

kard and Mr Z. Gabor for technical assistance and the S.R.C. and M.R.C. for training grants (to A.J.W. and S.D.D. respectively).

References

- ARNOTT, S. (1964). *Bull. Inst. Phys.* **15**, 169.
 ARNOTT, S. (1965). *Polymer*, **6**, 478.
 ARNOTT, S. (1968). *Symposium on Fibrous Proteins (Australia 1967)*, p. 26. Butterworth.
 ARNOTT, S. & DOVER, S. D. (1967). *J. Mol. Biol.* **30**, 209.
 ARNOTT, S. & DOVER, S. D. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 599.
 ARNOTT, S., DOVER, S. D. & ELLIOTT, A. (1967). *J. Mol. Biol.* **30**, 201.
 ARNOTT, S., FULLER, W., HODGSON, A. & PRUTTON (1968). *Nature, Lond.* **220**, 561.
 ARNOTT, S., WILKINS, M. H. F., FULLER, W. & LANGRIDGE, R. (1967a). *J. Mol. Biol.* **27**, 525.
 ARNOTT, S., WILKINS, M. H. F., FULLER, W. & LANGRIDGE, R. (1967b). *J. Mol. Biol.* **27**, 535.
 ARNOTT, S., WILKINS, M. H. F., FULLER, W., VENABLE, J. & LANGRIDGE, R. (1967). *J. Mol. Biol.* **27**, 549.
 ARNOTT, S. & WONACOTT, A. J. (1966a). *Polymer J.* **7**, 156.
 ARNOTT, S. & WONACOTT, A. J. (1966b). *J. Mol. Biol.* **21**, 371.
 CRUICKSHANK, D. W. J. (1961). In *Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis*, p. 32. Oxford: Pergamon Press.
 DONOHUE, J. & TRUEBLOOD, K. N. (1960). *J. Mol. Biol.* **2**, 363.
 FULLER, W. (1961). Ph.D. Thesis, Univ. of London.
 FULLER, W., WILKINS, M. H. F., WILSON, H. R., HAMILTON, L. D. & ARNOTT, S. (1965). *J. Mol. Biol.* **12**, 60.
 FURBERG, S. & MOSTAD, A. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 1627.
 HASCHEMEYER, A. E. V. & RICH, A. (1967). *J. Mol. Biol.* **27**, 369.
 KRAUT, J. & JENSEN, L. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 79.
 LANGRIDGE, R., MARVIN, D. A., SEEDS, W. E., WILSON, H. R., HOOPER, C. W., WILKINS, M. H. F. & HAMILTON, L. D. (1960). *J. Mol. Biol.* **2**, 38.
 MARSH, R. E., BIERSTEDT, R. & EICHHORN, E. L. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 310.
 MARVIN, D. A. (1960). Ph.D. Thesis, University of London.
 SHEFTER, E., BARLOW, M., SPARKS, R. & TRUEBLOOD, K. M. (1964). *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 1872.
 SPENCER, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 59.
 SUNDARALINGAM, M. & JENSEN, L. H. (1965). *J. Mol. Biol.* **13**, 930.
 TRUEBLOOD, K. N., HORN, P. & LUZZATI, V. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 965.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 2206

Röntgenstrukturanalyse eines Isomeren von Tris(cyclopentadienyl-rhodium-carbonyl), $(\text{RhC}_5\text{H}_5\text{CO})_3$

VON E. F. PAULUS

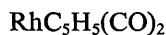
Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung München, Deutschland und Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München, Deutschland

(Eingegangen am 1. August 1968 und wiedereingereicht am 18. Dezember 1968)

The crystal-structure of an isomer of tris(cyclopentadienylcarbonylrhodium) has been determined by X-ray methods. The structure has been refined to an *R* value of 3.6% with 1443 unique reflexions. The crystals belong to the space group $P2_12_12_1$. The rhodium atoms are arranged in a triangle, with rhodium-rhodium distances 2.620, 2.663, 2.705 Å. There are two bridging and one terminal carbonyl group. Each rhodium atom has one π -bonded cyclopentadienyl ring.

Einleitung

Bei der UV-Bestrahlung einer Lösung von



in Hexan entsteht als Hauptprodukt eine Verbindung der Zusammensetzung $\text{RhC}_5\text{H}_5\text{CO}$ (I), deren Struktur röntgenographisch aufgeklärt wurde und sich als trimer erwies (Mills & Paulus, 1966). Als Nebenprodukt

dieser Reaktion tritt eine Verbindung (II) mit der gleichen Bruttozusammensetzung in Form schwarzer Nadelchen auf. Es lag nahe anzunehmen, dass es sich um ein Isomeres der ersteren Verbindung handelt.

Verbindung (I) zeigt im Gegensatz zu Verbindung (II) im IR-Spektrum keine Banden, die auf endständige Carbonylgruppen schliessen liessen. Die Röntgenstrukturanalyse von (I) ergab, dass ein Rhodiumdreiring mit drei völlig identischen Rhodium-Rhodiumbindungen vorliegt. Die Rhodiumatome werden ausserdem noch durch drei Brückencarbonyle zusammengehalten. Im IR-Spektrum von (II) tritt ausser den Banden für verbrückte Carbonylgruppen bei 1827, 1794 und 1744 cm^{-1} noch eine Bande bei 1973 cm^{-1} auf.

