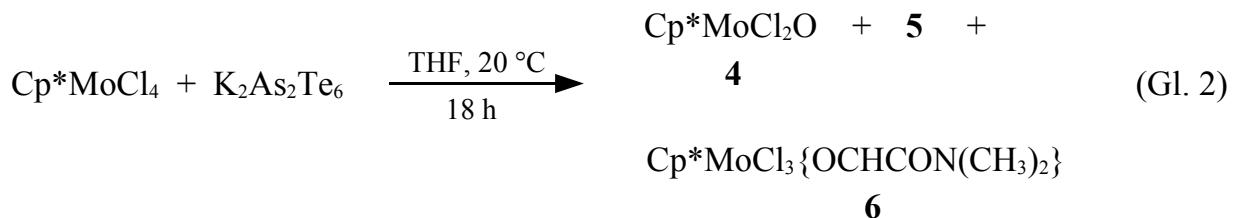
Auch die in Abbildung 18 gezeigte Struktur von **2** lässt sich von einem Würfel ableiten, der den neuartigen ( $\mu_3\text{-Sb}_2\text{S}_4$ )-Liganden enthält. Dieser weist als Besonderheit ein terminal an Antimon gebundenes Schwefelatom auf. Der Sb-S-Abstand ist mit nur 2.297(1) Å deutlich kürzer als für Sb-S-Einfachbindungen üblich. Insgesamt ist bisher nur ein Beispiel eines ähnlich kurzen Sb-S-Abstands bekannt. Die genaue Bindungssituation in **2** ist noch nicht endgültig geklärt. Auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse können aber nun theoretische Untersuchungen durchgeführt werden, die vermutlich wichtige Beiträge zum besseren Verständnis der Bindungsverhältnisse in Sb-S-Einheiten liefern.



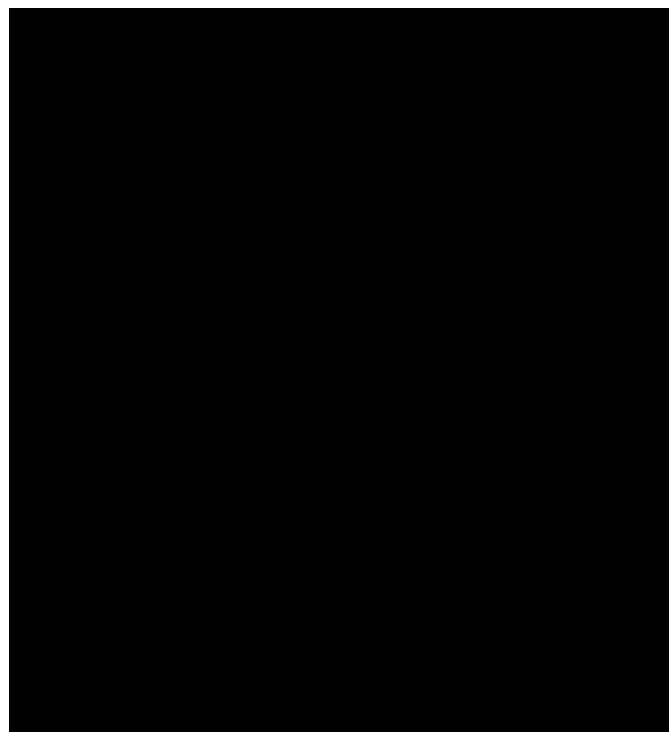
**Abb. 18** Struktur von  $\text{Cp}^*\text{Rh}_3(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-Sb}_2\text{S}_4)$  (**2**) im Kristall.

Das Produkt **3** neigte sehr stark zur Zersetzung und konnte nicht kristallisiert werden. Die durch Umfällung mit  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  erhaltenen Salze würden jedoch die Reihe der aus der Cobaltchemie bekannten Komplexe mit  $\mu^3\text{-EX}_2(\text{X}_2)$ - bzw.  $\mu^3\text{-EX}(\text{X}_2)_2$ -Liganden ( $\text{E} = \text{As}, \text{Sb}; \text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) auf das schwerere Homologe Rhodium erweitern.

Im anschließenden Kapitel werden Versuche zur Darstellung von Molybdänkomplexen mit Arsen/Tellur-Liganden beschrieben. Zuerst wurde die Reaktion von  $K_2As_2Te_6$  mit  $Cp^*MoCl_4$  untersucht (Gleichung 2).



