

Cobaltocenium-hydrogendichlorid, $[\text{CoCp}_2]\text{HCl}_2$

VON IRINA SENS, KARIN RUHLANDT-SENGE UND ULRICH MÜLLER

Fachbereich Chemie der Universität, Hans-Meerwein-Strasse, W-3550 Marburg, Deutschland

(Eingegangen am 11. Juli 1991; angenommen am 27. September 1991)

Abstract. Bis(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt(1+) hydrogendichloride, $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+ \cdot \text{HCl}_2^-$, $M_r = 261,0$, monoclinic, $P2_1/m$, $a = 7,007$ (1), $b = 8,468$ (2), $c = 9,537$ (4) Å, $\beta = 109,4$ (4)°, $V = 533,9$ (5) Å³, $Z = 2$, $D_x = 1,62$ g cm⁻³, $\text{Mo K}\alpha$, $\lambda = 0,7107$ Å, $\mu = 20,0$ cm⁻¹, $F(000) = 264$, $T = 293$ K, $R = 0,039$, $wR = 0,021$ for 769 unique observed reflexions. The $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ ions have the sandwich-type structure with nearly coplanar C_5H_5 rings in eclipsed conformation and a mean $\text{Co}-\text{C}$ length of 2,021 Å. The $[\text{Cl}-\text{H}\cdots\text{Cl}]^-$ ion has a $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ distance of 3,109 (3) Å. Each cation is surrounded by four anions and six cations, each anion has four cationic and two anionic neighbours.

Experimentelles. $[\text{CoCp}_2]\text{HCl}_2$ haben wir auf drei verschiedene Arten hergestellt:

(1) Auf festes Cobaltoceniumchlorid wurde ein Überschuß von Chlorwasserstoff bei 77 K kondensiert. Nach Entfernen der Kühlung verdampfte überschüssiges HCl . Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 gelöst, nach Zusatz von CCl_4 kristallisierte gelbbraunes $[\text{CoCp}_2]\text{HCl}_2$ bei 233 K. Es wurde abgefrittet und in Vakuum getrocknet.

(2) In eine Lösung von $[\text{CoCp}_2]\text{Cl}$ in H_2CCl_2 wurde gasförmiges HCl eingeleitet. Nach Zusatz von CCl_4 kristallisierte $[\text{CoCp}_2]\text{HCl}_2$ bei 233 K.

(3) Eine Lösung von 368 mg $[\text{CoCp}_2]\text{Cl}$ in 20 ml H_2CCl_2 wurde mit 240 mg KO_2 versetzt. Nach zweitägigem Rühren der Suspension bei Raumtemperatur wurde filtriert, die Lösung wurde eingengt und bei 233 K kristallisierte dann $[\text{CoCp}_2]\text{HCl}_2$.

Alle drei Proben wiesen richtige Elementaranalysen (C, H, Cl) auf.

Kristall aus Synthese (3), $0,10 \times 0,14 \times 0,31$ mm. Diffraktometer Enraf-Nonius, CAD-4, $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0,7107$ Å), ω -scan, $\Delta\omega = (1,2 + 0,35\tan\theta)^\circ$. Gitterparameter aus 14 Reflexen mit $14 < \theta < 25^\circ$. Meßbereich $2 \leq \theta \leq 24^\circ$, $-4 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 9$, $-10 \leq l \leq 10$. Kontrollreflexe 020 und 002 zeigten Intensitätsschwankungen $< 2\%$. 1480 Reflexe gemessen, davon 872 unabhängig, $R_{\text{int}} = 0,017$, 131 unbeobachtet mit $F < 3\sigma(F)$. Empirische Absorptionskorrektur nach ψ -scans, relative Transmissionsfaktoren 67,7 bis

