

## Darstellung, Eigenschaften und Molekülstruktur von $\mu_3$ -(Acetoxymethylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylkobalt)(3Co–Co), $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C} - \text{OCOCH}_3$

Volker Bätzel und Günter Schmid\*

Sonderforschungsbereich 127 – Kristallstruktur und Chemische Bindung –  
im Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Lahnberge, D-3550 Marburg/Lahn

Eingegangen am 13. Februar 1976

Ein neuartiger Methylidyn-nonacarbonyltrikobalt-Clusterkomplex,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C} - \text{OCOCH}_3$ , wurde durch Reaktion von  $\text{Li}[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]$  mit  $\text{CH}_3\text{COBr}$  in benzolischer Lösung dargestellt. Die Struktur wurde durch Röntgenanalyse bestimmt. Kristalldaten: Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $a = 13.997(10)$ ,  $b = 8.579(5)$ ,  $c = 8.117(7)$  Å;  $\alpha = 112.20(5)^\circ$ ,  $\beta = 102.16(5)^\circ$ ,  $\gamma = 76.44(4)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $R = 0.055$ . Das Molekül besteht aus dem tetraedrischen Methylidyn-nonacarbonyltrikobalt-Cluster  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-$ , und dem Acetoxy-Liganden  $-\text{OCOCH}_3$ , der an das  $\mu_3$ -Kohlenstoffatom des Clusters gebunden ist. Der Komplex ist das erste Methylidyn-nonacarbonyltrikobalt-Derivat mit einer  $\mu_3\text{-C}-\text{O}-\text{C}$ -Bindung.

### Preparation, Properties, and Molecular Structure of $\mu_3$ -(Acetoxymethylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylkobalt)(3Co–Co), $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C} - \text{OCOCH}_3$

A novel methylidyn-nonacarbonyltricobalt cluster complex,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C} - \text{OCOCH}_3$ , has been prepared in benzene solution by reaction of  $\text{Li}[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]$  with  $\text{CH}_3\text{COBr}$ . The structure has been determined by X-ray analysis. Crystal data: Space group  $P\bar{1}$ ;  $a = 13.997(10)$ ,  $b = 8.579(5)$ ,  $c = 8.117(7)$  Å;  $\alpha = 112.20(5)^\circ$ ,  $\beta = 102.16(5)^\circ$ ,  $\gamma = 76.44(4)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $R = 0.055$ . The molecule consists of the tetrahedral methylidyn-nonacarbonyltricobalt cluster  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-$  and the acetoxy ligand  $-\text{OCOCH}_3$ , which is bound to the  $\mu_3$ -cluster carbon atom. The complex is the first methylidyn-nonacarbonyltricobalt derivative with a  $\mu_3\text{-C}-\text{O}-\text{C}$  bond.

Seit der Synthese der ersten Methylidyn-nonacarbonyltrikobalt-Clusterverbindung,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C} - \text{CH}_3$ , im Jahre 1958<sup>1)</sup> und ihrer Röntgenstrukturanalyse<sup>2)</sup> ist eine Vielzahl von Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C} - \text{R}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl, Aryl, Carboxyl, Halogen, etc.}$ ) bekannt geworden<sup>3–6)</sup>. Über die Darstellung von Clustersystemen der Form  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C} - \text{OL}$  mit  $\text{L} = \text{BX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{AlX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$  ( $\text{X} = \text{Halogen}$ ) sowie deren röntgenographischen Strukturuntersuchungen wurde in

<sup>1)</sup> R. Markby, J. Wender, R. A. Friedel, F. A. Cotton und H. W. Sternberg, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6529 (1958).

<sup>2)</sup> P. W. Sutton und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 261 (1967).

<sup>3)</sup> G. Bor, L. Markó und B. Markó, Chem. Ber. **95**, 333 (1962).

<sup>4)</sup> B. R. Penfold und B. H. Robinson, Acc. Chem. Res. **6**, 73 (1973).

<sup>5)</sup> G. Pályi, F. Piacenti und L. Markó, Inorg. Chim. Acta, Rev. **4**, 109 (1970).