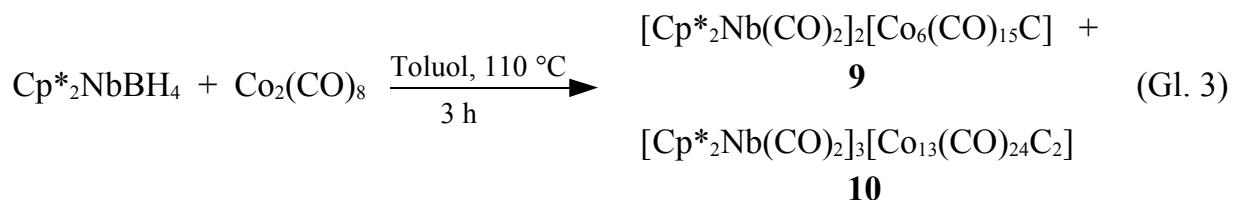
Von den Produkten konnten nur  $Cp^*MoCl_2O$  (**4**) und das Nebenprodukt  $Cp^*MoCl_3\{OCHCON(CH_3)_2\}$  (**6**, Abb. 19) identifiziert werden. Der  $OCHCON(CH_3)_2$ -Ligand in **6** stammt vermutlich aus DMF, das noch im Edukt  $K_2As_2Te_6$  enthalten war. Die Umsetzung von  $Cp^*MoCl_4$  mit  $K_3AsTe_3$  ergab als isolierbare Produkte nur  $Cp^*_2Mo_2O_2(\mu\text{-Te})_2$  (**7**) und  $Cp^*_2Mo_2O_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Te})$  (**8**), was auf die Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit der gebildeten Produkte unter den gegebenen Bedingungen zurückgeführt wird.



**Abb. 19** Struktur von  $Cp^*MoCl_3\{OCHCON(CH_3)_2\}$  (**6**) im Kristall.

Die zweite Hälfte dieser Arbeit widmet sich der Untersuchung von Cobalt- und Rutheniumclustern. Ausgangspunkt war die zufällige Beobachtung, daß sich bei der Reaktion von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  Cobaltcluster mit interstitiellen Hauptgruppenatomen bilden.

Diese interstitiellen Atome waren durch Kristallstrukturbestimmung nicht eindeutig zu identifizieren. Wegen des eingesetzten Edukts  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  wurde zunächst das Vorliegen von Cobaltboridclustern angenommen. Anhand von spektroskopischen und analytischen Ergebnissen war lange Zeit keine sichere Zuordnung möglich, erst elektrochemische Untersuchungen wiesen auf den Einbau von Kohlenstoff in das Clustergerüst.



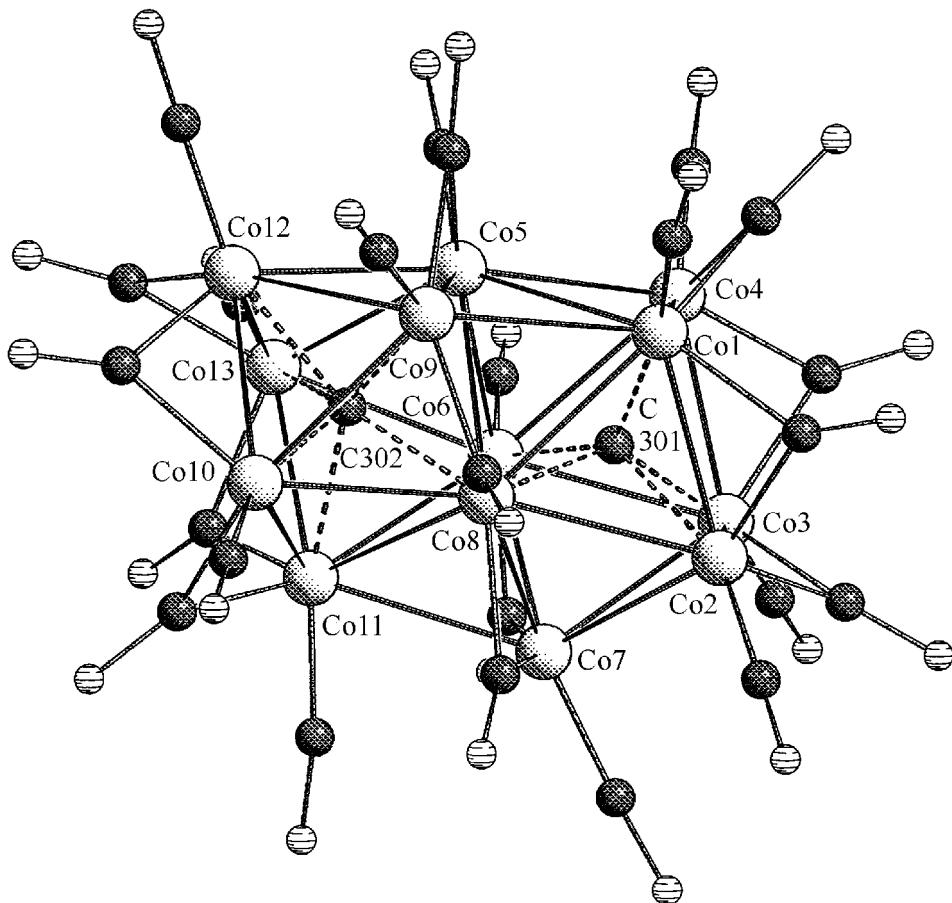
**Abb. 20** Strukturen eines der Kationen (links) und des Anions (rechts) von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (**9**) im Kristall.