Gegenwärtige Adresse: Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning, Frankfurt (M) - Hoechst, Deutschland.

Zur Bestimmung der Struktur von (II) wurde eine dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse in Angriff genommen (Paulus, Fischer, Fritz & Schuster-Woldan, 1967).

Experimentelles

Die Kristalle der Verbindung wurden freundlicherweise von Herrn Prof. Dr E. O. Fischer und Herrn Dr H. Schuster-Woldan zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

Ein Kristall der Grösse $0,1 \times 0,25 \times 0,55$ mm wurde in ein Markröhrchen eingeschmolzen und seine Nadelachse parallel der Spindel-Achse einer Präzessionskamera einjustiert. Die Röntgenaufnahmen zeigten, dass der Kristall dem rhombischen Kristallsystem angehört und die Raumgruppe $P2_12_12_1$ besitzt, da systematische Auslöschungen nur längs der drei Hauptachsen zu entdecken waren. Die Nadelachse wurde als c -Achse bezeichnet. Es ergaben sich folgende Zellkonstanten:

$$a = 12,69 \pm 0,03, b = 16,70 \pm 0,04, c = 8,02 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

Daraus errechnet sich ein Elementarzellvolumen von 1700 \AA^3 . Mit 12 Formeleinheiten $\text{RhC}_5\text{H}_5\text{CO}$ pro Zelle beträgt die röntgenographische Dichte $2,30 \text{ g.cm}^{-3}$. Dieser Wert konnte leider nicht experimentell verifiziert werden, da nur eine äusserst geringe Substanzmenge zur Verfügung stand. Zum Vergleich besitzt die Verbindung (I) eine röntgenographische Dichte von $2,27 \text{ g.cm}^{-3}$. Aus diesen Werten folgt, dass sich in der asymmetrischen Einheit drei Formeleinheiten $\text{RhC}_5\text{H}_5\text{CO}$ befinden müssen. Dieses Ergebnis beweist bereits, dass Verbindung (II) ein Isomeres von (I) darstellt.

Die Intensitäten wurden auf einem lochstreifen-gesteuerten Vierkreisdiffraktometer nach W. Hoppe mit der Fünfpunktmethodemessung vermessen. Wenn N_1, N_2, N_3, N_4 und N_5 die Impulszahlen während der 5 Messschritte angeben, so erhält man den relativen statistischen Fehler nach der Formel

$$\sigma = \frac{\sqrt{(N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + N_5)}}{(N_1 + N_3 + N_5) - (N_2 + N_4)}.$$

Es wurde mit $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung gearbeitet, um die Absorption möglichst gering zu halten. Die kurze Wellenlänge bewirkte, dass nur Reflexe mit einem Glanzwinkel kleiner als 25° vermessen werden mussten. Reflexe, die kleiner waren als ihr statistischer Fehler, wurden gleich ihrem statistischen Fehler gesetzt und nur bei $\sin \theta/\lambda < 0,4$ berücksichtigt. Nach der Lorentz-Polarisationsfaktor-korrektur wurde eine Absorptionskorrektur durch Intensitätsmessungen durchgeführt (Huber & Kopfmann, 1967).

Lösung der Struktur

Mit den korrigierten Intensitätswerten wurde eine Pattersonsynthese gerechnet. Aus den starken Maxima auf den drei Harker-Schnitten bei $x=0,5, y=0,5$ und $z=0,5$ liessen sich die Koordinaten der drei Rhodium-

atome eindeutig festlegen. Die drei Rhodium-Rhodiumabstände lagen zwischen $2,7$ und $2,8 \text{ \AA}$, was nach der Strukturanalyse des anderen Isomeren zu erwarten war (Mills & Paulus, 1967). Eine R -Faktorberechnung $[R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|]$ ergab einen R -Faktor von $29,8\%$. Eine Wilsonstatistik hatte schon vorher den absoluten Skalierungsfaktor festgelegt und den allgemeinen Temperaturfaktor zu $2,13 \text{ \AA}^2$ ermittelt.

Die Koordination der drei Schweratome, der Temperaturfaktor und der Skalierungsfaktor wurden in drei Zyklen einer Kleinste-Quadrate-Verfeinerung unterworfen, was den R -Faktor auf $18,4\%$ verbesserte. Eine Fouriersynthese der Elektronendichte zeigte mit den gemessenen Amplituden als Koeffizienten und mit den Phasen, die sich aus den Koordinaten der Rhodiumatome errechnen, die Lage aller Atome der Verbindung mit Ausnahme der Wasserstoffatome an. In vier Zyklen Kleinste-Quadrate-Verfeinerung sank der R -Faktor auf $7,6\%$. Es wurde nun eine Gewichtung der Reflexe mit $1/\sigma$ vorgenommen, wobei σ den statistischen Messfehler der Reflexe darstellt; ausserdem wurden für die Rhodiumatome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt. Nach weiteren drei Zyklen Parameterverfeinerung lag der R -Faktor bei $3,7\%$. Das Einsetzen der Wasserstoffatome mit einem Wasserstoff-Kohlenstoffabstand von $1,08 \text{ \AA}$ brachte im letzten Verfeinerungszyklus den R -Faktor auf $3,6\%$. Bei sämtlichen Kleinste-Quadrate-Rechnungen wurde mit Vollmatrix gearbeitet.