Tabelle 1. Atomkoordinaten und Parameter für den isotropen (H-Atome) bzw. äquivalenten isotropen Temperaturfaktor (Å²)
$$U_{\text{äq}} = (U_{11} + U_{22} + U_{33})/3.$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$ bzw. U_{iso}
Cl(1)	0,1372 (3)	0,25000 (0)	0,2122 (2)	0,0685 (7)
H	0,32 (1)	0,25000 (0)	0,270 (7)	0,16 (3)
Cl(2)	0,6057 (2)	0,25000 (0)	0,3546 (2)	0,0717 (7)
Co	0,3864 (1)	0,25000 (0)	0,77255 (8)	0,0342 (2)
C(1)	0,6280 (8)	0,25000 (0)	0,9625 (6)	0,049 (2)
C(2)	0,6322 (5)	0,1156 (5)	0,8765 (5)	0,051 (2)
C(3)	0,6375 (6)	0,1663 (4)	0,7382 (5)	0,054 (2)
C(4)	0,1263 (9)	0,25000 (0)	0,8223 (7)	0,071 (3)
C(5)	0,1377 (7)	0,1160 (5)	0,7365 (6)	0,065 (2)
C(6)	0,1508 (6)	0,1677 (5)	0,6028 (5)	0,065 (2)

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und Winkel (°)

$M(1), M(2) = \text{Ringmitten der C}_5\text{-Ringe.}$

Co—C(1)	2,029 (5)	Co—C(4)	2,030 (7)
Co—C(2)	2,028 (4)	Co—C(5)	2,011 (5)
Co—C(3)	2,022 (4)	Co—C(6)	2,015 (5)
C(1)—C(2)	1,408 (5)	C(4)—C(5)	1,417 (6)
C(2)—C(3)	1,399 (6)	C(5)—C(6)	1,379 (7)
C(3)—C(3a)	1,417 (6)	C(6)—C(6a)	1,394 (5)
Co—M(1)	1,635 (3)	Co—M(2)	1,629 (4)
Cl(1)—H	1,24 (7)	Cl(2)—H	1,87 (7)
Cl(1)⋯Cl(2)	3,109 (3)		
C(2)—C(1)—C(2a)	107,8 (4)	C(5)—C(4)—C(5a)	106,4 (5)
C(1)—C(2)—C(3)	108,3 (3)	C(4)—C(5)—C(6)	108,3 (4)
C(2)—C(3)—C(3a)	107,9 (4)	C(5)—C(6)—C(6a)	108,5 (4)
M(1)⋯Co⋯M(2)	177,5 (2)	Cl(1)—H⋯Cl(2)	179 (5)

100%. Strukturlösung durch direkte Methode, Verfeinerung durch Minimieren von $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$, $w = 1/\sigma^2(F)$. Wasserstoffatomlagen aus Differenz-Fourier-Synthese, isotrope Temperaturfaktoren für die H-Atome. $R = 0,039$, $wR = 0,021$, $S = 1,74$. $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0,002$; $-0,38 < \Delta\rho < 0,37$ e Å⁻³ in abschließender ΔF -Synthese. Atomformfaktoren nach Cromer & Mann (1968), f' und f'' nach Cromer & Liberman (1970). Rechenprogramme: Sheldrick (1976) und Johnson (1965). Die Atomparameter sind in Tabelle 1,* interatomare Abstände und Winkel in

* Die Liste der Strukturformfaktoren, der anisotropen Temperaturfaktoren und die Parameter der H-Atome sind bei dem British Library Document Supply Centre als Supplementary Publication No. SUP 54697 (6 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF Aktenzeichen: BX0559]

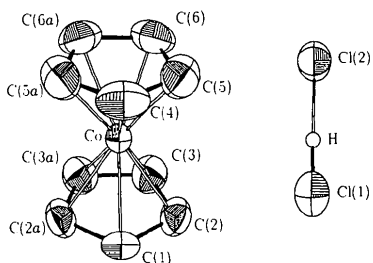


Fig. 1. Strukturen der Ionen $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)]^+$ (ohne H-Atome) und HCl_2^- mit Ellipsoiden der thermischen Schwingung (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, ausgenommen H). Beide Ionen befinden sich auf einer kristallographischen Spiegelebene, die durch die Atome Co, C(1) und C(4) sowie durch alle Atome des Anions verläuft.