Als Produkte der Umsetzung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  (Gleichung 3) wurden die Salze  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (**9**) und  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]$  (**10**) gefunden.

den. In beiden Verbindungen ist das bekannte  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]^+$ -Kation enthalten, das ein Niobocenderivat mit zwei am Niob gebundenen CO-Gruppen ist (Abb. 20).

Das Anion in **9** enthält ein trigonales Prisma aus Cobaltatomen mit einem Kohlenstoffatom im Zentrum. Jede der neun Kanten wird von einer CO-Gruppe überbrückt. Außerdem ist an jedes der Co-Atome eine terminale Carbonylgruppe gebunden.

Das Trianion  $[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]^{3-}$  in **10** (Abbildung 21) enthält zwei  $\text{Co}_6\text{C}$ -Prismen, die über eine gemeinsame Ecke  $\text{Co}(8)$  verknüpft sind. Zwei zusätzliche Cobaltatome  $\text{Co}(7)$  und  $\text{Co}(9)$  überkappen jeweils eine Seitenfläche eines der beiden trigonalen Prismen. Außerdem ist an jedes Co-Atom eine terminale Carbonylgruppe gebunden. Des weiteren sind zwölf verbrückende CO-Gruppen vorhanden.

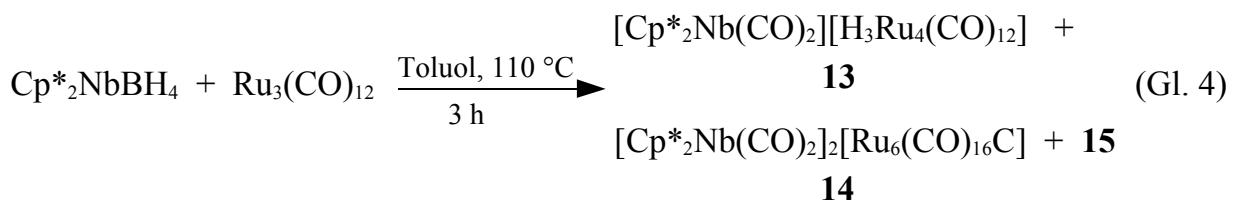


**Abb. 21** Struktur des Anions von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2]$  (**10**) im Kristall.

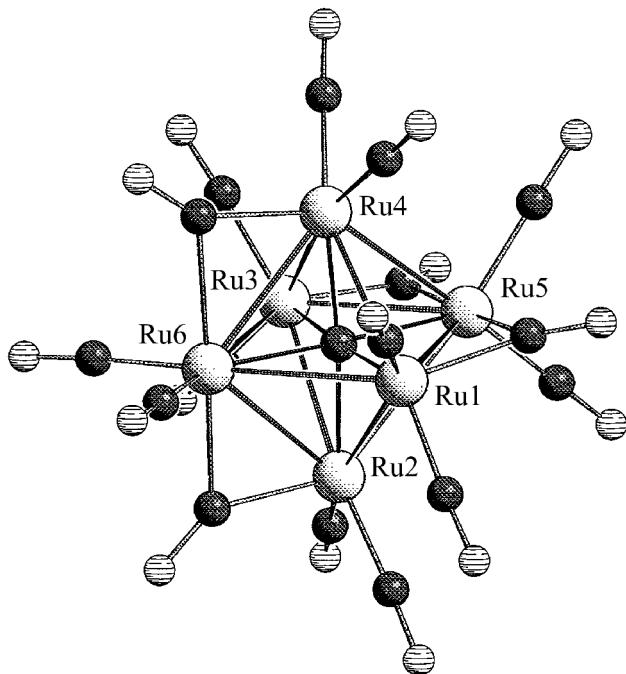
Die Charakterisierung der Produkte **9** und **10** war schwierig, und es war lange Zeit keine Aussage darüber möglich, ob Kohlenstoff oder Bor in den interstitiellen Positionen vor-

liegt. Erst elektrochemische Untersuchungen an **10** und Vergleich der Ergebnisse mit einer bereits bekannten Verbindung erlaubten die eindeutige Identifizierung als Carbidcluster. Sowohl **9** als auch **10** sind zwar neue Verbindungen, ihre Anionen sind aber bereits bekannt.

