

Die Struktur des Kobalt-Clusters $\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Co}_4$

Gottfried Huttner* und Hans Lorenz

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21
Eingegangen am 28. August 1974

Die Struktur von Tetrakis(1–5- η -cyclopentadienyl)tetrahydridotetrakobalt (**1**, $\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Co}_4$) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle und ist isotyp mit Tetrakis(1–5- η -cyclopentadienyl)trihydridotetranickel (**2**, $\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ni}_4$). Eine erste Näherungslösung der Struktur wurde mit den Atompositionen von **2** erhalten; die Verfeinerung führte zu einem R_1 -Wert = 0.059. Die Verbindung besteht aus einem leicht verzerrten Tetraeder aus Kobaltatomen, von denen jedes einen planaren π -gebundenen Cyclopentadienylring trägt. Alle vier Tetraederflächen des Co_4 -Clusters sind von Wasserstoffatomen überbrückt. Der mittlere Co–Co-Abstand beträgt 246.7 pm.

The Structure of the Cobalt-Cluster $\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Co}_4$

The structure of tetrakis(1–5- η -cyclopentadienyl)tetrahydridotetracobalt (**1**, $\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Co}_4$) has been determined by X-ray diffraction. The complex crystallizes in space group $C2/c$ with 8 molecules per unit cell and is isotypous with tetrakis(1–5- η -cyclopentadienyl)trihydridotetranickel (**2**, $\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ni}_4$). An approximate solution of the structure has been obtained by using the atom positions of **2**; refinement led to an R_1 factor = 0.059. The compound contains a slightly distorted tetrahedron of cobalt atoms, each one coordinated to a planar π -bonded cyclopentadienyl ring. All four faces of the Co_4 -cluster are bridged by hydrogen atoms. The mean Co–Co distance is 246.7 pm.

Die Verbindung **1**, die bei der Umsetzung von dimerem (Cyclopentadienyl)nitrosylcobalt $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoNO}]_2$ mit LiAlH_4 in Gegenwart von AlCl_3 und anschließender Hydrolyse¹⁾ entsteht, ist eine vierkernige Metallclusterverbindung, die bemerkenswerterweise außer Cyclopentadienylresten und Wasserstoff keine anderen Liganden enthält. Die Struktur des analogen Nickelclusters **2**, der auf die gleiche Weise dargestellt wurde²⁾ und der nur drei hydridische Wasserstoffatome besitzt, ist bereits bekannt³⁾.



Im Gegensatz zu **2** ist **1** diamagnetisch. Die formale Elektronenkonfiguration ergibt für alle Kobaltatome die Konfiguration des Edelgases Krypton. Die Verbindung sollte aufgrund ihrer Zusammensetzung ideal tetraedrischen Bau erwarten lassen. Die Röntgenstrukturanalyse von **1** sollte als Vergleichsmodell zu **2** die Bindungsverhältnisse in diesen Clustern aufhellen helfen und eventuell auch Aussagen über die Lage der Brückenwasserstoffatome ermöglichen.

¹⁾ J. Müller und H. Dorner, Angew. Chem. **85**, 867 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 843 (1973).

²⁾ J. Müller, H. Dorner, G. Huttner und H. Lorenz, Angew. Chem. **85**, 1115 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 1005 (1973).

³⁾ G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber. **107**, 996 (1974).

Kristalldaten

Tetrakis(1-5- η -cyclopentadienyl)tetrahydridotetrakobalt, $\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Co}_4$, Mol.-Masse 499,9, monoklin, $a = 2768 \pm 2$, $b = 905 \pm 1$, $c = 1525 \pm 1$ pm, $\beta = 101.97 \pm 0.08^\circ$, $V = (3738 \pm 10) \cdot 10^6$ pm³, $Z = 8$, $d_{\text{rönt}} = 1.777 \pm 0.005$, $d_{\text{gem}} = 1.78 \pm 0.05$ gcm⁻³; Raumgruppe $C2/c$, $F_{000} = 2016$.

Die Gitterkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen mehrerer verschieden orientierter Kristalle gewonnen ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.069$ pm).

Sammeln der Meßdaten

Ein Kristallbruchstück mit den ungefähren Abmessungen $0.5 \times 0.5 \times 0.6$ mm wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem Zweikreis-Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoé) montiert. In den Schichten hkl ($0 \leq h \leq 24$) wurden die Reflexdaten in Bereich von $0 < \sin \vartheta/\lambda < 0.63$ gemessen. Alle Intensitäten, deren Betrag größer war als ihre dreifache Standardabweichung, wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur in Strukturfaktoren umgerechnet. Es wurden zwei Datensätze erstellt, je einer mit und ohne Absorptionskorrektur, von denen letzterer nach Lösung der Struktur den besseren R -Faktor und die kleineren Standardabweichungen ergab. Dieser Datensatz enthält 1802 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Die beiden Clusterverbindungen **1** und **2** sind einander aufgrund ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich. Sie bilden Kristalle vom gleichen Habitus, nämlich große, schwarze, sechseckige Platten mit abgeschrägten Kanten und annähernd gleichen Gitterkonstanten. Die näherungsweise Übereinstimmung einander entsprechender Beugungsintensitäten von **1** und **2** legte die Verwendung der Strukturparameter von **2** für eine Näherungslösung von **1** nahe.