Ergebnis der Strukturbestimmung

In Tabelle 1 stehen die berechneten Strukturamplituden den beobachteten gegenüber.* Tabelle 2 gibt die Koordinaten und die isotropen Temperaturfaktoren der Atome an. In Klammern sind die Standardabweichungen, die aus der invertierten Normalgleichungsmatrix ermittelt wurden, in Einheiten der letzten Dezimalstelle beigefügt, was auch bei den noch folgenden Tabellen getan wurde. Die Koordinaten sind in Einheiten der Zellkonstanten angegeben.

Von den Rhodiumatomen wurden keine isotropen Temperaturfaktoren berechnet. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Der Ausdruck für die auf die Strukturamplituden angewandte Temperaturfaktorkorrektur ist

$$\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)].$$

Bei Berücksichtigung der Zellkonstanten ergibt sich, dass die Rhodiumatome stark anisotrop schwingen. Eine Schwingungsanalyse wurde nicht vorgenommen. In Tabelle 4 sind die wichtigsten Atomabstände und in Tabelle 5 die Winkel innerhalb des Moleküls aufgeführt. Bei den Winkelbezeichnungen stellt das zweite

* Folgende Atomstreu-faktoren wurden benutzt: Für C und O: Berghuis, Haanappel, Potters, Loopstra, MacGillavry & Veenendaal (1955). Für H: *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Für Rh: Thomas & Umeda (1957). Dispersionskorrektur nach *International Tables for X-ray Crystallography*.

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete Strukturfaktoren

Table with 16 columns of headers (h, k, l, F_o, F_c, etc.) and rows of numerical data representing observed and calculated structure factors for various reflections.

Atom das Scheitelatom dar. In Tabelle 6 sind die Gleichungen von 5 Kleinste-Quadrate-Ebenen enthalten. P , Q , R und S sind die Konstanten in der Gleichung

$$P \cdot x + Q \cdot y + R \cdot z = S.$$

In der ersten Spalte der Tabelle stehen die Atome, durch die eine Ebene nach der Methode der kleinsten Quadrate gelegt wurde; die letzte Spalte zeigt den Abstand dieser Atome (in der gleichen Reihenfolge wie in der ersten Spalte) von der besten Ebene. Ebene Rh(1), Rh(2), C(1), O(1), C(2), O(2), Ebene C(4), C(5), C(6), C(7), C(8), Ebene C(9), C(10), C(11), C(12), C(13) bzw. Ebene C(14), C(15), C(16), C(17), C(18) schliessen mit der Ebene Rh(1), Rh(2), Rh(3) einen Winkel von $86,0^\circ$, $87,9^\circ$, $88,0^\circ$ bzw. $48,0^\circ$ ein.

In Fig. 1 ist eine Projektion des Moleküls längs der c -Achse zu sehen. Die drei Rhodiumatome sind in einem Dreieck angeordnet, in dem sich die Bindungslängen um mehr als 20σ unterscheiden. Den zwei Rhodiumatomen, die durch 2 Karbonylbrücken miteinander verbunden sind, steht ein Rhodiumatom mit einer endständigen Karbonylgruppe gegenüber. Die Karbonylgruppe C(3)–O(3) ist mehr zu Rh(1) hin geneigt als zu Rh(2), was zur Folge hat, dass der Winkel Rh(1)–

Rh(3)–C(3) um mehr als 10° kleiner ist als der Winkel Rh(2)–Rh(3)–C(3). Dies ist anscheinend die Ursache dafür, dass der Abstand Rh(1)–Rh(3) zwar grösser als Rh(1)–Rh(2), aber kleiner als Rh(2)–Rh(3) ist. Die Cyclopentadienylringe sind zentral an das entsprechende Rhodiumatom π -gebunden. Die Kohlenstoffringe an Rh(1) und Rh(2) bilden mit der Rh₃-Ebene fast einen rechten Winkel, während der Cyclopentadienylring an Rh(3) um 48° geneigt ist.