Parallel zur Untersuchung der Cobaltcluster wurde unter analogen Bedingungen  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  umgesetzt (Gleichung 4).



Neben  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2][\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$  (**13**), das nur verunreinigt und als Nebenprodukt beobachtet wurde, wurden  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  (**14**) und eine weitere Produktfraktion **15** erhalten.



**Abb. 22** Struktur des Anions von  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  (**14**) im Kristall. Im Inneren des  $\text{Ru}_6$ -Oktaeders befindet sich das interstitielle Kohlenstoffatom.

Das in Abbildung 22 dargestellte Anion von **14** ist ebenfalls bereits aus Verbindungen mit anderen Kationen bekannt. Es enthält ein Ru<sub>6</sub>-Oktaeder, in dessen Zentrum sich ein interstitielles Kohlenstoffatom befindet. An jedes Rutheniumatom sind zwei terminale CO-Gruppen gebunden. Außerdem sind vier Kanten durch Carbonylgruppen verbrückt.

Wie bei den Cobaltclustern ist auch in **14** kein Bor, sondern ein interstitielles Kohlenstoffatom enthalten. Für das Produktgemisch **15** belegen die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie, daß Bor in interstitiellen Positionen vorliegt. Es konnten allerdings keine für eine Röntgenstrukturbestimmung geeigneten Einkristalle erhalten werden, so daß die genaue Zusammensetzung nicht endgültig geklärt werden kann. Die Massenspektren sprechen für das Vorliegen von [Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>17</sub>B]<sup>-</sup>-Anionen. Vermutlich ist liegt noch ein weiterer Rutheniumboridcluster mit einem höheren Metallgehalt enthalten, über dessen Identität aber nur spekuliert werden kann.

Um weitere Auskünfte über die Zusammensetzung von **14** und **15** zu erhalten, wurden Derivatisierungsreaktionen durchgeführt, die zur Bildung eventuell besser kristallisierbarer Produkte führen sollten.



So wurde **14** nach Gleichung 5 mit PPh<sub>3</sub>AuCl umgesetzt. Die Struktur des gebildeten (PPh<sub>3</sub>Au)<sub>2</sub>Ru<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>C (**16**) enthält wie **14** ein Ru<sub>6</sub>C-Oktaeder. Zwei gegenüberliegende Kanten sind jeweils durch ein PPh<sub>3</sub>Au-Fragment überbrückt. Über den zwei dazwischenliegenden Kanten sitzt jeweils eine verbrückende CO-Gruppe. Die vier an Gold gebundenen Rutheniumatome tragen jeweils zwei, die beiden anderen jeweils drei terminale Carbonylgruppen. Die Struktur von **16** selbst ist noch nicht beschrieben, analoge Verbindungen mit unterschiedlicher Substitution am Phosphor sind dagegen bereits bekannt. Diese Umsetzung zeigt ebenfalls, daß in **14** ein Cluster mit Ru<sub>6</sub>C-Kern vorliegen muß.

**15** wurde mit PPh<sub>3</sub>AuCl, PMe<sub>2</sub>Ph und Bis(diphenylphosphanyl)methan umgesetzt, wobei teilweise Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Von den entstandenen Produkten

## 7 Zusammenfassung

---

konnten aber keine Einkristalle erhalten werden. Auch die spektroskopische Charakterisierung war nur teilweise möglich, so daß über die Verbindung keine zusätzlichen Erkenntnisse vorliegen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß diese Arbeit einen Beitrag zur weiteren Verallgemeinerung der Metathesereaktion in der Darstellung von Übergangsmetallkomplexen mit gemischten E/X-Liganden aus Elementen der 5. und 6. Hauptgruppe liefert. Es wurde gezeigt, daß beim Wechsel von Cobalt zum schwereren Homologen Rhodium unterschiedlich zusammengesetzte Komplexe gebildet werden. Mit **2** wurde vermutlich das erste Beispiel für eine Sb=S-Doppelbindung in einem Übergangsmetallkomplex gefunden. Da Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen von allgemeinem Interesse sind, sollte die vorliegende Verbindung als Grundlage für theoretische Untersuchungen zum besseren Verständnis der vorliegenden elektronischen Verhältnisse dienen.

