

Wasserstoffatome, wurden anisotrop verfeinert. Die Verfeinerung ergab $R = 0.064$, und $R_w = 0.079$ ($w = 1/\sigma^2(F_o)$). Die letzte Fourier-Synthese ergab $\Delta\rho_{\max} = 4.22 \text{ \AA}^{-3}$ (in der Nähe des Hg-Atoms). Die Wasserstoffatome der Wassermoleküle wurden nicht in die Verfeinerung einbezogen. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56190, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [12] X. Yang, S. E. Johnson, C. B. Knobler, M. F. Hawthorne, unveröffentlicht.
 [13] D. S. Brown, A. G. Massey, D. A. Wickens, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1978**, *34*, 1695.
 [14] Die ^{199}Hg -NMR-Spektren werden bei 25°C mit einem Bruker-500-Spektrometer bei 89.6 MHz und Breitbandentkopplung aufgenommen. Externer Standard: 1.0 M Lösung von PhHgCl in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ (chemische Verschiebung $\delta = -1187$ relativ zu reinem Me_2Hg). Zum Iodid austausch wurde eine 0.073 M Lösung von **1** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ verwendet.
 [15] P. D. Godfrey, M. L. Heffernan, D. F. Kerr, *Aust. J. Chem.* **1964**, *17*, 701.
 [16] a) G. Thiele, K. Brodersen, H. Frohning, *Z. Naturforsch. B* **1981**, *36*, 180; b) F. H. Kruse, *Acta Crystallogr.* **1963**, *16*, 105.
 [17] M. A. Sen, N. K. Wilson, P. D. Ellis, J. D. Odom, *J. Magn. Reson.* **1975**, *19*, 323.

Synthese, Struktur und Bindungsverhältnisse von $[\text{CpCoW}_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6]$ sowie Bemerkungen über gemeinsame Eigenschaften von CO und CpCo**

Von Malcom H. Chisholm*, Victor J. Johnston,
 Odile Eisenstein und William E. Streib

Die Isolobal-Analogie und der Grenzorbital(FMO)-Formalismus (FMO = Frontier Molecular Orbital) sind wertvolle Hilfsmittel, um Einblick in die Bindungsverhältnisse von metallorganischen Verbindungen zu erhalten und um Synthesestrategien für neue Moleküle zu entwickeln^[1]. Die kürzlich erschienene Arbeit über die Darstellung und Struktur von $[\text{Cp}_2\text{Co}_2]$ ^[2] ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) veranlaßte uns nun, über die Synthese und Charakterisierung der Titelverbindung **1** sowie über die interessante, aus der Isolobalbeziehung zwischen CO und CpCo resultierende Analogie zum CO-verbrückten Komplex **2**^[3] zu berichten.



In Hexan entsteht aus Jonas-Reagens $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ ^[4] und $[\text{W}_2(\text{OCH}_2t\text{Bu})_6(\text{py})_2]$ ^[5] (py = Pyridin) bei 25°C der Komplex **1**, welcher in ca. 50% Ausbeute in Form dunkelgrüner Kristalle isoliert werden kann. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **1** in C_6D_6 stehen in Einklang mit den Ergebnissen einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse^[6]. Die Molekülstruktur von **1** ist in Abbildung 1 wiedergegeben.

Das W_2O_6 -Grundgerüst von **1** entspricht im wesentlichen dem im Komplex **2**. Die Bindungsverhältnisse in **2** wurden mit Fenske-Hall-MO-Rechnungen^[7] untersucht und mit dem FMO-Formalismus analysiert, wobei eine Wechselwirkung der MOs des $(\text{HO})_2\text{W}(\mu\text{-OH})_2\text{W}(\text{OH})_2$ -Fragments mit den MOs von CO zugrunde gelegt wurde^[3b] (Abb. 2). Die