Zunächst wurden die Lageparameter der Ni-Atome aus **2** übernommen und sogleich isotrop verfeinert. Der Übereinstimmungsfaktor für dieses Näherungsmodell betrug $R_1 = 0.31$. Die Überprüfung einiger Kohlenstofflagen in einer Differenz-Fourier-Analyse ergab auch hier große Ähnlichkeit von **1** und **2**. Die blockweise Verfeinerung (je ein Block für die Lageparameter und den isotropen bzw. die anisotropen Temperaturfaktoren jedes Atoms sowie ein Block für die Skalenfaktoren) senkte den R -Faktor in drei Zyklen auf $R_1 = 0.12$. Die anisotrope Verfeinerung aller Atome erbrachte $R_1 = 0.066$. Bei diesem Stand wurde die Lage der Wasserstoffatome der Ringe unter Annahme sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome berechnet ($d_{\text{C-H}} = 109$ pm). Die Wasserstoffatome wurden in die Rechnung eingesetzt, ihre Parameter jedoch in den folgenden drei Zyklen nicht mitverfeinert, sondern für die veränderten Kohlenstofflagen neu berechnet. Eine Differenz-Fourier-Analyse beim endgültigen Stand von $R_1 = 0.059$ ließ Restelektronendichte von maximal $+6 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$ und minimal $-5 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$ erkennen. Vier Stellen deutlich erhöhter Restelektronendichte konnten den vier noch fehlenden hydridischen Wasserstoffatomen zugeordnet werden.

In alle Berechnungen wurden Korrekturfaktoren für anormale Dispersion der Co-Atome eingesetzt ($f' = 0.4$, $f'' = 1.1^4$). Die verwendeten Streufaktorkurven

⁴ Int. Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 215, The Kynoch Press, Birmingham 1965.

stammten aus einer Arbeit von *Hanson et al.*⁵⁾ Das Gewichtsschema $w^{1/2} = 1/ (0.036 \cdot F_0 + 1.25)$ ergab einen hinreichend konstanten Wert für $|w^{1/2} \cdot \Delta F|$ im gesamten Größenbereich von F_0 . Die Rechnungen und Zeichnungen wurden an einem Telefunken TR-440-Rechner mit Hilfe des eigenen Programmsystems TUMXR durchgeführt.

Tab. 1. Atomparameter

a) Lageparameter^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Co(1)	0.14087(6)	0.46960(13)	0.03754(9)	C(24)	0.1834(6)	0.0385(14)	0.1810(8)
Co(2)	0.16678(6)	0.22494(14)	0.10055(8)	C(25)	0.1981(6)	0.1606(15)	0.2312(8)
Co(3)	0.11100(6)	0.24529(14)	-0.04872(8)	C(31)	0.1347(7)	0.1216(22)	-0.1443(10)
Co(4)	0.08105(6)	0.30389(16)	0.08847(9)	C(32)	0.0923(10)	0.0563(16)	-0.1221(10)
C(11)	0.1266(5)	0.6899(12)	0.0636(9)	C(33)	0.0536(7)	0.1494(18)	-0.1428(8)
C(12)	0.1236(6)	0.6696(12)	-0.0279(8)	C(34)	0.0718(8)	0.2725(17)	-0.1778(8)
C(13)	0.1700(6)	0.6207(13)	-0.0404(9)	C(35)	0.1209(6)	0.2593(22)	-0.1813(8)
C(14)	0.2023(5)	0.6067(13)	0.0450(10)	C(41)	0.0064(6)	0.3321(24)	0.0774(11)
C(15)	0.1744(5)	0.6485(12)	0.1107(8)	C(42)	0.0292(7)	0.4151(22)	0.1446(14)
C(21)	0.2320(6)	0.2421(14)	0.1919(9)	C(43)	0.0558(7)	0.3332(22)	0.2067(11)
C(22)	0.2394(5)	0.1564(14)	0.1151(10)	C(44)	0.0507(6)	0.1867(20)	0.1811(12)
C(23)	0.2103(6)	0.0340(13)	0.1104(9)	C(45)	0.0179(7)	0.1875(17)	0.0957(14)

