

## Preliminary communication

---

### DARSTELLUNG UND METALLAUSTAUSCH DER CLUSTER $(RGe)_2Co_4(CO)_{11}$

PETRA GUSBETH und HEINRICH VAHRENKAMP\*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg, Albertstr. 21,  
 D-7800 Freiburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 10. Februar 1983)

#### Summary

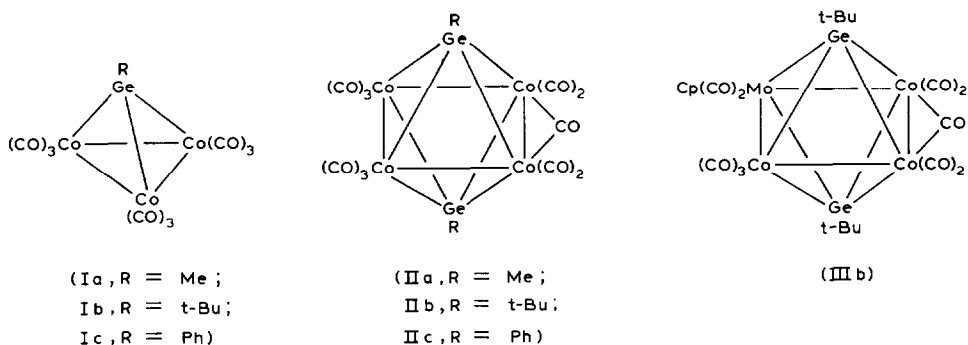
The reaction of  $RGeHal_3$  ( $R = Me, t-Bu, Ph$ ) with  $KCo(CO)_4$  yields the trinuclear clusters  $RGeCo_3(CO)_9$ , and in the case of  $R = t-Bu$  or  $Ph$  the tetranuclear clusters  $(RGe)_2Co_4(CO)_{11}$ . Under CO the yield of  $(RGe)_2Co_4(CO)_{11}$  is increased. In  $(t-BuGe)_2Co_4(CO)_{11}$  metal exchange can be performed with  $[CpMo(CO)_3]_2$  producing the cluster  $(t-BuGe)_2Co_3MoCp(CO)_{10}$ .

---

Kürzlich beschrieben Mackay et al. [1] den Cluster  $(MeGe)_2Co_4(CO)_{11}$  (IIa), der auf undurchsichtige Weise aus  $Ge[Co_2(CO)_7]_2$  und  $MeGeH_3$  entsteht. Dies veranlasst uns, unsere Beobachtungen zur Synthese und Reaktivität analoger  $Ge_2Co_4$ -Cluster II vorläufig mitzuteilen. Wir fanden die Cluster II bei der Modifizierung der von Schmid et al. [2] beschriebenen Darstellung der  $GeCo_3$ -Cluster I aus  $RGeHal_3$  und  $KCo(CO)_4$ .

Die wesentliche Beobachtung bestand darin, dass die Reaktionen unter CO-Atmosphäre anders verlaufen, und zwar so, dass der Anteil der Cluster II im Produktgemisch erhöht wird. Dies führt ausgehend von  $MeGeI_3$  zur spurensweisen Entstehung von IIa neben Ia. Ausgehend von  $t-BuGeI_3$  werden unter  $N_2$ -Atmosphäre 2% und unter CO-Atmosphäre 7% IIb neben Ib erhalten. Und die Bildung von Ic aus  $PhGeCl_3$  wird unter CO fast vollständig zugunsten derjenigen von IIc unterdrückt. Die Entstehung von IIc aus  $PhGeCl_3$  ähnelt damit in Bezug auf Ausbeute und Reaktionsverlauf der Entstehung von  $(PhP)_2Co_4(CO)_{10}$  aus  $PhPCl_2$  [3]. Über den Mechanismus dieser Reaktionen kann bisher nur spekuliert werden; eine gegenseitige Umwandlung der Cluster I und II konnten wir jedoch ausschliessen.

Die Reaktivität der Cluster II überprüften wir bis jetzt im Hinblick auf den Metallaustausch zur Synthese von Heterometallclustern [4]. Hier scheinen sie sich analog zu den Clustern I [5] zu verhalten. So bildet sich aus IIb und



$[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  in guter Ausbeute der Cluster IIIb. IIIb erweitert die Palette der  $\text{E}_2\text{M}_4$ -Cluster um einen solchen mit einer 3/1-Heterometall-Zusammensetzung. Er ist das zweite Beispiel [4] eines Vierkernclusters, der durch gezielten Metallaustausch erhalten wurde.

Die angegebenen Konstitutionen der neuen Cluster I, II und III sind mit ihren Spektren (Tab. 1) in Übereinstimmung, die bei I und II denen der bekannten Vertreter entsprechen. Die IR-Daten der Cluster II zeigen eine frappante Ähnlichkeit mit denen der strukturverwandten Cluster  $(\text{RP})_2\text{Fe}_4(\text{CO})_{11}$  [6]. Für IIc wurde das Molekülion im FD-Massenspektrum erhalten. Die endgültige Absicherung der Substanzklasse III über eine Kristallstrukturanalyse steht noch aus.