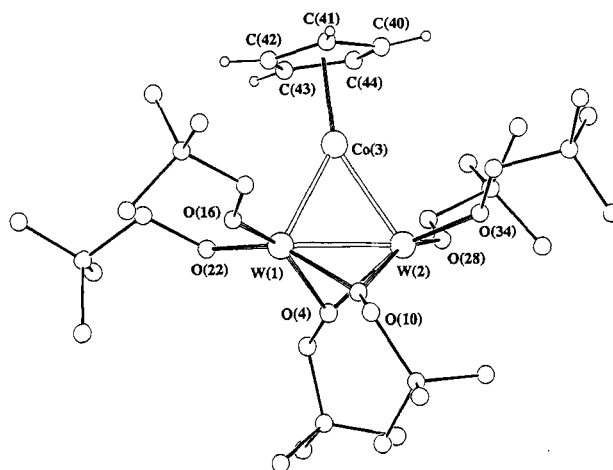


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Wichtige Abstände [\AA]: W(1)-W(2) 2.504(2), Co-W(1) 2.281(4), Co-W(2) 2.340(4), W-O_{term.} 1.89(2), W-O_{verbr.} 2.06(2). Die beiden letzten Angaben sind Durchschnittswerte.

MOs von **1** wurden auf die gleiche Weise durch Kombination der MOs des $(\text{HO})_2\text{W}(\mu\text{-OH})_2\text{W}(\text{OH})_2$ -Fragments mit den MOs von CpCo konstruiert (Abb. 3)^[8]. Der wichtigste Un-

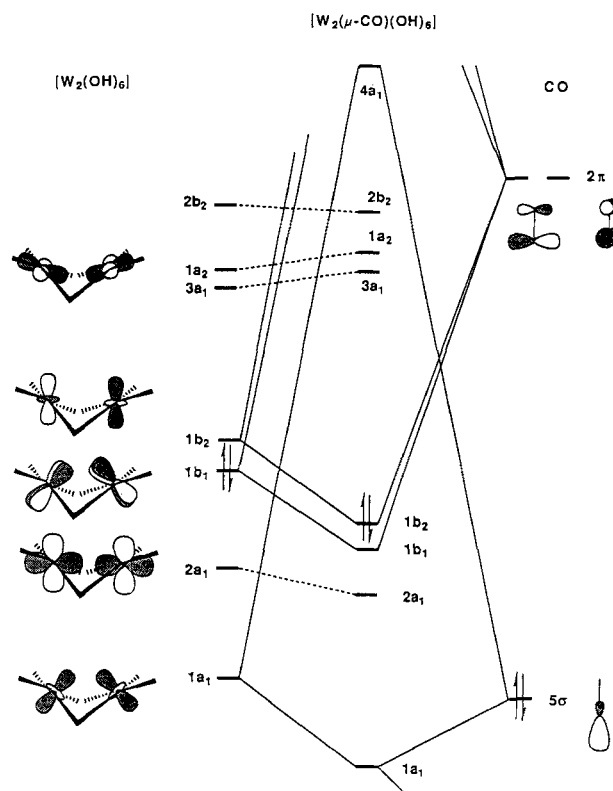


Abb. 2. MO-Diagramm des hypothetischen $[\text{W}_2(\mu\text{-CO})(\text{OH})_6]$ aus der Wechselwirkung der MOs des $(\text{HO})_2\text{W}(\mu\text{-OH})_2\text{W}(\text{OH})_2$ -Fragments (links) und CO (rechts). Das HOMO kann an dem eingezeichneten Elektronenpaar erkannt werden.

terschied zwischen den Bindungsverhältnissen von **1** und **2** ist im jeweiligen HOMO begründet: In **1** ist es ein nichtbindendes Co-(W-W)-MO, in **2** ein bindendes MO, das einer Metall-Kohlenstoff-Bindung ($\text{M-d}_\pi \rightarrow \text{CO-}\pi^*$) zugeordnet werden kann.

Die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse in **1** und **2** ist, wie in Schema 1 gezeigt, in der Isolobalbeziehung zwischen CO und CpCo begründet. Sowohl CO als auch CpCo haben

[*] Prof. M. H. Chisholm, Dr. V. J. Johnston, Dr. W. E. Streib
 Department of Chemistry and Molecular Structure Center
 Indiana University, Bloomington, IN 47405 (USA)

Dr. O. Eisenstein
 Laboratoire de Chimie Théorique, Bâtiment 490
 Centre de Paris-Sud, F-91450 Orsay (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Department of Energy, Office of Basic Sciences, Chemical Division, gefördert. O. E. dankt dem Centre National de la Recherche Scientifique und der National Science Foundation für die Finanzierung ihres Aufenthalts an der Indiana University.