<sup>6)</sup> Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 6, Teil II (dort weitere Literaturzitate), Verlag Chemie, Weinheim 1973.

letzter Zeit von uns<sup>7-11)</sup> und mit  $L = \text{BH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>12,13)</sup>,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ <sup>13,14)</sup>,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>13)</sup>,  $\text{SiCl}_3$ <sup>15)</sup>,  $\text{SiCl}_2\text{CH}_3$ <sup>15)</sup>,  $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Co}(\text{CO})_4$ <sup>16)</sup> von anderen mehrfach berichtet. Die Moleküle bestehen aus einem tetraedrischen  $\text{Co}_3\text{C}$ -Cluster, an dessen  $\mu_3$ -Kohlenstoffatom ein Rest R oder eine O-L Gruppe gebunden ist.

Ferner wurden Beispiele für Verbindungen  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{M}(\text{R})$  bekannt, in denen das  $\mu_3$ -Kohlenstoffatom des Methyldiyd-Clusters durch ein Atom M eines anderen Hauptgruppenelementes ersetzt ist:  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{B}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>8)</sup>,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Al}$ <sup>17)</sup>,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ <sup>18)</sup>,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>19)</sup>,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}=\text{S}$ <sup>20)</sup>,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{P}-\text{R}$ <sup>21)</sup>,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{S}$ <sup>22-24)</sup>,  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Se}$ <sup>25)</sup>.

Einige dieser Elemente (B, Al, Si) kommen somit sowohl in Verbindungen  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OL}$  vor, wo sie an das Sauerstoffatom gebunden sind, als auch in Verbindungen  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{M}(\text{R})$ , in denen sie in den Cluster selbst eingebaut sind. Im Rahmen dieser Untersuchungen interessierte uns nun, ob sich das Element Kohlenstoff entsprechend verhält, d. h. ob außer den bekannten Verbindungen des Typs  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{R}$  auch solche vom Typ  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OC}-$  existieren.

Eine bewährte Methode zur Darstellung von Verbindungen des Typs  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OL}$  ist die Reaktion von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  mit den entsprechenden Elementhalogeniden bzw. deren Derivaten. Dabei führt offenbar eine primäre Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen dem Elementhalogenid und dem Sauerstoffatom einer Brückencarbonylgruppe von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zur Knüpfung einer O-Element-Bindung und bestimmt damit den weiteren Reaktionsverlauf<sup>7,8,26)</sup>. Für Halogenkohlenwasserstoffe ist dieser Reaktionsweg wegen der fehlenden Lewis-Acidität nicht möglich.

Eine weitere Methode zur Darstellung von  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OL}$ -Verbindungen stellt die Reaktion des Decacarbonyltrikobalt-Monoanions  $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^{-27)}$  mit  $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_2\text{J}$  oder  $\text{R}_3\text{SiCl}$  dar, die zu den Clusterkomplexen  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OBH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  bzw.  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OSiR}_3$  führt<sup>13)</sup>. Es erschien uns daher erfolversprechend, durch Umsetzung

<sup>7)</sup> G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organomet. Chem.* **46**, 149 (1972).

<sup>8)</sup> G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt und R. Pfeil, *J. Organomet. Chem.* **86**, 257 (1975).

<sup>9)</sup> G. Schmid, V. Bätzel und B. Stutte, *J. Organomet. Chem.* **113**, 67 (1976).

<sup>10)</sup> V. Bätzel, U. Müller und R. Allmann, *J. Organomet. Chem.* **102**, 109 (1975).

<sup>11)</sup> V. Bätzel, *Z. Naturforsch.* **31b**, 342 (1976).

<sup>12)</sup> F. Klanberg, W. B. Askew und L. J. Guggenberger, *Inorg. Chem.* **7**, 2265 (1968).

<sup>13)</sup> C. D. M. Mann, A. J. Cleland, S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland und R. J. O'Brien, *J. Organomet. Chem.* **24**, C61 (1970).

<sup>14)</sup> W. M. Ingle, G. Preti und A. G. MacDiarmid, *Chem. Commun.* **1973**, 497.

<sup>15)</sup> B. K. Nicholson, B. H. Robinson und J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **66**, C3 (1974).

<sup>16)</sup> S. A. Fieldhouse, A. J. Cleland, B. H. Freeland, C. D. M. Mann und R. J. O'Brien, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2536.

<sup>17)</sup> K. E. Schwarzshans und H. Steiger, *Angew. Chem.* **84**, 587 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 535 (1972).

<sup>18)</sup> G. Schmid, V. Bätzel und G. Etzrodt, *J. Organomet. Chem.* **112**, 345 (1976).