Diskussion

Der Mittelwert für die Kohlenstoff–Kohlenstoffabstände beträgt $1,40 \text{ \AA}$; sie variieren von $1,35$ bis $1,47 \text{ \AA}$. Beim Ferrocen (Dunitz, Orgel & Rich, 1956) war ein mittlerer Kohlenstoff–Kohlenstoffabstand von $1,406 \text{ \AA}$ gefunden worden. Der mittlere Rhodium–Cyclopentadienylkohlenstoffabstand ergibt sich bei den drei Rhodiumatomen zu $2,25$, $2,23$ bzw. $2,24 \text{ \AA}$. Diese Werte sind etwa mit $2,25$ und $2,27 \text{ \AA}$ in $\text{Rh}_2(\text{CO})_3(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ (Mills & Nice, 1967) oder mit $2,25 \text{ \AA}$ in $\text{C}_5\text{H}_5\text{RhCO}_2\text{F}_5\text{J}$ (Churchill, 1965) zu vergleichen. Die Rhodium–Cyclopentadienylringebenenabstände sind mit $1,90$, $1,89$ bzw. $1,90 \text{ \AA}$ praktisch identisch; ihnen entsprechen in

Tabelle 2. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen

	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Rh(1)	0,34890 (8)	0,11280 (7)	0,34658 (13)	
Rh(2)	0,52513 (8)	0,07142 (6)	0,49323 (13)	
Rh(3)	0,51607 (8)	0,20766 (6)	0,31135 (13)	
C(1)	0,4046 (11)	0,1236 (8)	0,5792 (17)	2,79 (28)
O(1)	0,3667 (7)	0,1478 (6)	0,7129 (12)	3,58 (21)
C(2)	0,4661 (12)	0,0467 (8)	0,2717 (18)	3,11 (29)
O(2)	0,4896 (8)	0,0060 (6)	0,1568 (13)	4,17 (22)
C(3)	0,4597 (12)	0,2683 (8)	0,4657 (19)	3,56 (32)
O(3)	0,4242 (10)	0,3134 (8)	0,5656 (17)	6,92 (35)
C(4)	0,2041 (14)	0,0535 (11)	0,2369 (23)	5,11 (42)
H(1)	0,1921	–0,0094	0,2163	6,0
C(5)	0,2474 (15)	0,1046 (12)	0,1215 (22)	5,94 (43)
H(2)	0,2835	0,0856	0,0019	6,0
C(6)	0,2411 (12)	0,1826 (9)	0,1841 (20)	4,06 (34)
H(3)	0,2684	0,2373	0,1217	6,0
C(7)	0,1919 (11)	0,1775 (9)	0,3461 (20)	3,58 (31)
H(4)	0,1724	0,2281	0,4257	6,0
C(8)	0,1724 (13)	0,0969 (10)	0,3826 (20)	4,55 (37)
H(5)	0,1425	0,0702	0,4985	6,0
C(9)	0,5807 (12)	–0,0385 (9)	0,6297 (19)	3,58 (32)
H(6)	0,5289	–0,0893	0,6450	6,0
C(10)	0,6457 (13)	–0,0284 (10)	0,4978 (23)	4,83 (36)
H(7)	0,6589	–0,0715	0,3983	6,0
C(11)	0,6941 (13)	0,0488 (10)	0,5138 (23)	4,99 (37)
H(8)	0,7441	0,0808	0,4211	6,0
C(12)	0,6574 (12)	0,0812 (9)	0,6741 (20)	4,53 (33)
H(9)	0,6809	0,1377	0,7352	6,0
C(13)	0,5871 (12)	0,0241 (9)	0,7370 (18)	3,46 (32)
H(10)	0,5447	0,0273	0,8525	6,0
C(14)	0,6307 (12)	0,1650 (9)	0,1146 (18)	3,88 (34)
H(11)	0,6579	0,1032	0,1146	6,0
C(15)	0,6790 (12)	0,2266 (9)	0,2040 (20)	4,15 (35)
H(12)	0,7517	0,2249	0,2721	6,0
C(16)	0,6161 (14)	0,2924 (11)	0,1830 (23)	5,74 (41)
H(13)	0,6284	0,3513	0,2394	6,0
C(17)	0,5295 (16)	0,2742 (11)	0,0700 (22)	6,13 (44)
H(14)	0,4668	0,3147	0,0227	6,0
C(18)	0,5426 (13)	0,1922 (10)	0,0315 (21)	4,52 (37)
H(15)	0,4912	0,1544	–0,0487	6,0

Rh₂(CO)₃(C₅H₅)₂ die Abstände 1,90 und 1,91 Å. Der Rhodium-Kohlenstoffabstand der endständigen Carbonylgruppe ist verhältnismässig klein (1,75 Å), was bei (CO)₂RhCH₃COCH₂COCH₃ ebenfalls beobachtet

werden konnte (Bailey, Coates, Robertson, Bonati & Ugo, 1967). Meist liegt dieser Abstand bei 1,83 Å oder darüber (Mills & Nice, 1967; Dahl, Martell & Wampler, 1961; Corey, Dahl & Beck, 1963; La Placa & Ibers,

Tabelle 3. *Anisotrope Temperaturfaktoren der Rhodiumatome mit Standardabweichungen*