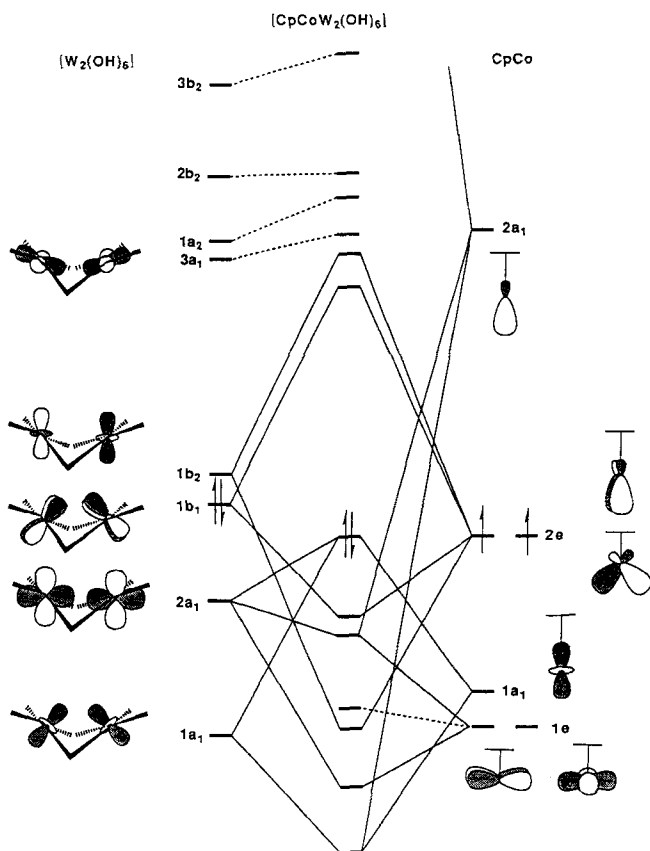
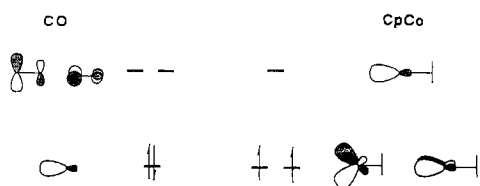


Abb. 3. MO-Diagramm des hypothetischen [CpCoW₂(OH)₆] aus der Wechselwirkung der MOs der Fragmente CpCo (rechts) und W₂(OH)₆ (links). Das HOMO kann an dem eingezeichneten Elektronenpaar erkannt werden.

jeweils einen σ - und einen π -Orbitalsatz mit insgesamt zwei Elektronen. Die Abfolge der relativen Energien dieser Sätze ist jedoch umgekehrt: Für CO ist das σ -Orbital das 5 σ -MO, das Orbital des freien Elektronenpaares am Kohlenstoff, während es sich beim π -Orbital von CpCo um ein hochliegendes Valenz-Hybridorbital eines ML₃-Fragments handelt. Anhand der in Schema 1 gezeigten Grenzorbitale läßt sich für einen hypothetischen linearen Komplex [CpCo(CO)] leicht eine Bindung konstruieren, wobei ein Molekül mit einem Triplett-Zustand und einer formalen Co-CO- $\sigma^2\pi^2$ -Doppelbindung resultiert^[9]. Für das lineare Dimer [Cp₂Co₂]



Schema 1.

müßten die relativen Energien der bindenden σ - und π -Molekülorbitale rechnerisch ermittelt werden. Aufgrund des beobachteten kurzen Co-Co-Abstands^[2] erscheint die Formulierung einer Co-Co-Doppelbindung mit vier Elektronen in einem σ, π -Orbitalsatz jedoch nicht abwegig. In Anbetracht des beobachteten Paramagnetismus^[2] kommt eine einfache Einelektronen-MO-Beschreibung nicht in Frage, da Konfigurationswechselwirkungen in Betracht gezogen werden müssen^[10]. Die Isolobal-Analogie und der FMO-Formalismus können auch für die Beschreibung eines hypothetischen (CO)₂-Dimers herangezogen werden. Ein erster Ansatz mit zwei ein lineares OCCO-Molekül ergebenden CO-Molekü-