<sup>19)</sup> R. Ball, M. J. Benetti, E. H. Brooks, W. A. G. Graham, J. Hoyano und S. M. Illingworth, *Chem. Commun.* **1970**, 592.

<sup>20)</sup> A. Vizi-Orosz, G. Pályi und L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **60**, C25 (1973).

<sup>21)</sup> L. Markó und B. Markó, *Inorg. Chim. Acta* **14**, L 39 (1975).

<sup>22)</sup> L. Markó, G. Bor, E. Klumpp, B. Markó und G. Almásy, *Chem. Ber.* **96**, 955 (1963).

<sup>23)</sup> E. Klumpp, G. Bor und L. Markó, *Chem. Ber.* **100**, 1451 (1967).

<sup>24)</sup> C. H. Wei und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **6**, 1229 (1967).

<sup>25)</sup> C. E. Strouse und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6032 (1971).

<sup>26)</sup> G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organomet. Chem.* **81**, 321 (1974).

<sup>27)</sup> S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland, C. D. M. Mann und R. J. O'Brien, *Chem. Commun.* **1970**, 181.

dieses Anions, in dem die  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{O}$ -Struktur bereits vorgebildet ist, mit einem Kohlenstoffmonohalogenid zu einer  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OC}$ -Gruppierung zu gelangen. Wir wählten als Reaktionspartner Acetyl bromid,  $\text{CH}_3\text{COBr}$ , das am positivierten C-Atom nucleophil leicht angreifbar ist und unter Halogenidabspaltung mit  $\text{Li}[(\text{CO})_3(\text{CO})_{10}]$  reagieren sollte.

### Darstellung und Eigenschaften von $\mu_3$ -(Acetoxymethylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylkobalt)(3Co-CO)

Setzt man  $\text{Li}[(\text{CO})_3(\text{CO})_{10}]$  mit  $\text{CH}_3\text{COBr}$  im Verhältnis 1 : 1 in Benzol bei Raumtemperatur um, so entsteht unter  $\text{LiBr}$ -Abspaltung  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OCOCH}_3$ , eine tiefdunkelrote bis schwarze, luftstabile Substanz.

Das IR-Spektrum (Tab. 1) zeigt die für Methylidyn-nonacarbonyl-trikobalt-Clusterverbindungen charakteristischen 4  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Valenzschwingungen<sup>3,28-31)</sup> im Bereich endständiger Carbonylgruppen (2103, 2050, 2037, 2021  $\text{cm}^{-1}$ ) und eine  $\nu(\text{C}-\text{O})$ -Bande bei 1768  $\text{cm}^{-1}$ , die der Carbonylgruppe des Acetylrestes zuzuordnen ist und erwartungsgemäß gegenüber Acetyl bromid selbst langwellig verschoben ist.

Tab. 1. Zusammenstellung der IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ) von  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OCOCH}_3$ <sup>a)</sup> (KBr-Preßling, 4000–250  $\text{cm}^{-1}$ )

2930 (sschw)	1768 (m)	844 (st)	505 (st)
2103 (m) <sup>b)</sup>	1369 (m)	728 (m)	477 (m)
2050 (sst) <sup>b)</sup>	1190 (schw)	637 (st)	440 (schw)
2037 (sst) <sup>b)</sup>	1082 (sst)	591 (m)	390 (m)
2021 (st) <sup>b)</sup>	1000 (m)	533 (st)	

<sup>a)</sup> sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, schw = schwach, ssschw = sehr schwach.

<sup>b)</sup> n-Pentanlösung.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet man das gegenüber  $\text{CH}_3\text{COBr}$  ( $\delta = 2.58$  ppm) zu höherem Feld verschobene Signal der Methylprotonen bei 2.03 ppm (in Benzol). Wie der Vergleich mit dem entsprechenden Signal im Essigsäure-äthylester (1.93 ppm) verdeutlicht, beeinflußt die  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ -Gruppierung die elektronische Umgebung der Methylgruppe nicht nennenswert.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak und den bei Methylidyn-nonacarbonyl-trikobalt-Verbindungen üblichen schrittweisen Verlust sämtlicher Carbonylgruppen bis zum Cluster-Ion  $[\text{Co}_3\text{C}]^+$  sowie dessen Abbau bis zu  $[\text{Co}_2]^+$ <sup>7,12,32-37)</sup>. Eine weitere Fragmentierungsreihe geht von  $[(\text{CO})_9\text{Co}_3]^+$  aus (Tab. 2).