b) Anisotrope Temperaturparameter^{a, b)}

Atom	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
Co(1)	7.4(3)	58.0(14)	25.7(6)	-2.1(5)	3.4(3)	-0.8(8)
Co(2)	7.8(3)	69.8(15)	22.0(5)	2.5(5)	2.4(3)	6.3(7)
Co(3)	9.1(3)	71.4(15)	18.1(5)	-3.6(5)	2.7(3)	-2.3(7)
Co(4)	7.2(3)	97.6(18)	25.0(6)	-0.2(6)	6.4(3)	6.7(8)
C(11)	12(2)	65(12)	61(7)	-2(5)	4(3)	-25(8)
C(12)	21(3)	58(12)	47(6)	-8(5)	4(3)	9(7)
C(13)	21(3)	84(14)	57(7)	-16(5)	14(4)	9(9)
C(14)	10(2)	90(15)	83(9)	-10(5)	7(4)	16(9)
C(15)	11(2)	91(14)	55(7)	-13(5)	-1(3)	-29(8)
C(21)	16(3)	108(16)	56(7)	-1(6)	-17(4)	10(9)
C(22)	7(2)	143(18)	67(8)	13(5)	6(3)	23(10)
C(23)	17(3)	115(16)	48(7)	19(6)	2(4)	18(9)
C(24)	17(3)	150(19)	40(6)	29(6)	1(3)	41(9)
C(25)	21(3)	154(20)	32(6)	17(6)	2(3)	27(9)
C(31)	30(4)	270(37)	45(8)	28(10)	1(5)	-81(14)
C(32)	56(8)	129(19)	46(7)	-26(11)	9(6)	-27(10)
C(33)	28(4)	184(25)	29(6)	-16(8)	-4(4)	0(10)
C(34)	34(5)	168(22)	24(5)	11(9)	-7(4)	9(9)
C(35)	13(3)	372(37)	29(5)	-24(9)	10(3)	-14(12)
C(41)	12(3)	302(43)	83(10)	-14(9)	20(4)	-1(17)
C(42)	26(5)	296(33)	107(16)	35(10)	45(7)	34(19)
C(43)	21(4)	318(37)	67(9)	3(10)	28(5)	37(16)
C(44)	16(3)	264(32)	85(12)	31(8)	28(5)	101(17)
C(45)	22(4)	123(21)	154(15)	-29(8)	41(6)	-21(15)

⁵⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr. 17, 1040 (1964).

Fortsetzung Tab. 1

c) Berechnete Lageparameter der Wasserstoffatome^{c)}

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
H(1)	0.111	0.174	0.050	H(24)	0.1563	-0.0410	0.1923
H(2)	0.108	0.386	0.003	H(25)	0.1859	0.1910	0.2916
H(3)	0.148	0.368	0.125	H(31)	0.1711	0.0732	-0.1342
H(4)	0.133	0.311	0.053	H(32)	0.0911	-0.0520	-0.0930
H(11)	0.0973	0.7307	0.0938	H(33)	0.0163	0.1313	-0.1338
H(12)	0.0913	0.6881	-0.0801	H(34)	0.0499	0.3393	-0.2001
H(13)	0.1795	0.5977	-0.1042	H(35)	0.1437	0.3384	-0.2071
H(14)	0.2404	0.5715	0.0579	H(41)	-0.0176	0.3726	0.0172
H(15)	0.1874	0.6434	0.1826	H(42)	0.0263	0.3339	0.1476
H(21)	0.2489	0.3466	0.2145	H(43)	0.0782	0.2735	0.2686
H(22)	0.2635	0.1845	0.0702	H(44)	0.0679	0.0920	0.2179
H(23)	0.2079	-0.0528	0.0611	H(45)	0.0049	0.0932	0.0541

[344/7a, Tab. 1c]

- a) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle.
 b) Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:

$$T = \exp[-(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hkb_{13} + 2klb_{23})]$$

 Die angegebenen Werte sind mit 10^4 multipliziert.
 c) Für die H-Atome wurde der isotrope Temperaturfaktor $B = 5 \cdot 10^4 \text{ pm}^2$ gesetzt.

Ergebnisse

Tab. 1 enthält die Atomparameter, Tab. 2 die Bindungslängen und -winkel. Aus Tab. 4 sind die Winkel zwischen den wichtigsten Ebenen des Moleküls zu entnehmen, Tab. 6 zeigt die Abweichungen der Ringkohlenstoffatome aus der jeweils besten Ebene. Abb. 1 gibt die Gestalt des Moleküls wieder sowie die in Text und Tabellen verwendete Bezifferung, die im übrigen der in dem Nickelcluster **2** verwendeten entspricht. Abb. 2 zeigt die Ansichten der vier Cyclopentadienylringe und Abb. 3 die Projektion der Elementarzelle auf die *ac*-Ebene.

Strukturbeschreibung

Der Cluster besteht aus einem leicht verzerrten Tetraeder aus vier Kobaltatomen, von denen jedes einen planaren π -gebundenen Cyclopentadienylring trägt. Die vier hydridischen Wasserstoffatome bilden Dreifachbrücken (μ_3 -Brücken) über allen vier Tetraederflächen.