len würde zu abstoßenden Wechselwirkungen führen, da beide σ - und σ^* -Orbitale besetzt sind^[1b]. Für den Fall kurzer C-C-Abstände käme das aus der Wechselwirkung der in Phase befindlichen CO- π^* -MOs resultierende, bindende π -MO unterhalb des σ^* -MOs zu liegen, was wiederum zu einem mit vier Elektronen besetzten σ, π -Orbitalsatz führen würde. Im Dianion (OCCO)²⁻, welches einen kurzen C-C-Abstand aufweist, liegt formal eine C-C- $\sigma^2\pi^4$ -Dreifachbindung vor. Das Dianion (OCCO)²⁻ kann in Gegenwart von Kationen im Kristallgitter^[11] oder durch Komplexbildung durch ein Übergangsmetall, nach reduktiver Kupplung zweier Carbonylliganden, als Alkin^[12] stabilisiert werden.

Wir haben den Cluster [CpCoW₂(OCH₂tBu)₆] **1** hergestellt und seine strukturelle Ähnlichkeit mit [W₂(μ -CO)(OtBu)₆] **2** konstatiert. Die Isolobalbeziehung zwischen CpCo und CO führt zu interessanten Analogien, wie die Abfolge **1**, **2**, [CpCo(CO)], [CpCo₂Co₂] und (OCCO)²⁻ erkennen läßt. Die Grenzorbitale von Molekülen des Typs [W₂(OR)₆], seien es die in nicht verbrückten Grundzuständen oder die in verbrückten, angeregten Zuständen, sollten sie zu vielseitigen Templaten für die Darstellung einer breiten Palette von Heterometallclustern machen, so wie auch die Anlagerung ungesättigter Kohlenwasserstoff-Fragmente möglich ist^[13].

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden unter Stickstoff in Sauerstoff-freien Solventien durchgeführt. Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften hergestellt.

1: [W₂(OCH₂tBu)₆(py)₂] (1.015 mg, 0.97 mmol), [CpCo(C₂H₅)₂] (200 mg, 1.11 mmol) und Hexan (20 mL) werden bei 25 °C zwei Tage gerührt. Die flüchtigen Komponenten werden im Vakuum entfernt und **1** (480 mg, 0.48 mmol, 49%) wird bei -20 °C aus Dimethoxyethan umkristallisiert. Korrekte C,H-Analyse.

¹H-NMR (C₆D₆, 25 °C, 300 MHz): δ = 4.68 (5H; Cp), 4.49 (d, J(H,H) = 10.2 Hz, 4H; OCH₂CMe₃), 4.27 (d, J(H,H) = 10.2 Hz, 4H; OCH₂CMe₃), 4.17 (s, 4H; OCH₂CMe₃), 1.16 (s, 36H; OCH₂CMe₃), 0.94 (s, 18H; OCH₂CMe₃); ¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆, 25 °C, 75 MHz): δ = 80.8 (5C; Cp), 85.7 (4C; OCH₂CMe₃), 84.4 (2C; OCH₂CMe₃), 34.3 (OCH₂CMe₃), 27.0 (OCH₂CMe₃).

Eingegangen am 23. Januar 1992 [Z 5143]

CAS-Registry-Nummern:

1, 141805-49-4; [W₂(OCH₂tBu)₆(py)₂], 88608-50-8; [CpCo(C₂H₅)₂], 69393-67-5; [CpCoW₂(OH)₆], 141805-50-7; [W₂(μ -CO)(OH)₆], 103671-08-5.