TABELLE 1

SPEKTREN DER NEUEN CLUSTER I, II UND III

Cluster	R	CO-Valenzschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ , in Cyclohexan)					NMR-Signale ( $\delta$ , in Benzol, int. TMS)
Ib	t-Bu	2087s	2060Sch	2037sst	2025m	2004s	1.34
IIb	t-Bu	2061ss	2027sst	2008m	1996m	1849s,br	1.80
IIc	Ph	2069ss	2032sst	2018m	2006m	1858s,br	7.94 <sup>a</sup>
IIIb	t-Bu	2032m	2025Sch	1999st	1986sst	1975st	4.50 (Cp)
		1959m	1912m	1868s,br	1807ss		1.43 (t-Bu)

<sup>a</sup>In  $\text{CDCl}_3$ , Multiplett.

Für jeden Clustertyp scheint es eine besonders günstige Zahl von Carbonylliganden zu geben. Dies scheint bei den  $\text{EM}_3$ -Clustern die  $\text{M}_3(\text{CO})_9$ -Stöchiometrie zu begünstigen. Und das mehrfache Auffinden von  $\text{E}_2\text{M}_4$ -Clustern in jüngster Zeit [1,6,7] spricht hier für die Bevorzugung der  $\text{M}_4(\text{CO})_{11}$ -Stöchiometrie. Dies erlaubt Vorhersagen zur Synthese weiterer Cluster vom  $\text{E}_2\text{M}_4$ -Typ. Und die nunmehr leichte Zugänglichkeit der  $\text{Ge}_2\text{Co}_4$ -Cluster II erlaubt auch eine weitere Untersuchung ihrer Reaktionschemie.

### Experimentelles

Es wird exemplarisch die Darstellung der drei tert-Butyl-substituierten Cluster beschrieben: Ib und IIb: 1.55 g (7.4 mmol)  $\text{KCo}(\text{CO})_4$  und 1.26 g (2.5 mmol)  $\text{t-BuGeI}_3$  wurden in 50 ml Cyclohexan 48 h in CO-Atmosphäre unter Rückfluss gekocht. Es wurde filtriert, im Vakuum zur Trockne einge-

engt, in 10 ml Hexan aufgenommen und mit Hexan über eine  $2.5 \times 40$  cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Die erste, violette Fraktion ergab nach Umkristallisieren aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  320 mg (23%) schwarzviolette Ib vom Schmp.  $81^\circ\text{C}$  (Zers.) (Gef.: C, 27.92; H, 1.42; Co, 31.34.  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Co}_3\text{GeO}_9$  ber.: C, 27.95; H, 1.62; Co, 31.65%). Die zweite, orangefarbene Fraktion ergab auf gleiche Weise 70 mg (7%) orangebraunes IIb vom Schmp.  $165^\circ\text{C}$  (Zers.) (Gef.: C, 28.55; H, 2.13; Co, 29.68.  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Co}_4\text{Ge}_2\text{O}_{11}$  ber.: C, 28.41; H, 2.26; Co, 29.35%).

IIIb: 0.15 g (0.19 mmol) IIb und 0.09 g (0.19 mmol)  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$  wurden in 30 ml Benzol 2 d unter Rückfluss gekocht. Es wurde im Vakuum zur Trockne eingeengt, in 10 ml Hexan aufgenommen und auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei rohes IIIb ausfiel. Die Mutterlauge hinterliess nach Einengen auf 3 ml und Kühlen auf  $-30^\circ\text{C}$  0.05 g IIb. Erneutes Umkristallisieren aus Hexan bei  $-30^\circ\text{C}$  ergab 80 mg (74% bezogen auf umgesetztes IIb) dunkelbraunes IIIb vom Schmp.  $127^\circ\text{C}$  (Zers.). (Gef.: C, 31.75; H, 2.56; Co, 20.69.  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Co}_3\text{Ge}_2\text{MoO}_{10}$  ber.: C, 31.49; H, 2.64; Co, 20.15%).

**Dank.** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für das Massenspektrum.

## Literatur

- 1 S.P. Foster, K.M. Mackay und B.K. Nicholson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1982) 1156.
- 2 G. Etzrodt und G. Schmid, *J. Organomet. Chem.*, 169 (1979) 259
- 3 R.C. Ryan, C.U. Pittman, J.P. O'Connor und L.F. Dahl, *J. Organomet. Chem.*, 193 (1980) 247.
- 4 H. Beurich und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2385, 2409.
- 5 H. Vahrenkamp, D. Steiert und P. Gusbeth, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) C17.
- 6 H. Vahrenkamp und D. Wolters, *J. Organomet. Chem.*, 224 (1982) C17.
- 7 H. Vahrenkamp und E.J. Wucherer, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 680.