Metall-Metall-Abstände: Die Kobalt-Kobalt-Abstände sind entgegen der Erwartung nicht genau gleich lang. Sie schwanken statistisch signifikant um -1.9 bis $+0.9$ pm um den gemeinsamen Mittelwert von 246.7 pm. Ein gleichartiges Abstandsmuster mit drei längeren und drei kürzeren Bindungen (lang: M(1)–M(3), M(1)–M(4) und M(2)–M(3); kurz: M(1)–M(2), M(2)–M(4) und M(3)–M(4); M = Co, Ni) wurde bereits in **2** beobachtet. Da es sich offenbar nicht um bindungselektronische Einflüsse handelt, dürfte die Verzerrung auf Packungseffekte im Gitter zurückzuführen sein. Auch in anderen Metallclustern, die an sich ideal tetraedrischen Bau haben sollten, wurden ähnliche Unregelmäßigkeiten in den Metall-Metall-Abständen festgestellt (zum Beispiel $\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4$, Fe–Fe 252.0, Schwankung -1.4 bis $+1.0$ pm⁶⁾, $[\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\text{CO})_4]^+$, Fe–Fe 248.4, Schwankung -1.7 bis $+2.2$ pm⁷⁾). Die Länge der Co–Co-Bindungen in **1** reiht sich gut ein in die Skala der zahlreichen, bisher bekannt

⁶⁾ M. A. Neuman, Trinh-Toan und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3383 (1972).

⁷⁾ Trinh-Toan, W. P. Fehlhammer und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3389 (1972).

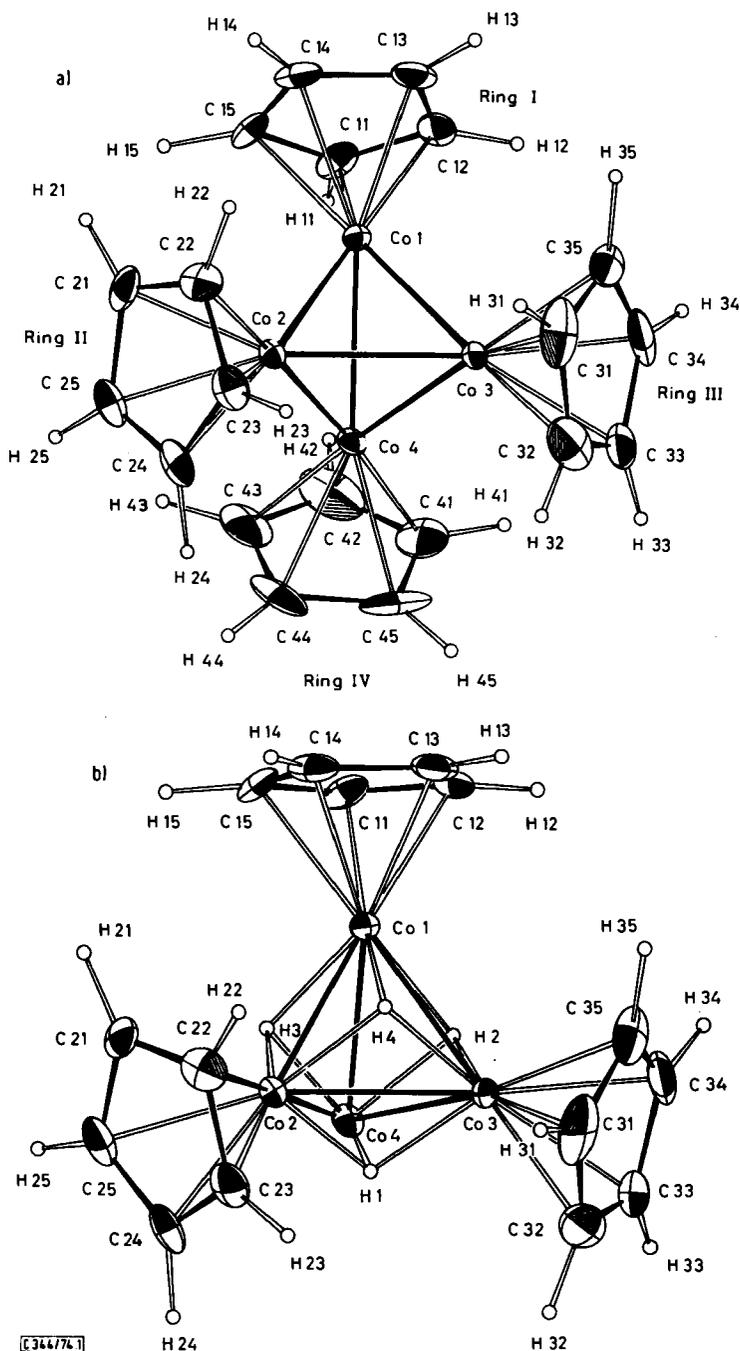


Abb. 1. Zwei Ansichten des Molekülbaus von Tetrakis(1--5- η -cyclopentadienyl)tetrahydrotetrakobalt mit maßstabsgetreu gezeichneten 68%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoiden aller Atome außer Wasserstoff. — 1a) Ansicht ohne die hydridischen Wasserstoffatome. 1b) Ansicht, die die würfelförmige Struktur der Co_4H_4 -Einheit gut erkennen läßt. Ring IV ist der Übersicht wegen weggelassen

gewordenen Co—Co-Abstände (vgl. Tab. 3; *Stevenson et al.*⁸⁾ geben eine Aufstellung von Co—Co-Bindungslängen bis 1967). Auffallend ist die hohe Zahl verbrückter Co—Co-Bindungen, auch von Dreifachbrücken (Brückenliganden CO, O, S, S₂, P) in mehrkernigen Kobaltkomplexen.