Aus der im zweiten Teil untersuchten Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  konnten anstelle von ursprünglich vermuteten Cobaltboridclustern nur Cobaltcarbidcluster erhalten werden. Bei der analogen Reaktion von  $\text{Cp}^*_2\text{NbBH}_4$  mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  konnte jedoch die Bildung von Rutheniumboridclustern zweifelsfrei gesichert werden, was zeigt, daß die ursprünglich vermutete Bildung von Cobaltboridclustern grundsätzlich denkbar ist. Erschwert wurden die Untersuchungen jedoch dadurch, daß gleichzeitig Rutheniumborid- und -carbidcluster in einem Reaktionsansatz gebildet wurden. Über derartige Beobachtungen wurde bei den aus der Literatur bekannten Darstellungen bisher nicht berichtet.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] F. Klockmann, *Lehrbuch der Mineralogie, 16. Auflage*, Enke Verlag, Stuttgart, **1978**, 470.
- [2] Y. Iitaka, W. Nowacki, *Acta Cryst. 14*, **1961**, 1291.
- [3] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem. 414*, **1975**, 211.
- [4] M. Schur, H. Rijnberk, C. Näther, W. Bensch, *Polyhedron 18*, **1999**, 101.
- [5] T. Roßmeier, N. Korber, *Z. Naturforsch. 58b*, **2003**, 672.
- [6] N. Korber, F. Richter, *Helv. Chim. Acta 84*, **2001**, 2368.
- [7] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem. 414*, **1975**, 220.
- [8] R. Stähler, W. Bensch, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2518.
- [9] R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073.
- [10] W. Bensch, C. Näther, R. Stähler, *Chem. Commun.* **2001**, 477.
- [11] G. Cordier, H. Schäfer, C. Schwidetzky, *Z. Naturforsch. 39b*, **1984**, 131.
- [12] W. S. Sheldrick, H.-J. Häusler, *Z. Anorg. Allg. Chem. 557*, **1988**, 105.
- [13] H. A. Graf, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. 27b*, **1972**, 735.
- [14] J. Wachter, *Angew. Chem. 110*, **1998**, 782.
- [15] T. M. Martin, P. T. Wood, G. L. Schimek, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem. 34*, **1995**, 4385.
- [16] G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc. 106*, **1984**, 7621.
- [17] H. Brunner, F. Leis, J. Wachter, M. Zabel, *J. Organomet. Chem. 628*, **2001**, 39.
- [18] H. Brunner, F. Leis, J. Wachter, M. Zabel, *J. Organomet. Chem. 627*, **2001**, 139.
- [19] A. Lange, *Diplomarbeit, Universität Regensburg*, **2002**, 12.
- [20] H. Brunner, M. M. Kubicki, A. Lange, J. Wachter, E. Vigier, M. Zabel, *Angew. Chem. 115*, **2003**, 3671.
- [21] H. Brunner, M. M. Kubicki, A. Lange, J. Wachter, E. Vigier, M. Zabel, *Veröffentlichung in Vorbereitung*.

- [22] H. Brunner, A. Lange, J. Wachter, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **665**, **2003**, 214.
- [23] J. Wachter, *Angew. Chem.* **101**, **1989**, 1645.
- [24] T. M. Martin, P. T. Wood, G. L. Schimek, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **34**, **1995**, 4385.
- [25] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **297**, **2002**, 1696.
- [26] C. J. Pickett, K. A. Vincent, S. K. Ibrahim, C. A. Gormal, B. E. Smith, S. P. Best, *Chem. Eur. J.* **9**, **2003**, 76.
- [27] A. Fumagalli, M. Costa, R. Della Pergola, P. Zanello, F. F. de Biani, P. Macchi, A. Sironi, *Inorg. Chim. Acta* **350**, **2003**, 187.
- [28] C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **143**, **1995**, 297.
- [29] L. Poll, *Dissertation, Universität Regensburg*, **1995**, 119.
- [30] F. Leis, *Dissertation, Universität Regensburg*, **2000**, 39.
- [31] G. J. Kubas, P. J. Vergamini, *Inorg. Chem.* **20**, **1981**, 2667.
- [32] M. Zabel, *persönliche Mitteilung*.
- [33] F. A. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, "Lehrbuch der Anorganischen Chemie/Holleman-Wiberg", 101. Auflage, de Gruyter Verlag, Berlin, **1995**, 546.
- [34] G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, **1973**, 2164.
- [35] D. A. Dobbs, R. G. Bergman, *Inorg. Chem.* **33**, **1994**, 5329.
- [36] S. Schulz, M. Andruh, T. Pape, T. Heinze, H. W. Roesky, L. Häming, A. Kuhn, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **13**, **1994**, 4004.
- [37] A. E. Skaugset, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Organometallics* **9**, **1990**, 2875.
- [38] N. Tokitoh, Y. Arai, T. Sasamori, N. Takeda, T. Okazaki, *Heteroat. Chem.* **12**, **2001**, 244.
- [39] F. Weller, K. Dehnicke, *Naturwissenschaften* **68**, **1981**, 523.
- [40] J. Pebler, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **492**, **1982**, 139.