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Rh(1)	0,00298 (7)	0,00265 (4)	0,00819 (18)	-0,00007 (5)	-0,00111 (10)	0,00021 (8)
Rh(2)	0,00293 (6)	0,00234 (4)	0,00805 (18)	0,00023 (5)	-0,00025 (11)	0,00018 (8)
Rh(3)	0,00391 (7)	0,00239 (4)	0,00902 (20)	-0,00051 (5)	-0,00008 (11)	0,00039 (8)

Tabelle 4. *Atomabstände innerhalb des Moleküls in Å mit Standardabweichungen*

Rh(1)-Rh(2)	2,620 (2)	Rh(3)-C(15)	2,262 (16)
Rh(1)-Rh(3)	2,663 (2)	Rh(3)-C(16)	2,161 (19)
Rh(1)-C(1)	2,003 (14)	Rh(3)-C(17)	2,238 (18)
Rh(1)-C(2)	1,947 (14)	Rh(3)-C(18)	2,284 (17)
Rh(1)-C(3)	3,103 (14)	C(1)-O(1)	1,24 (2)
Rh(1)-C(4)	2,265 (18)	C(2)-O(2)	1,18 (2)
Rh(1)-C(5)	2,222 (18)	C(3)-O(3)	1,19 (2)
Rh(1)-C(6)	2,220 (16)	C(4)-C(5)	1,37 (3)
Rh(1)-C(7)	2,266 (15)	C(4)-C(8)	1,43 (2)
Rh(1)-C(8)	2,275 (16)	C(5)-C(6)	1,40 (2)
Rh(2)-Rh(3)	2,705 (2)	C(6)-C(7)	1,44 (2)
Rh(2)-C(1)	1,890 (14)	C(7)-C(8)	1,40 (2)
Rh(2)-C(2)	1,972 (14)	C(9)-C(10)	1,35 (2)
Rh(2)-C(3)	3,397 (14)	C(9)-C(13)	1,36 (2)
Rh(2)-C(9)	2,251 (15)	C(10)-C(11)	1,43 (2)
Rh(2)-C(10)	2,263 (16)	C(11)-C(12)	1,47 (2)
Rh(2)-C(11)	2,184 (16)	C(12)-C(13)	1,40 (2)
Rh(2)-C(12)	2,224 (16)	C(14)-C(15)	1,40 (2)
Rh(2)-C(13)	2,251 (15)	C(14)-C(18)	1,38 (2)
Rh(3)-C(1)	2,930 (14)	C(15)-C(16)	1,37 (2)
Rh(3)-C(2)	2,781 (13)	C(16)-C(17)	1,46 (3)
Rh(3)-C(3)	1,751 (15)	C(17)-C(18)	1,41 (2)
Rh(3)-C(14)	2,261 (15)		

Tabelle 5. *Winkel innerhalb des Moleküls mit Standardabweichungen*

Rh(2)-Rh(1)-Rh(3)	61,60 (4)°	C(6)-C(7)-C(8)	108,8 (13)°
C(1)-Rh(1)-C(2)	94,0 (6)	C(7)-C(8)-C(4)	105,4 (14)
C(1)-Rh(2)-C(2)	96,8 (6)	C(13)-C(9)-C(10)	111,3 (14)
Rh(1)-Rh(2)-Rh(3)	59,98 (4)	C(9)-C(10)-C(11)	107,7 (15)
Rh(1)-Rh(3)-Rh(2)	58,42 (4)	C(10)-C(11)-C(12)	105,9 (14)
Rh(1)-Rh(3)-C(3)	86,8 (5)	C(11)-C(12)-C(13)	105,4 (13)
Rh(2)-Rh(3)-C(3)	97,0 (5)	C(12)-C(13)-C(9)	109,6 (14)
Rh(1)-C(1)-Rh(2)	84,5 (5)	C(18)-C(14)-C(15)	111,3 (14)
Rh(1)-C(2)-Rh(2)	83,9 (5)	C(14)-C(15)-C(16)	105,7 (14)
Rh(3)-C(3)-O(3)	175,9 (13)	C(15)-C(16)-C(17)	110,5 (16)
C(5)-C(4)-C(8)	110,3 (16)	C(16)-C(17)-C(18)	104,4 (16)
C(4)-C(5)-C(6)	108,3 (16)	C(17)-C(18)-C(14)	108,0 (15)
C(5)-C(6)-C(7)	107,0 (14)		

Tabelle 6. *Kleinste-Quadrate-Ebenen*

Ebene	P	Q	R	S	Abweichungen in Å
Rh(1), Rh(2), Rh(3)	-3,450	8,511	6,547	2,026	
Rh(1), Rh(2), C(1), O(1), C(2), O(2)	5,400	14,232	-2,441	2,505	-0,139; -0,144; -0,025; 0,162; -0,013; 0,158
C(4), C(5), C(6), C(7), C(8)	11,489	-1,761	3,299	3,050	0,018; -0,008; -0,005; 0,016; -0,021
C(9), C(10), C(11), C(12), C(13)	9,593	-7,367	3,880	8,312	0,015; -0,022; 0,020; -0,011; -0,002
C(14), C(15), C(16), C(17), C(18)	7,086	4,188	-6,342	4,447	0,014; -0,020; 0,018; -0,009; -0,003

1963). Der Rhodium-Kohlenstoffabstand der Brückenkarbonylgruppen hat eine sehr grosse Variationsbreite (1,890 bis 2,003 Å). Die grösste Abweichung vom Mittelwert 1,953 Å beträgt 4,5 σ . Dies ist noch in der Nähe der Signifikanzgrenze. Es soll daher nicht entschieden werden, ob asymmetrische Brückenkarbonyle vorliegen. In der Literatur wird für den diskutierten Abstand ein mittlerer Wert von 2,00 Å genannt (Mills &

Paulus, 1967). Die Kohlenstoff-Sauerstoffabstände sind als normal zu betrachten.