Tab. 2. Abstände (in pm) und Winkel (in Grad)

Co(1)—Co(2)	246.1(2)			Co(1)—Zentrum(I)	170		
Co(1)—Co(3)	246.7(2)			Co(2)—Zentrum(II)	170		
Co(1)—Co(4)	247.6(2)			Co(3)—Zentrum(III)	171		
Co(2)—Co(3)	247.8(2)			Co(4)—Zentrum(IV)	172		
Co(2)—Co(4)	244.8(2)			Mittel	171		
Co(3)—Co(4)	<u>246.3(2)</u>						
Mittel	246.7						
Co(1)—C(11)	209(1)	Co(2)—C(21)	204(1)	Co(3)—C(31)	205(1)	Co(4)—C(41)	205(2)
Co(1)—C(12)	208(1)	Co(2)—C(22)	207(1)	Co(3)—C(32)	205(1)	Co(4)—C(42)	208(2)
Co(1)—C(13)	208(1)	Co(2)—C(23)	209(1)	Co(3)—C(33)	210(2)	Co(4)—C(43)	208(2)
Co(1)—C(14)	209(1)	Co(2)—C(24)	208(1)	Co(3)—C(34)	206(1)	Co(4)—C(44)	208(1)
Co(1)—C(15)	<u>207(1)</u>	Co(2)—C(25)	<u>209(1)</u>	Co(3)—C(35)	<u>210(1)</u>	Co(4)—C(45)	<u>206(1)</u>
Mittel	208	Mittel	207	Mittel	207	Mittel	207
C(11)—C(12)	139(2)	C(21)—C(22)	145(2)	C(31)—C(32)	142(3)	C(41)—C(42)	132(3)
C(12)—C(13)	141(2)	C(22)—C(23)	136(2)	C(32)—C(33)	135(3)	C(42)—C(43)	130(3)
C(13)—C(14)	143(2)	C(23)—C(24)	143(2)	C(33)—C(34)	138(2)	C(43)—C(44)	138(3)
C(14)—C(15)	144(2)	C(24)—C(25)	136(2)	C(34)—C(35)	138(3)	C(44)—C(45)	143(3)
C(15)—C(11)	<u>142(2)</u>	C(25)—C(21)	<u>142(2)</u>	C(35)—C(31)	<u>139(3)</u>	C(45)—C(41)	<u>136(3)</u>
Mittel	142	Mittel	140	Mittel	138	Mittel	136
Co(2)—Co(1)—Co(3)	60.4(1)	Co(1)—Co(2)—Co(3)	59.9(1)	Co(1)—Co(3)—Co(2)	59.7(1)	Co(1)—Co(4)—Co(2)	60.0(1)
Co(2)—Co(1)—Co(4)	59.5(1)	Co(1)—Co(2)—Co(4)	60.6(1)	Co(1)—Co(3)—Co(4)	60.3(1)	Co(1)—Co(4)—Co(3)	59.9(1)
Co(3)—Co(1)—Co(4)	59.8(1)	Co(3)—Co(2)—Co(4)	60.0(1)	Co(2)—Co(3)—Co(4)	57.4(1)	Co(2)—Co(4)—Co(3)	60.6(1)

[344/79, Tab. 7]

Die Lage der Wasserstoffatome: Die für 2³⁾ bereits diskutierten Möglichkeiten der Verknüpfung der H-Atome gelten sinngemäß auch für **1**. Lineare oder gewinkelte H-Brücken zwischen je zwei Kobaltatomen sollten den gesamten Bau des Tetraeders sehr stark verzerren, da nur vier der sechs Metall-Metall-Bindungen betroffen wären. Einfache endständige Co—H-Bindungen ließen wegen der Beanspruchung einer vollwertigen Koordinationsstelle am Kobalt starke sterische Beeinflussung der Cyclopentadienylringe erwarten. Beides ist nicht der Fall. Die Lage der Ringe in **1** ist wesentlich regelmäßiger als in **2**. Die Ebenen der Ringe weichen nur geringfügig von der Parallelität mit den jeweils gegenüberliegenden Tetraederflächen ab (Tab. 4). Aus diesen Gründen ist die Lage der H-Atome als μ_3 -Brücken über den Co₃-Dreiecken wahrscheinlich. Eine Fehlordnung bezüglich der H-Atome, wie sie in **2** vermutet wurde, ist hier nicht möglich. Tatsächlich treten die dort beobachteten, auf eine Fehlordnung hindeutenden, regelmäßigen Felder der Restelektronendichte um die Metallatome in **1** nicht auf.