- [41] M. E. Jason, *Inorg. Chem.* **36**, **1997**, 2641.
- [42] F. Abugideiri, R. Poli in W. A. Herrmann, G. Brauer (Hrsg.), "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry", Vol. 8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, 102.
- [43] H. Arzoumanian, A. Baldy, M. Pierrot, J.-F. Petrignani, *J. Organomet. Chem.* **294**, **1985**, 327.
- [44] W. A. Flomer, S. C. O'Neal, J. W. Kolis, D. Jeter, A. W. Cordes, *Inorg. Chem.* **27**, **1988**, 969.
- [45] K. Umakoshi, K. Isobe, *J. Organomet. Chem.* **395**, **1990**, 47.
- [46] P. Mathur, S. Ghose, M. M. Hossain, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **542**, **1997**, 265.
- [47] V. G. Albano, D. Braga, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 645.
- [48] S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, B. T. Heaton, J. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, **1979**, 7095.
- [49] S. Martinengo, G. Ciani, A. Sironi, *J. Organomet. Chem.* **358**, **1988**, C23.
- [50] V. G. Albano, D. Braga, A. Fumagalli, S. Martinengo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1137.
- [51] G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt, R. Pfeil, *J. Organomet. Chem.* **86**, **1975**, 257.
- [52] C. S. Jun, T. P. Fehlner, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, **1993**, 4393.
- [53] J. Wachter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1367.
- [54] S. Martinengo, D. Strumolo, P. Chini, V. G. Albano, D. Braga, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 35.
- [55] A. G. Albano, D. Braga, F. Grepioni, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **45**, **1989**, 60.
- [56] W. F. Edgell, J. Lyford IV, *Inorg. Chem.* **9**, **1970**, 1932.
- [57] P. Chini, V. Albano, *J. Organomet. Chem.* **15**, **1968**, 433.

- [58] V. Albano, P. Chini, V. Scatturin, *J. Organomet. Chem.* **15**, **1968**, 423.
- [59] C. E. Housecroft, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 215.
- [60] C. E. Housecroft in P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Hrsg.), "Metal Clusters in Chemistry", Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, 10.
- [61] C. E. Housecroft, D. M. Matthews, A. Waller, A. J. Edwards, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3059.
- [62] F. E. Hong, T. J. Coffy, D. A. McCarthy, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **28**, **1989**, 3284.
- [63] C. E. Housecroft, D. M. Matthews, A. L. Rheingold, X. Song, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2855.
- [64] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, M. McPartlin, W. J. H. Nelson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 920.
- [65] S. Hermans, T. Khimyak, B. F. G. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3295.
- [66] K. E. Inkrott, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **18**, **1979**, 2817.
- [67] C. E. Housecroft, A. L. Rheingold, A. Waller, G. P. A. Yap, *Polyhedron* **17**, **1998**, 2921.
- [68] G. B. Ansell, J. S. Bradley, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **36**, **1980**, 726.
- [69] S. R. Bunkhall, H. D. Holden, B. F. G. Johnson, J. Lewis, G. N. Pain, P. R. Raithby, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 25.
- [70] W. P. Fehlhammer, W. A. Herrmann, K. Öfele in G. Brauer (Hrsg.), "Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie", Band III, 3. Auflage, Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, 1799.
- [71] A. H. Wapstra, N. B. Gove, *Nuclear Data* **9**, **1971**, 267.
- [72] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **136**, **1977**, 1.
- [73] M. I. Bruce, M. Jensen, N. L. Jones, *Inorg. Synth.* **28**, **1990**, 216.

- [74] R. A. Bell, S. A. Cohen, N. M. Doherty, R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *Organometallics* **5**, **1986**, 972.
- [75] C. Bauer, *Dissertation, Universität Regensburg*, **1983**, 216.
- [76] D. W. Keogh, R. Poli in W. A. Herrmann, G. Brauer (Hrsg.), "Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry", Vol. 8, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, 98.

## 9 Anhang

**Tabelle 9** Kristallographische Daten für  $\text{Cp}^*{}_{\text{4}}\text{Rh}_{\text{4}}\text{S}_{\text{4.61}} \cdot \text{Cp}^*{}_{\text{4}}\text{Rh}_{\text{4}}\text{S}_{\text{5}} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  (**1**) und  $\text{Cp}^*{}_{\text{3}}\text{Rh}_{\text{3}}\text{S}_{\text{5}}\text{Sb}_{\text{2}} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (**2**)