- [1] a) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 711; b) T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo, *Orbital Interactions in Chemistry*, Wiley, New York, **1985**; c) F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 89; d) K. P. Hall, D. M. P. Mingos, *Prog. Inorg. Chem.* **1984**, *32*, 237.
- [2] J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1124.
- [3] a) M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *Organometallics* **1985**, *4*, 986; b) P. J. Blower, M. H. Chisholm, D. L. Clark, B. W. Eichhorn, *ibid.* **1986**, *5*, 2125.
- [4] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 716; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005.
- [5] M. Akiyama, M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Etxine, D. A. Haitko, D. Little, P. E. Fanwick, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2321.
- [6] Kristallstrukturdaten von **1**: Zellparameter bei -173 °C: a = 18.811(2), b = 21.288(3), c = 20.854(3) Å, β = 97.65(1)°, monoklin, Raumgruppe P2₁/n; Z = 8; μ = 60.98 cm⁻¹ (analytische Korrektur); 5831 Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$; 384 Parameter; $R(R_w)$ = 0.065 (0.066). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 329, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] M. B. Hall, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 768.
- [8] Als Basisfunktionen für die MO-Berechnung von [CpCoW₂(OH)₆] wurden die mit dem Fenske-Hall-Programm gelieferten Werte verwendet. Siehe F. Herman, S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., USA, **1963**; B. E. Bursten, R. F. Fenske, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 3138; B. E. Bursten, R. J. Jensen, R. F. Fenske, *ibid.* **1978**, *68*, 3320. Aus Konsistenzgründen wurde die Berechnung von [W₂(μ -CO)(OH)₆] mit diesen Basisfunktionen wiederholt.

- [9] P. Hofmann, M. Padmanabhan, *Organometallics* **1983**, 2, 1273; T. Ziegler, V. Tschinke, L. Fan, A. D. Beche, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 9177. [CpCoCO] wurde auch als reaktives Intermediat postuliert, siehe: W.-S. Lee, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 127, 87.
- [10] a) M. B. Hall, *Polyhedron* **1987**, 6, 679; b) Kürzlich ist in dieser Zeitschrift eine Arbeit erschienen, die sich kritisch mit der Frage nach der Existenz einer unverbrückten Co-Co-Doppelbindung in $[\text{Cp}_2^*\text{Co}_2]$ auseinandersetzt: H. B. Abrahamson, G. P. Niccolai, D. M. Heinekey, C. P. Casey, B. E. Bursten, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 471.
- [11] a) J. Liebig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1834**, 11, 182; b) E. Weiss, W. Büchner, *Helv. Chim. Acta* **1963**, 46, 1121; W. Büchner, *ibid.* **1963**, 46, 2111.
- [12] R. N. Vrtis, C. P. Rao, S. Warner, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2669; R. N. Vrtis, S. Liu, C. P. Rao, S. G. Bott, S. J. Lippard, *Organometallics* **1991**, 10, 275.
- [13] a) Allgemeine Übersicht: M. H. Chisholm, D. L. Clark, M. J. Hampden-Smith, D. Hoffman, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 432; b) Ethene: R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1026; c) Allene: R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, M. J. Hampden-Smith, J. C. Huffman, K. Foltling, P. Ellis, B. A. Higgins, *ibid.* **1989**, 101, 1547 bzw. **1989**, 28, 1523; S. T. Chacon, M. H. Chisholm, K. Foltling, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *Organometallics* **1991**, 10, 3722; d) Butadiene: M. H. Chisholm, J. C. Huffman, E. A. Lucas, E. B. Lubkovsky, *ibid.* **1991**, 10, 3424; e) α - β -ungesättigte Ketone: M. H. Chisholm, E. A. Lucas, A. C. Sousa, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 847.

Mößbauer-spektroskopisch beobachtete Ligandendynamik in $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ -Ionen; Hinweise auf „tunnelnde“ Hydridoliganden**

Von Gary J. Long*, Fernande Grandjean und Kenton H. Whitmire

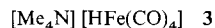
Lösungs-^[1-3] und Festkörper-MAS-¹³C-NMR-Spektroskopie^[4-8] (MAS = Magic Angle Spinning) sowie Mößbauer-Spektroskopie^[9-11] sind nützliche Methoden für das Auffinden dynamischer Prozesse in metallorganischen Verbindungen und Clustern. Wir berichten jetzt erstmals über Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen der Bewegung des Eisenatoms in einer Reihe von Salzen mit dem Anion $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$. Hanson und Whitmire^[8] haben mit dynamischer MAS-¹³C-NMR-Spektroskopie an **1** und **2** einen Austausch der axialen und äquatorialen Carbonylliganden in $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ nachweisen können. Dieser Austausch



kann über eine Berry-Pseudorotation^[12] oder, was vielleicht wahrscheinlicher ist, durch einen „tunnelnden“ Hydridoliganden innerhalb des Anions zustande kommen („tunneln“ ist hier im Sinne eines Platzwechsels zu verstehen und nicht als quantenchemischer Tunneleffekt). Die Autoren geben für den Axial/äquatorial-Austausch in **2** eine Aktivierungsenergie von $29 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ an. Die Mößbauer-spektroskopisch beobachtete Verschiebung des Eisenatoms

spricht stark für die Anwesenheit von tunnelnden Hydridoliganden im Anion.