Der direkte Hinweis auf die Positionen der H-Atome gelang durch eine Differenz-Fourier-Analyse ($R_1 = 0.054$ mit beschränktem $\sin \vartheta/\lambda$ -Wert von 0,4), die Stellen

⁸⁾ D. L. Stevenson, V. R. Magnuson und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3727 (1967).

Tab. 3. Bindungslängen in verschiedenen Kobalt-Clustern

Verbindung	Co-Co-Bindungen Anzahl	Co-Co-Bindungen Länge (pm)	Brückenliganden		Abstände in pm		Lit.
			μ_2	μ_3	Co-Ring	Co-C ₅ H ₅	
Co ₂ (CO) ₈	1	252	—	—	—	—	9)
Co ₄ (CO) ₁₂	6	249 (2)	3 CO	—	—	—	10)
Co ₃ (CO) ₉ CCH ₃	3	246.7 (7)	—	>CCH ₃	—	—	11)
[Co ₃ (CO) ₉ Cl] ₂	6	245.7 (1)	—	>C-C<	—	—	12)
Co ₃ (C ₅ H ₅) ₃ (CO)(S)	3	245.2 (2)	—	CO, S	-b)	-b)	13)
Co ₃ (C ₅ H ₅) ₃ (S) ₂	3	268.7 (3)	—	2 S	-b)	-b)	13)
[Co ₃ (C ₅ H ₅) ₃ (S) ₂] ⁺	3	247.4, 264.9	—	2 S	-b)	-b)	13)
Co ₄ (C ₅ H ₅) ₄ (S) ₄	6	329.5 (2) ^{a)}	—	4 S	211	174	14)
[Co ₄ (C ₅ H ₅) ₄ (S) ₄] ⁺	6	317 (1), 333 (1) ^{a)}	—	4 S	207	170	14)
Co ₄ (C ₅ H ₅) ₄ (P) ₄	6	250.4/363.0 ^{a)}	—	4 P	210	174	15)
Co ₄ (C ₅ H ₅) ₄ (S) ₂ (S ₂) ₂	6	327 (1), 370 (1) ^{a)}	—	2 S, 2 S ₂	210	173	16)
Co ₄ (C ₅ H ₅) ₄ (H) ₄ (1)	6	246.7 (2)	—	4 H	207	171	diese Arbeit

a) Nichtbindender Abstand.

b) Keine Angabe in der Literaturstelle.

9) G. G. Sommer, H. P. Klug und L. E. Alexander, Acta Crystallogr. **17**, 732 (1964).10) C. H. Wei und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 1821 (1966).11) P. W. Sutton und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 261 (1967).12) M. D. Brice und B. R. Penfold, Inorg. Chem. **11**, 1381 (1972).13) P. D. Frisch und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 5082 (1972).14) G. L. Simon und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2164 (1973).15) G. L. Simon und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2175 (1973).16) V. A. Uchtman und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 3756 (1969).

Tab. 4. Winkel zwischen den Ebenen in Grad^{a, b)}

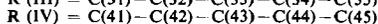
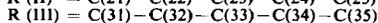
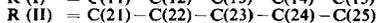
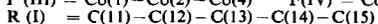
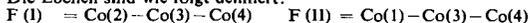
a) Winkel der Tetraederflächen untereinander

	F(II)	F(III)	F(IV)
F(I)	70.3	70.2	71.3
F(II)		71.3	69.8
F(III)			70.3

b) Winkel der Ringe mit den Tetraederflächen^{c)}

	F(I)	F(II)	F(III)	F(IV)
R(I)	(1.3)	71.4	70.2	70.1
R(II)	70.9	(2.7)	68.7	71.7
R(III)	69.9	71.2	(0.6)	70.7
R(IV)	67.8	72.5	71.1	(3.6)
Mittel	69.6	71.7	70.0	70.8

a) Die Ebenen sind wie folgt definiert:



b) Die Ebenen F (I) und R (I) liegen einander gegenüber, ebenso F (II) und R (II) usw.

c) Die eingeklammerten Zahlen sind die Winkel einander gegenüberliegender Flächen. Sie wurden nicht zur Mittelwertbildung herangezogen.

Tab. 5. Die Positionen der hydridischen Wasserstoffatome

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
H(1)	Gef. 0.112	0.131	0.025
	Ber. 0.111	0.174	0.050
H(2)	Gef. 0.094	0.416	0.000
	Ber. 0.089	0.386	–0.003
H(3)	Gef. 0.130	0.391	0.125
	Ber. 0.136	0.368	0.125
H(4)	Gef. 0.148	0.314	0.016
	Ber. 0.163	0.316	0.007