<sup>28)</sup> W. T. Dent, L. A. Duncanson, R. G. Guy, H. W. B. Reed und B. L. Shaw, Proc. Chem. Soc. London 1961, 169.

<sup>29)</sup> G. Bor, Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany, Ung. 1964 (1965), S. 361/71 [C. A. 65, 1593 (1966)].

<sup>30)</sup> P. J. Kim und N. Hagihara, Bull. Chem. Soc. Japan 41, 1184 (1968).

<sup>31)</sup> G. Bor, B. Markó und L. Markó, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 27, 395 (1961).

<sup>32)</sup> M. I. Bruce, Org. Mass. Spectrom. 1, 687 (1968).

<sup>33)</sup> M. J. Mays und R. N. F. Simpson, J. Chem. Soc. A 1968, 1444.

<sup>34)</sup> B. H. Robinson und W. S. Tham, J. Chem. Soc. A 1968, 1784.

<sup>35)</sup> B. H. Robinson, J. N. Z. Inst. Chem. 33, 45 (1969) [C. A. 71, 54762j (1969)].

<sup>36)</sup> R. D. Johnston, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 13, 471 (1970).

<sup>37)</sup> G. Schmid und B. Stutte, J. Organomet. Chem. 37, 375 (1972).

Tab. 2. Fragmentierungsschema von  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C} - \text{OCOCH}_3$  <sup>a, b, c)</sup>

$m/e$	rel. Intensität [%]	Zuordnung	
500	0.6	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3^+$	
472	78.9	$(\text{CO})_8\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3^+$	
444	49.9	$(\text{CO})_7\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3^+$	
429	0.8		
416	30.1	$(\text{CO})_6\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3^+$	$(\text{CO})_9\text{Co}_3^+$
401	3.0		$(\text{CO})_8\text{Co}_3^+$
388	25.6	$(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3^+$	
373	13.0		$(\text{CO})_7\text{Co}_3^+$
360	39.5	$(\text{CO})_4\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3^+$	
345	36.6		$(\text{CO})_6\text{Co}_3^+$
332	58.3	$(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3^+$	
317	28.3		$(\text{CO})_5\text{Co}_3^+$
304	55.5	$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3^+$	
289	22.8		$(\text{CO})_4\text{Co}_3^+$
276	39.8	$(\text{CO})\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3^+$	
261	28.7		$(\text{CO})_3\text{Co}_3^+$
248	57.8	$\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})\text{CH}_3^+$	
233	37.0	$\text{Co}_3\text{COC}(\text{O})^+$	$(\text{CO})_2\text{Co}_3^+$
205	38.6	$\text{Co}_3\text{CO}^+$	$(\text{CO})\text{Co}_3^+$
189	6.3		$\text{Co}_3\text{C}^+$
177	45.6		$\text{Co}_3^+$
146	12.4		$\text{Co}_3\text{CO}$
130	4.3		$\text{Co}_3\text{C}^+$
118	41.7		$\text{Co}_3^+$

<sup>a)</sup> Ionisierungsenergie 70 eV, 1 mA Emission, Direkteinlaß.

<sup>b)</sup> Enthalten sind alle geradzahlig auf- oder abgerundeten Massenzahlen mit  $m/e > 100$ .

<sup>c)</sup> Die Intensitäten sind auf den Peak  $m/e = 43$   $[\text{CH}_3\text{CO}]^+$  normiert.

## Röntgenstrukturuntersuchung

Tief dunkelrote, fast schwarze, plättchenförmige Kristalle wurden aus einer bis 30°C gesättigten n-Pentanolösung, die langsam auf 4°C abgekühlt und 2 Wochen stehengelassen wurde, erhalten. Zur Strukturbestimmung wurde ein Kristall mit gut ausgebildeten Flächen ausgewählt.