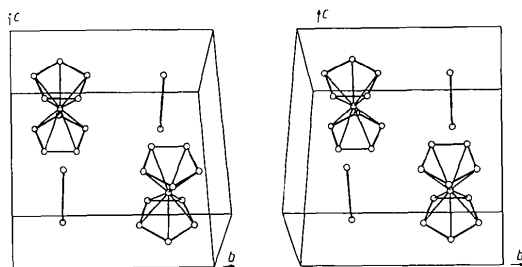


Fig. 2. Elementarzelle von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{HCl}_2$ (Stereobild, ohne H-Atome des Kations).

Tabelle 2 zusammengestellt. Kation und Anion sind in Fig. 1, die Elementarzelle in Fig. 2 gezeigt.

Verwandte Literatur. Cobaltocenium-Salze: Biegini, Calderazzo, Pampaloni & Zanazzi (1987); Hartl & Brüdgam (1989); Rohrmann, Herrmann, Herdtweck, Riede, Ziegler & Sergeson (1986); Riley & Davis (1978); Ruhlandt-Senge, Sens & Müller (1992).

Acta Cryst. (1992). C48, 743–745

Bis(méthanesulfonate) de Tétrammine-*trans*-dibromoplatine(IV) Monohydrate

PAR P. KHODADAD ET N. RODIER

Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences pharmaceutiques et biologiques, 5 Rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry CEDEX, France

(Reçu le 12 juillet 1991, accepté le 25 septembre 1991)

Abstract. Tetraammine-*trans*-dibromoplatinum(IV) bis(methanesulfonate) monohydrate, $[\text{PtBr}_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 631.2$, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 17.757(3)$, $b = 6.1899(6)$, $c = 15.637(5)$ Å, $\beta = 115.45(2)^\circ$, $V = 1552(1)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 2.701$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.7107$ Å, $\mu =$

Hydrogendichlorid-Salze: Atwood, Bott, Means, Coleman, Zhang & May (1990); Mootz, Poll, Wunderlich & Wussow (1981); Müller & Dörner (1982); Schroeder & Ibers (1968); Swanson & Williams (1970); Thewalt & Link (1991).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- ATWOOD, S. L., BOTT, S. G., MEANS, C. M., COLEMAN, A. W., ZHANG, H. & MAY, T. M. (1990). *Inorg. Chem.* **29**, 467–470.
 BIEGINI, P., CALDERAZZO, F., PAMPALONI, G. & ZANAZZI, P. F. (1987). *Gazz. Chim. Ital.* **117**, 27.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 CROMER, D. T. & MANN, J. B. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 321–324.
 HARTL, H. & BRÜDGAM, I. (1989). *Z. Naturforsch. Teil B*, **44**, 936–941.
 JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Bericht ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
 MOOTZ, D., POLL, W., WUNDERLICH, H. & WUSSOW, H. G. (1981). *Chem. Ber.* **114**, 3499–3504.
 MÜLLER, U. & DÖRNER, H.-D. (1982). *Z. Naturforsch. Teil B*, **37**, 198–200.
 RILEY, P. E. & DAVIS, R. E. (1978). *J. Organomet. Chem.* **152**, 209–219.
 ROHRMANN, J., HERRMANN, W. A., HERDTWECK, E., RIEDE, J., ZIEGLER, M. & SERGESON, G. (1986). *Chem. Ber.* **119**, 3544–3557.
 RUHLANDT-SENSE, K., SENS, I. & MÜLLER, U. (1992). *Z. Naturforsch. Teil B*, **46**. Im Druck.
 SCHROEDER, L. W. & IBERS, J. A. (1968). *Inorg. Chem.* **7**, 594–599.
 SHELDRICK, G. M. (1976). *SHELX76*. Program für die Kristallstrukturbestimmung. Univ. Cambridge, England.
 SWANSON, J. S. & WILLIAMS, J. M. (1970). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 271–276.
 THEWALT, U. & LINK, U. (1991). *Z. Naturforsch. Teil B*, **44**, 293–295.

14.5 mm^{-1} , $F(000) = 1184$, $T = 293(1) \text{ K}$, $R = 0.026$ for 2171 unique reflections. The title compound is not isostructural with $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_4] \cdot 2\text{CH}_3\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ which has the symmetry $C2/m$. However, its structure is closely related to that of this compound. Both Pt atoms have octahedral environments. Bond