deutlich erhöhter Restelektronendichte ($4-6 \cdot 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$) im zu erwartenden Bereich der H-Atome in der Mitte über den Tetraederflächen erkennen ließ. Der mittlere Abstand der gefundenen Peaks von den Tetraederflächen beträgt 80 pm, der durchschnittliche Co–H-Abstand 167 pm mit einem Fehler von 7 pm. Dies dürfte ein realistischer Wert sein, der mit der Summe der Radien von H (ca. 30 pm¹⁷⁾) und Co (ca. 126 pm, mittlerer halber Co–Co-Abstand in zahlreichen Co-Clustern, vgl. Tab. 3) gut übereinstimmt. Unter Annahme trigonal symmetrischer Lage über den Tetraederflächen (Abstand_{Fläche–H} = 80 pm) wurden die H-Positionen zusätzlich berechnet. In Tab. 5 sind diese den gefundenen Positionen gegenübergestellt. Die Differenzen dürften innerhalb der Fehlergrenzen der durch Röntgenstrahlbeugung möglichen Genauigkeit bei der Bestimmung von Wasserstoffpositionen liegen, zumal sich die H-Atome in unmittelbarer Nachbarschaft von je drei elektronenreichen Metallatomen befinden.

¹⁷⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, 3. Aufl., S. 219, Weinheim Bergstr. 1968.

Die Cyclopentadienylringe: Die vier π -gebundenen Cyclopentadienylringe sind innerhalb der Fehlergrenzen eben. Die größte Abweichung eines Atoms aus der besten Ebene ist mit 1.8 pm kleiner als eine Standardabweichung (Tab. 6).

Tab. 6. Abweichungen der Ringkohlenstoffatome aus der jeweils besten Ebene

Ring I	Ring II	Ring III	Ring IV
C(11) 1.3 pm	C(21) -1.2 pm	C(31) -0.7 pm	C(41) 0.3 pm
C(12) -1.0 pm	C(22) 0.1 pm	C(32) 0.3 pm	C(42) -0.2 pm
C(13) 0.4 pm	C(23) 1.1 pm	C(33) 0.3 pm	C(43) 0.1 pm
C(14) 0.4 pm	C(24) -1.8 pm	C(34) -0.7 pm	C(44) 0.1 pm
C(15) -1.1 pm	C(25) 0.9 pm	C(35) 0.9 pm	C(45) -0.2 pm

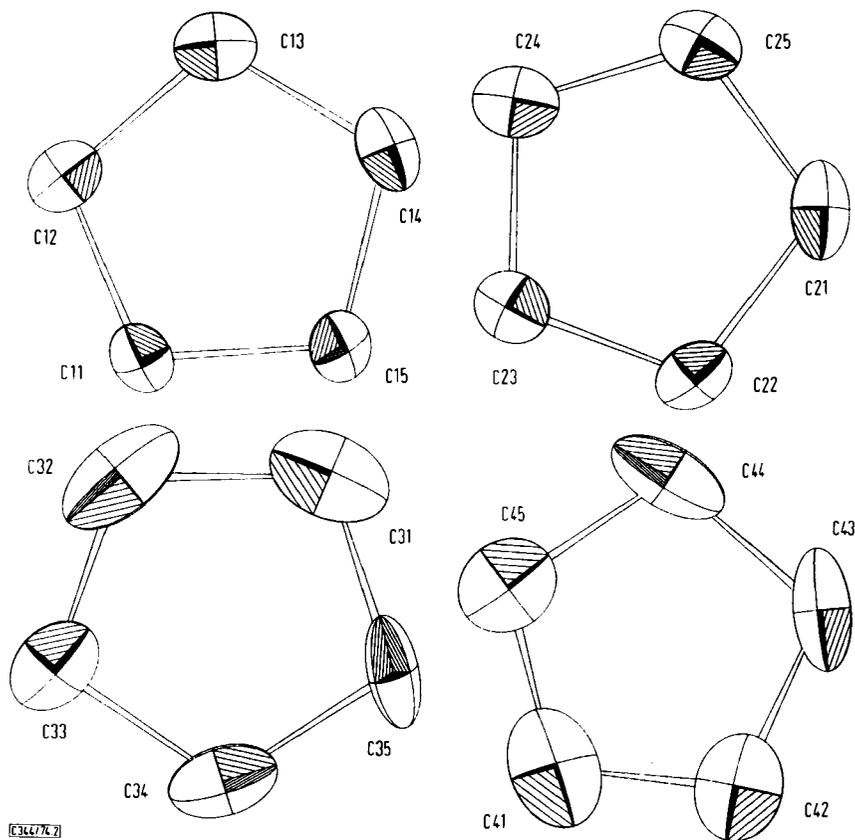


Abb. 2. Die 68%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoide der Cyclopentadienylringe

Die Co-C-Bindungslängen schwanken um maximal ± 3 pm ($\leq 3\sigma$) um einen gemeinsamen Mittelwert von 207 pm. Ähnliche Werte werden auch in anderen Co-Cyclopentadienylverbindungen gefunden (Tab. 3). Dasselbe gilt für die Abstände der Co-Atome von den Ringebenen (Mittelwert 171 pm).