Die 78 K-Mößbauer-Spektren^[13] von **1**, **2** und dem $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ -Salz **3** sind sehr ähnlich und enthalten ein einziges Quadrupoldublett. Im Gegensatz dazu sind die Spektren bei



295 K^[14] sehr verschieden: **1** zeigt ein Quadrupoldublett, **2** stark verbreiterte Absorptionsbanden und **3** zeigt bei dieser Temperatur gar keine Absorption. Der Logarithmus der Fläche unter der Absorptionslinie aufgetragen gegen die Temperatur (Abb. 1) zeigt eine Abweichung von der erwarteten linearen Abhängigkeit nach dem Debye-Modell^[10] oberhalb von ca. 240 K (**1**), 220 K (**2**) und 180 K (**3**). Die bei

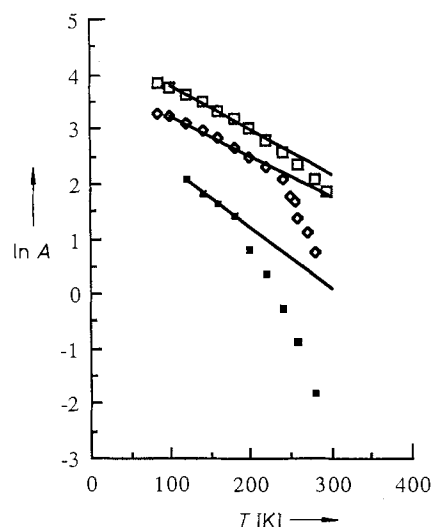


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit des Logarithmus der Fläche A unter den Absorptionslinien für **1** (□), **2** (○) und **3** (■). Die logarithmische Skala wurde nicht normiert, die relativen Werte für die verschiedenen Verbindungen sind daher willkürlich.

höheren Temperaturen beobachteten sehr kleinen Flächen unter den Absorptionslinien – die rückstoßfreien Anteile – resultieren aus einer Bewegung des Eisenatoms. Bei **2** fällt die Temperatur, bei der diese Bewegung einsetzt, mit der Koaleszenztemperatur für die Signale der äquatorialen und axialen Carbonylliganden im MAS-¹³C-NMR-Spektrum zusammen^[8]. Leider sind die Strukturen von **2**^[8] und **3** im Festkörper nicht bekannt, aber die Strukturbestimmung von **1**^[15] bei Raumtemperatur zeigt für das $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ -Ion eine Geometrie, die zwischen einem Hydrid-überdachten Tetraeder und einer trigonalen Bipyramide mit einem axialen Hydridoliganden angesiedelt ist.

Die Bewegung des Eisenatoms, die sich Mößbauer-spektroskopisch in der Temperaturabhängigkeit des Logarithmus der Fläche unter den Absorptionslinien widerspiegelt, könnte nach dem gleichen Prinzip behandelt werden, mit dem man die Hydrid-Diffusion in Niob^[16] erklärt hat. Die Temperaturabhängigkeit der Menge der rückstoßfreien Anteile, die proportional zur Fläche unter den Absorptionslinien ist, kann durch Gleichung (1) ausgedrückt werden,

$$f_{\text{eff}}(T) = f_{\text{vib}}(T)f_{\text{st}}(T) \quad (1)$$

wobei $f_{\text{vib}}(T)$ der normale, aus der Gitterschwingung resultierende rückstoßfreie Anteil ist, und $f_{\text{st}}(T)$ den Verlust an Flä-

[*] Prof. G. J. Long
Department of Chemistry
University of Missouri-Rolla
Rolla, MO 65401 (USA)

Prof. F. Grandjean
Institut de Physique, B5, Université de Liège

Prof. K. H. Whitmire
Department of Chemistry, Rice University

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society und durch einen NATO Cooperative Scientific Research Grant (Nr. 86/685) gefördert.