In Fig. 2, 3 und 4 sind Projektionen auf die Rh₃-Ebene vom untersuchten Molekül, von (RhC₅H₅CO)₃ (I), das nur Brückenkarbonylgruppen besitzt (Mills & Paulus, 1966, 1967), und von (C₅H₅)₄Rh₃H (Fischer, Mills, Paulus & Wawersik, 1967; Mills & Paulus, 1968) (III) wiedergegeben. (I), (II), und (III) sind sich im prinzipiellen Aufbau der Strukturen sehr ähnlich. An jedes Rhodiumatom ist ein Cyclopentadienylring zentral π -gebunden. Der mittlere Rhodium-Kohlenstoffabstand beträgt 2,24, 2,24 bzw. 2,23 Å, der mittlere Rhodium-Cyclopentadienylringabstand 1,91, 1,90 bzw. 1,88 Å. Die Verschiedenheit der Strukturen spiegelt sich dagegen in den Rhodium-Rhodiumabständen wider:

- (I) : Rh(1)–Rh(1'): 2,622 Å, Rh(1)–Rh(2): 2,617 Å;
 (II) : Rh(1)–Rh(2) : 2,620 Å, Rh(1)–Rh(3): 2,663 Å,
 Rh(2)–Rh(3): 2,705 Å;
 (III): Rh(1)–Rh(1'): 2,715 Å, Rh(1)–Rh(2): 2,730 Å.

In (III) darf man wohl eine vollsymmetrische Ring-Ringbindung mit nahezu rotationssymmetrischer Elektronendichteverteilung annehmen, wobei die Bindungsorbitale senkrecht zur Ringebene der beiden zueinander parallelen Ringe eine Bindung eingehen. MO-Betrachtungen (Fischer & Wawersik, 1968) haben nämlich ergeben, dass sich aus den Bahnfunktionen der drei Rhodiumkerne Orbitale geeigneter Symmetrie zur Bindung eines vollsymmetrischen C₅H₅-Ringes aufbauen lassen. Röntgenographisch ist jedenfalls ein signifikanter Unterschied der Abstände C(1)–C(1') [1,39(4) Å] und C(1)–C(2) [1,51(3) Å] nicht zu belegen, zumal ein nicht zu unterschätzender Fehler durch Absorptions- und

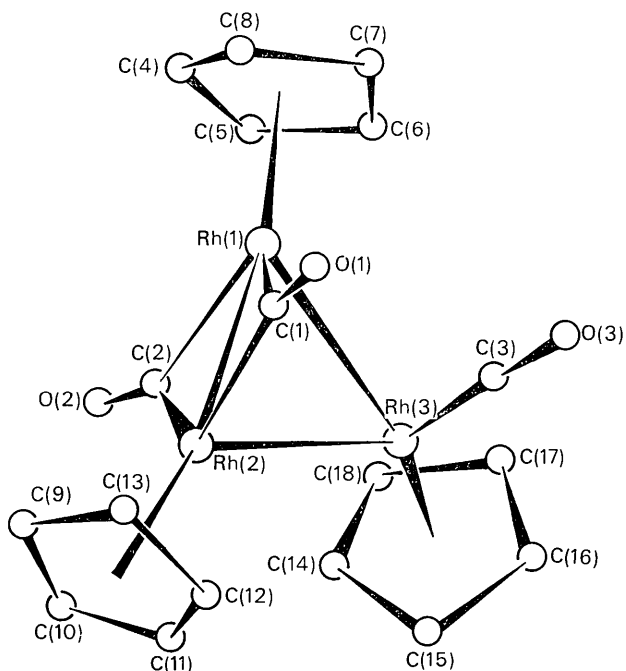


Fig. 1. Projektion von (II) längs der *c*-Achse.