	<b>1</b>	<b>2</b>
Formel	$\text{C}_{\text{87}}\text{H}_{\text{128}}\text{Rh}_{\text{8}}\text{S}_{\text{9.61}}$	$\text{C}_{\text{34}}\text{H}_{\text{53}}\text{ORh}_{\text{3}}\text{S}_{\text{5}}\text{Sb}_{\text{2}}$
$M$ [g/mol]	2305.4	1190.4
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/m$	$P2_1/c$
$a$ [\AA]	11.3831(7)	10.0804(5)
$b$ [\AA]	17.0652(14)	18.5111(10)
$c$ [\AA]	24.2939(16)	21.9383(11)
$\alpha$ [°]	90	90
$\beta$ [°]	100.017(8)	95.435(6)
$\gamma$ [°]	90	90
$V$ [\AA <sup>3</sup> ]	4647.3(6)	4075.3(4)
$Z$	2	4
$d_{\text{ber.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.648	1.940
$F(000)$	2328	2328
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.28×0.12×0.03	0.36×0.14×0.08
Diffraktometer	STOE-IPDS	STOE-IPDS
T [K]	173	173
$\theta$ [°]	1.82-25.83	1.86-25.82
gemessene Reflexe	32582	39686
unabhängige Reflexe	9054	7835
$R_{\text{int}}$	0.0497	0.0676
beobachtete Reflexe	6215 ( $I > 2\sigma$ )	6227 ( $I > 4\sigma$ )
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.640	2.780
Zahl der Parameter	542	402
GOF on $F^2$	0.924	0.919
Absorptionskorrektur	analytisch	numerisch
$T_{\text{max}}, T_{\text{min}}$	0.9396, 0.6443	0.7535, 0.3535
$R1, wR2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0449, 0.0980	0.0271, 0.0594
$R1, wR2$ (alle Werte)	0.0722, 0.1054	0.0390, 0.0615

**Tabelle 10** Kristallographische Daten für Cp<sup>\*</sup>MoCl<sub>3</sub>{OCHCON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>} · C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> (**6**), Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> (**7**) und Cp<sup>\*</sup><sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Te (**8**)

	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
Formel	C <sub>21</sub> H <sub>30</sub> Cl <sub>3</sub> MoNO <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>30</sub> Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Te
<i>M</i> [g/mol]	530.8	749.5	637.9
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /a	<i>P</i> 1̄	<i>C</i> 2/c
<i>a</i> [Å]	15.4256(10)	8.3329(10)	15.4872(13)
<i>b</i> [Å]	8.1187(4)	8.4606(10)	8.5324(7)
<i>c</i> [Å]	19.0201(10)	9.3456(11)	17.6561(18)
$\alpha$ [°]	90	105.884(14)	90
$\beta$ [°]	96.156(7)	96.572(14)	109.631(11)
$\gamma$ [°]	90	115.555(13)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2368.3(2)	550.82(15)	2197.5(4)
<i>Z</i>	4	1	4
<i>d</i> <sub>ber.</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.489	2.260	1.928
<i>F</i> (000)	1088	354	1240
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.44×0.22×0.06	0.10×0.08×0.03	0.20×0.20×0.06
Diffraktometer	STOE-IPDS	STOE-IPDS	STOE-IPDS
<i>T</i> [K]	173	173	173
$\Theta$ [°]	2.15-25.77	2.81-28.00	3.21-25.67
gemessene Reflexe	13916	9459	4020
unabhängige Reflexe	4505	2429	1861
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0549	0.0273	0.0441
beobachtete Reflexe	3262 ( <i>I</i> >4 $\sigma$ )	2077 ( <i>I</i> >4 $\sigma$ )	1619 ( <i>I</i> >2 $\sigma$ )
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.908	3.746	2.458
Zahl der Parameter	215	118	119
GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>	0.923	1.057	1.031
Absorptionskorrektur	keine	empirisch	keine
<i>T</i> <sub>max</sub> , <i>T</i> <sub>min</sub>	-	0.758, 0.329	-
<i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 ( <i>I</i> >2 $\sigma$ )	0.0409, 0.0902	0.0255, 0.0638	0.0300, 0.0771
<i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (alle Werte)	0.0627, 0.0958	0.0308, 0.0655	0.0356, 0.0789

**Tabelle 11** Kristallographische Daten für  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]$  (**9**),  
 $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_3[\text{Co}_{13}(\text{CO})_{24}\text{C}_2] \cdot 3.25 \text{ THF}$  (**10**) und  
 $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}]$  (**11**).