Die Gitterkonstanten wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, Graphitmonochromator, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung), der über ein Peaksuch-Programm verfügt, bestimmt.

$$\begin{array}{ll}
 a = 13.997(10) \text{ \AA} & \alpha = 112.20(5)^\circ \\
 b = 8.579(5) \text{ \AA} & \beta = 102.16(5)^\circ \\
 c = 8.117(7) \text{ \AA} & \gamma = 76.44(4)^\circ \\
 V = 869.2 \text{ \AA}^3 & \text{Raumgruppe: } P\bar{1} \\
 Z = 2 & D_x = 1.91 \text{ gcm}^{-3}
 \end{array}$$

Die Interferenzintensitäten von 2126 kristallographisch unabhängigen Reflexen wurden nach der  $\Theta/2\Theta$ -scan Technik bis zu  $2\Theta = 44^\circ$  mit demselben Gerät gesammelt. Die Intensitäten von drei Referenzreflexen, die alle zwei Stunden neu vermessen wurden, zeigten eine kontinuierliche Abnahme bis auf ca. 70% ihrer Ausgangswerte während der 40stündigen Messung an. Unter Berücksichtigung der Zersetzungsrate wurde die Meßreihe angeglichen.

Die Ortskoordinaten der Kobaltatome ließen sich aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese ableiten. Zwei Verfeinerungszyklen <sup>38)</sup> durch Minimalisieren von  $\Sigma(|F_o| - |F_c|)^2$  mit

<sup>38)</sup> Gerechnet wurde mit dem X-Ray 70 System des MPI für Eiweiß und Lederforschung, München.

diesen Koordinaten, führten zu  $R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|} = 0.293$ . Durch eine anschließend gerechnete

Differenz-Fourier-Synthese wurden die Lagen aller noch fehlenden Atome (außer den Wasserstoffatomen) eindeutig bestimmt. Das so gewonnene Strukturmodell ließ sich für die 1921 beobachteten Reflexe (205 der ursprünglich 2126 Reflexe, deren Intensität geringer als  $\sigma(F) = F_{\min} = 3.95$  war, wurden als unbeobachtet behandelt und in der Verfeinerung nicht benutzt) unter Verwendung von anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome mit einer Blockdiagonal-Matrix<sup>39)</sup> bis zu  $R = 0.055$  verfeinern (Atomformfaktoren der neutralen Atome nach *Cromer und Mann*<sup>40)</sup>).

Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese enthielt keine  $\Delta\rho$ -Werte  $> 0.4 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .

## Diskussion

Die Struktur des Moleküls von  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OCOCH}_3$  zeigt die Abbildung. Der Komplex setzt sich aus dem Methylidyn-nonacarbonyltrikobalt-Cluster  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ – und der Acetoxy-Gruppierung  $-\text{OCOCH}_3$  zusammen, so daß ein Essigsäureester  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{R}$  resultiert, indem R die Clustergruppe  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$  darstellt.

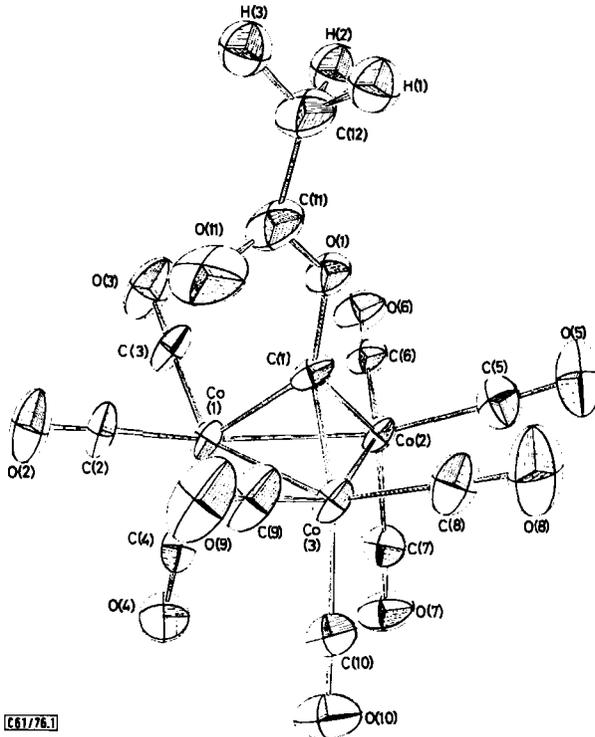


Abb.: Molekülstruktur von  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OCOCH}_3$  (32%-Schwingungsellipsoide). Die Lagen der Wasserstoffatome sind konstruiert

<sup>39)</sup> F. R. Ahmed, R. S. Hall, M. E. Pippy und C. P. Huber, BLOC DIAG, World List of Crystallographic Programs, Second Edition, App. 52 (1966).