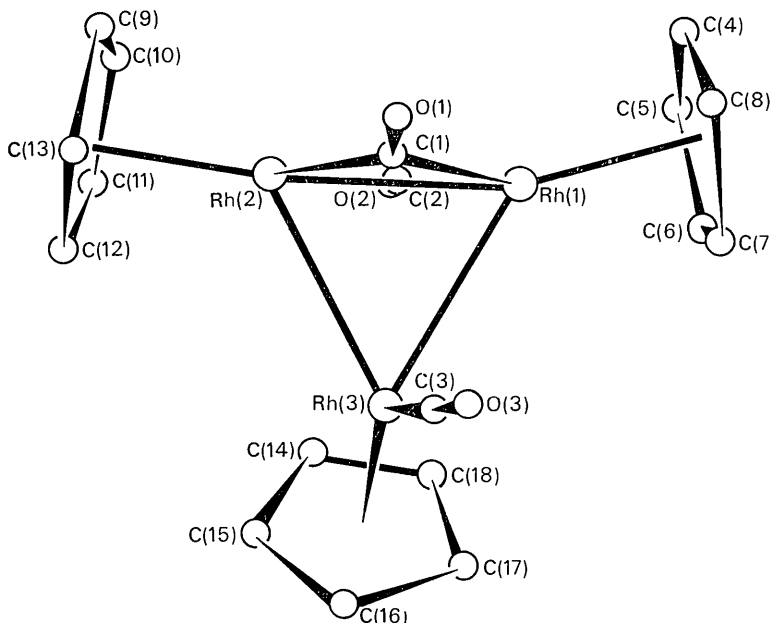


Fig. 2. Projektion von (II) auf die Rh₃-Ebene.

Abbrucheffekte vorliegt, wie man bei (I) aus den Abständen $\text{C}(6)\text{--C}(7)$ [1,30(4) Å] und $\text{C}(8)\text{--C}(9)$ [1,30(4) Å] ersehen kann.

Demgegenüber liegt bei (I) eine dreizählige Symmetrie der Rhodiumatome und der Carbonylgruppen

vor, während (II) nur noch eine einzählige Symmetrie besitzt. (III) lässt sich so mit dem Dibenzolchrom, (I) mit Benzolchromtrikarbonyl und (II) mit einer Verbindung vergleichen, bei der auch noch die Entartung der drei Carbonylgruppen aufgehoben ist.

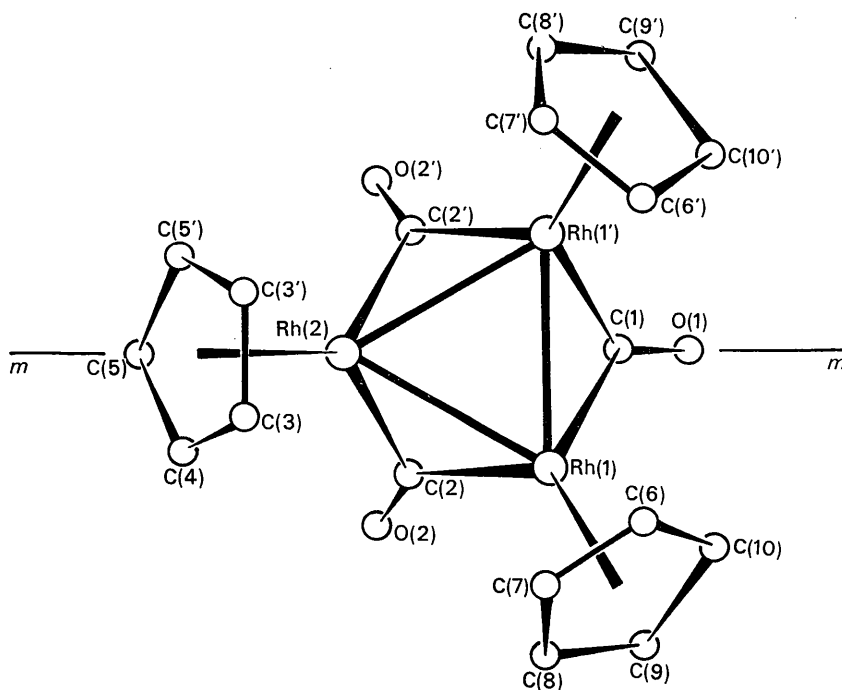


Fig. 3. Projektion von (I) auf die Rh_3 -Ebene.

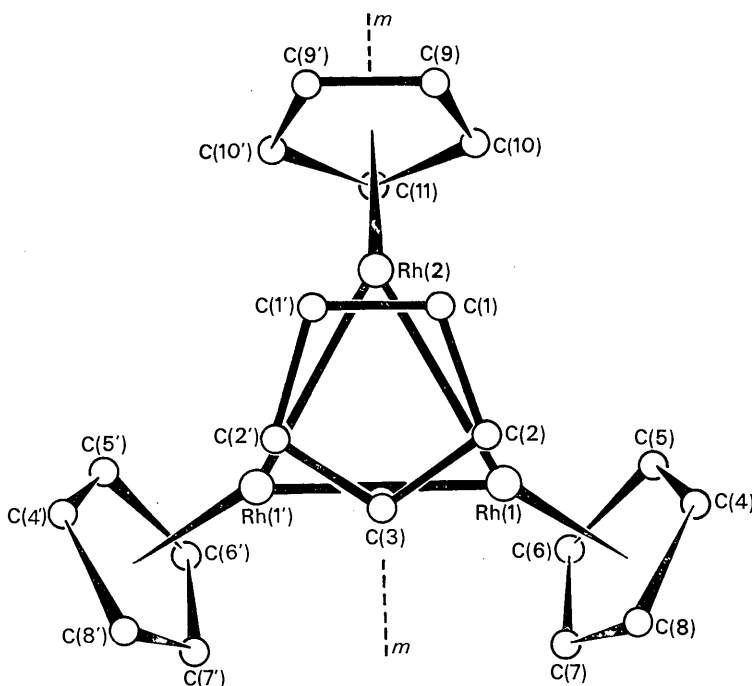


Fig. 4. Projektion von $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Rh}_3\text{H}$ auf die Rh_3 -Ebene.