Die Ansicht der Schwingungsellipsoide der Cyclopentadienylringe (Abb. 2) zeigt normale anisotrope Schwingungsbewegungen in den Ringen I und II und relativ große, vorwiegend tangentiale in den Ringen III und IV. Dasselbe Bild wurde bereits in 2 beobachtet, wenn auch die Schwingungsamplituden in 1 erheblich kleiner erscheinen, was wahrscheinlich auf den Wegfall der durch die Fehlordnung bedingten Effekte zurückzuführen ist. Immerhin scheinen auch in 1 die Ringe III und IV statisch oder dynamisch fehlgeordnet zu sein, was sich außer in der scheinbar anomalen Temperaturschwingung auch in verkürzten C—C-Abständen¹⁸⁾ (Mittelwert in R(III) und R(IV) 137 pm gegenüber 141 pm in R(I) und R(II)) bemerkbar macht. Fehlordnungsphänomene dieser Art scheinen in Cyclopentadienyl-Clusterverbindungen relativ häufig aufzutreten^{3,7)}.

Kristallbau

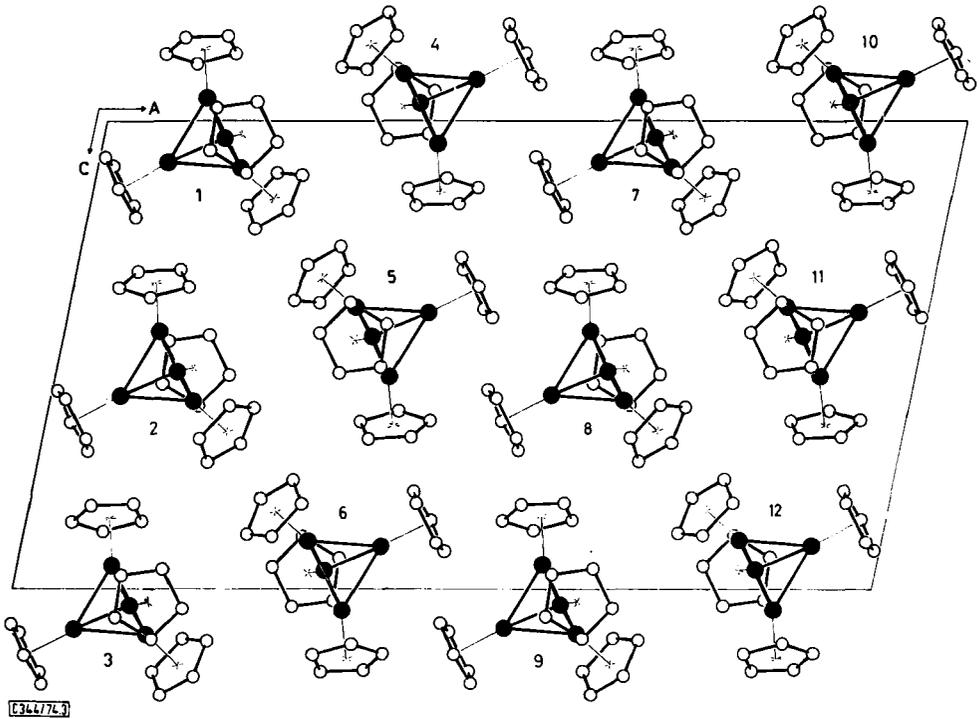


Abb. 3. Die Packung der Moleküle im Kristall. Die Zahlen bezeichnen folgende Symmetrieoperationen:

1 =	x,	y,	z	7 =	1/2 + x,	1/2 + y,	z
2 =	x,	1 - y,	1/2 + z	8 =	1/2 + x,	1/2 - y,	1/2 + z
3 =	x,	y,	1 + z	9 =	1/2 + x,	1/2 + y,	1 + z
4 =	1/2 - x,	1/2 - y,	-z	10 =	1 - x,	1 - y,	-z
5 =	1/2 - x,	1/2 + y,	1/2 - z	11 =	1 - x,	y,	1/2 - z
6 =	1/2 - x,	1/2 - y,	1 - z	12 =	1 - x,	1 - y,	1 - z

¹⁸⁾ W. R. Busing und H. A. Levy, Acta Crystallogr. 17, 142 (1964), und dort zitierte Literatur.

Abb. 3 gibt den Kristallbau von **1** wieder (Projektion auf die *ac*-Ebene). Der Kristall besteht aus isolierten Molekülen, deren intermolekulare Abstände alle größer sind als die Summe der van der Waals-Radien der jeweiligen Elemente. Gut zu erkennen ist die Verzahnung der einzelnen Clustermoleküle, die für das völlige Fehlen einer Spaltbarkeit der Kristalle verantwortlich sein dürfte.

Wir danken Herrn Dr. *J. Müller* für sein Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. *H. Dorner* für die Züchtung von Einkristallen. Die Arbeit wurde ermöglicht durch die Überlassung von Rechenzeit an der TR-440-Rechenanlage des Leibniz-Rechenzentrums der *Bayerischen Akademie der Wissenschaften*. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und der *Fonds der Chemischen Industrie* stellten wertvolle Sachmittel zur Verfügung.

[344/74]