	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
Formel	$\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Co}_3\text{NbO}_{9.5}$	$\text{C}_{203.5}\text{H}_{219}\text{Co}_{26}\text{Nb}_6\text{O}_{66.5}$	$\text{C}_{59}\text{H}_{60}\text{Co}_6\text{Nb}_2\text{O}_{19}$
$M$ [g/mol]	812.2	5818.4	1612.5
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	$Pnma$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a$ [\AA]	25.4716(17)	17.6706(16)	15.3985(11)
$b$ [\AA]	16.6689(8)	18.3091(19)	23.1173(16)
$c$ [\AA]	14.4585(7)	34.280(3)	17.7569(13)
$\alpha$ [°]	90	86.391(12)	90
$\beta$ [°]	90	89.759(11)	99.538(8)
$\gamma$ [°]	90	86.410(11)	90
$V$ [\AA <sup>3</sup> ]	6138.8(6)	11047.0(18)	6233.6(8)
$Z$	8	2	4
$d_{\text{ber.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.758	1.749	1.718
$F(000)$	3264	5840	3240
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.50×0.26×0.20	0.52×0.38×0.22	0.20×0.08×0.06
Diffraktometer	STOE-IPDS	STOE-IPDS	STOE-IPDS
$T$ [K]	173	173	173
$\theta$ [°]	1.86-25.78	1.78-25.89	2.11-25.92
gemessene Reflexe	42026	121572	43659
unabhängige Reflexe	6065	40088	11774
$R_{\text{int}}$	0.0326	0.0409	0.0429
beobachtete Reflexe	5239 ( $I > 2\sigma$ )	31471 ( $I > 2\sigma$ )	7840 ( $I > 2\sigma$ )
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	2.011	2.27	1.980
Zahl der Parameter	448	2831	775
GOF on $F^2$	0.992	1.055	0.811
Absorptionskorrektur	numerisch	analytisch	numerisch
$T_{\max}, T_{\min}$	0.9301, 0.8716	0.6019, 0.4166	0.7656, 0.6833
$R1, wR2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0208, 0.0508	0.0453, 0.1226	0.0275, 0.0610
$R1, wR2$ (alle Werte)	0.0259, 0.0521	0.0578, 0.1285	0.0518, 0.0642

**Tabelle 12** Kristallographische Daten für  $[\text{Cp}^*_2\text{Nb}(\text{CO})_2]_2[\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C}]$  (**14**) und  $(\text{PPh}_3\text{Au})_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{16}\text{C} \cdot 1.34 \text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**16**)

	<b>14</b>	<b>16</b>
Formel	$\text{C}_{61}\text{H}_{60}\text{Nb}_2\text{O}_{20}\text{Ru}_6$	$\text{C}_{54.34}\text{H}_{32.68}\text{Au}_2\text{Cl}_{2.68}\text{O}_{16}\text{P}_2\text{Ru}_6$
$M$ [g/mol]	1905.33	2100.23
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
$a$ [\AA]	10.8221(8)	9.4561(7)
$b$ [\AA]	10.8552(8)	22.5584(16)
$c$ [\AA]	28.043(2)	14.5673(13)
$\alpha$ [°]	89.278(9)	90
$\beta$ [°]	88.423(9)	94.681(10)
$\gamma$ [°]	89.120(8)	90
$V$ [\AA <sup>3</sup> ]	3292.5(4)	3097.1(4)
$Z$	2	2
$d_{\text{ber.}}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.922	2.252
$F(000)$	1864	1970
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	$0.26 \times 0.23 \times 0.05$	$0.18 \times 0.05 \times 0.05$
Diffraktometer	STOE-IPDS	STOE-IPDS
$T$ [K]	173	173
$\theta$ [°]	1.88-25.81	1.81-25.83
gemessene Reflexe	45959	21558
unabhängige Reflexe	11833	5808
$R_{\text{int}}$	0.0317	0.0377
beobachtete Reflexe	10373 ( $I > 2\sigma$ )	4499 ( $I > 2\sigma$ )
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.743	6.371
Zahl der Parameter	822	386
GOF on $F^2$	1.169	0.871
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
$T_{\max}, T_{\min}$	0.9805, 0.9077	0.8044, 0.6067
$R1, wR2$ ( $I > 2\sigma$ )	0.0293, 0.0787	0.0256, 0.0527
$R1, wR2$ (alle Werte)	0.0349, 0.0806	0.0390, 0.0553

## **Dank**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima und die stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

Meinen Laborkollegen Martin Brandl, Alexander Ebner und Walter Meier für die gute Zusammenarbeit und das ausgezeichnete Laborklima.

Meinem Schwerpunktpraktikanten Jens Geduhn für sein Interesse und engagiertes Mitwirken an den präparativen Arbeiten.

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner, Frau A. Schramm und Frau G. Stühler für die Aufnahme der NMR-Spektren.

Herrn H. Schüller, Frau B. Baumann und Frau W. Krutina für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. K. K. Mayer, Herrn J. Kiermayer und Herrn W. Söllner für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. M. Zabel und Frau S. Stempfhuber für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Herrn Prof. Dr. Y. Mugnier und Frau Dr. H. Cattey für die Durchführung der elektrochemischen Untersuchungen.