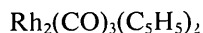
Weiterhin ist die Grösse der unterschiedlichen Rhodium–Rhodiumabstände bemerkenswert. In (I) liegen meines Wissens die kürzesten bisher beobachteten Rhodium–Rhodiumabstände vor (Mills & Paulus, 1967). In (III) sind diese Abstände um 0,1 Å länger. In (II) gleicht Rh(2)–Rh(3) den Abständen in (III), Rh(1)–Rh(2) denen in (I) und Rh(1)–Rh(3) liegt zwischen diesen Extremwerten. C(3)–O(3) ist, wie schon angeführt, näher bei Rh(1) als bei Rh(2), was eine Verkürzung von Rh(1)–Rh(3) zur Folge zu haben scheint.

Bei allen drei Verbindungen kann man keine Koordinationszahl im klassischen Sinn definieren. Nur Rh(3) in (II) besässe die Koordinationszahl 6, während bei allen anderen Rhodiumatomen diese Zahl formal 7 beträgt, wenn man den Cyclopentadienylring als dreizählig ansieht.

Bei (III) ist dabei vorausgesetzt, dass das Wasserstoffatom von jedem Rhodium gleich weit entfernt ist und so je eine Koordinationsstelle besetzen kann. Wie bei anderen Rhodium (I)-Verbindungen wird aber eine Edelgasschale erreicht. Zum Vergleich seien die Koordinationszahl 5 in $\text{HRh}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$ (La Placa & Ibers, 1963) und die Koordinationszahl 6 in



(Dahl, Martell & Wampler, 1961) oder



(Mills & Nice, 1967) angeführt.

Auf die bindungstheoretischen Probleme wurde nicht eingegangen. Dies soll den theoretischen Chemikern überlassen bleiben.

Der Lochstreifen zur Steuerung des Diffraktometers wurde mit einem Algol-Programm nach E. Hädicke erstellt. Die Auswertung der Messergebnisse besorgte ein Algol-Programm von R. Langer. Das Programm zur Messung der Intensitäten für die Absorptionskorrektur und deren Auswertung wurde von R. Huber und G. Kopfmann angefertigt. Für alle anderen Rechnungen wurde das Programmsystem X-Ray 63 der University of Washington benützt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr W. Hoppe und seinen Mitarbeitern für das grosszügige Überlassen von Instituteinrichtungen und Rechenprogrammen. Herrn Prof. Dr E. O. Fischer und Herrn Prof. Dr H. P. Fritz danke ich für ihr förderndes Interesse an dieser Arbeit. Ausserdem wurde meine Arbeit von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unterstützt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für ein Stipendium.

Literatur

- BAILEY, N. A., COATES, E., ROBERTSON, G. B., BONATI, F. & UGO, R. (1967). *Chem. Comm.*, 1041.
- BERGHUIS, J., HAANAPPEL, IJ. M., POTTERS, M., LOOPSTRA, B. O., MACGILLAVRY, C. H. & VEENENDAAL, A. L. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 478.
- CHURCHILL, M. R. (1965). *Inorg. Chem.* **4**, 1734.
- COREY, E. R., DAHL, L. F. & BECK, W. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1202.
- DAHL, L. F., MARTELL, C. & WAMPLER, D. L. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1761.
- DUNITZ, J. D., ORGEL, L. E. & RICH, A. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 373.
- FISCHER, E. O., MILLS, O. S., PAULUS, E. F. & WAWERSIK, H. (1967). *Chem. Comm.* 643.
- FISCHER, E. O. & WAWERSIK, H. (1968). **B101**, 150.
- HÜBER, R. & KOPFMANN, G. (1967). Vortrag auf der 9. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- LA PLACA, S. J. & IBERS, J. A. (1963). *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3501.
- MILLS, O. S. & NICE, J. P. (1967). *J. Organometall. Chem.* **10**, 337.
- MILLS, O. S. & PAULUS, E. F. (1966). *Chem. Comm.* 815.
- MILLS, O. S. & PAULUS, E. F. (1967). *J. Organometall. Chem.* **10**, 331.
- MILLS, O. S. & PAULUS, E. F. (1968). *J. Organometall. Chem.* **11**, 587.
- PAULUS, E. F., FISCHER, E. O., FRITZ, H. P. & SCHUSTER-WOLDAN, H. (1967). *J. Organometall. Chem.* **10**, 3.
- THOMAS, L. H. & UMEDA, K. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 293.