<sup>40)</sup> D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect A 24, 321 (1968).

Die Atomabstände Co–Co (2.479 Å), Co–C (1.80 Å), C–O (1.13 Å) und Co–C(1) (1.89 Å) sowie die Bindungswinkel innerhalb des (CO)<sub>9</sub>Co<sub>3</sub>C-Molekülteils gleichen den bei strukturell untersuchten Methylidyn-nonacarbonyltrikobalt-Clustern gefundenen Werten<sup>2,9–12</sup>.

Der Acetyl-Ligand ist mit dem Kohlenstoffatom seiner Carbonylgruppe an das Sauerstoffatom der apikalen μ<sub>3</sub>-Carbonylgruppe gebunden. Die durch Knüpfen dieser Bindung resultierende Esterfunktion CH<sub>3</sub>C(O)O–, die trigonal planare Konfiguration aufweist, ist nicht genau senkrecht über dem Clustergerüst angeordnet. Die Bindung C(1)–O(1) weicht vom Verlauf der dreizähligen Achse des Co<sub>3</sub>C-Tetraeders ab und ist in Richtung der Kante Co(2)–C(1) geneigt [vgl. die Winkel Co(1)X(2)(3)–C(1)–O(1) in Tab. 4]. Aus dem Konformationswinkel um diese Bindung [C(1)–O(1)] von 1° folgt die ideale „staggered“ Orientierung beider Moleküle zueinander. Das Molekül besitzt eine Pseudospiegelebene, die durch die Atome O(7), C(7), Co(2), C(1), O(1), C(11), O(11), C(12) verläuft und die Bindung Co(1)–Co(3) halbiert.

Tab. 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form  $\exp[-\frac{1}{2}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$  (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	Atom	B <sub>11</sub>	B <sub>22</sub>	B <sub>33</sub>	B <sub>12</sub>	B <sub>13</sub>	B <sub>23</sub>
Co(1)	0,1607(1)	0,2274(1)	0,1389(1)	Co(1)	4,21(3)	2,48(3)	2,63(3)	-1,56(3)	0,10(2)	1,09(4)
Co(2)	0,2436(1)	0,0090(1)	0,2766(1)	Co(2)	4,10(3)	2,47(3)	3,10(3)	-1,27(3)	0,59(2)	1,26(4)
Co(3)	0,2270(1)	0,3160(1)	0,4636(1)	Co(3)	5,35(4)	2,71(3)	2,55(3)	-1,88(3)	0,22(2)	0,78(4)
C(1)	0,2902(4)	0,1898(5)	0,2558(6)	C(1)	4,8(2)	2,5(2)	3,7(2)	-1,8(2)	1,6(2)	1,1(2)
C(2)	0,1428(4)	0,4322(6)	0,1105(6)	C(2)	7,5(3)	3,3(2)	2,7(2)	-1,2(2)	-0,5(2)	1,8(2)
C(3)	0,1830(4)	0,1054(6)	-0,0858(6)	C(3)	8,2(3)	3,1(2)	2,8(2)	-2,0(2)	1,0(2)	1,1(2)
C(4)	0,0346(4)	0,2173(6)	0,1452(7)	C(4)	4,9(3)	4,2(3)	4,2(2)	-1,3(2)	-0,4(2)	2,2(2)
C(5)	0,3454(4)	-0,0683(6)	0,4122(8)	C(5)	5,8(3)	3,9(3)	7,1(3)	-1,3(2)	0,2(3)	2,6(2)
C(6)	0,2652(4)	-0,1670(6)	0,0759(7)	C(6)	4,6(3)	3,5(2)	4,6(2)	-1,2(2)	1,3(2)	1,7(2)
C(7)	0,1348(4)	-0,0411(6)	0,3285(7)	C(7)	4,9(3)	2,7(2)	5,5(3)	-1,1(2)	1,1(2)	1,4(2)
C(8)	0,3236(5)	0,2985(8)	0,6383(8)	C(8)	8,2(4)	5,4(3)	4,2(3)	-2,2(3)	-0,4(3)	1,4(2)
C(9)	0,2291(6)	0,5373(7)	0,4957(8)	C(9)	11,9(5)	2,9(2)	4,7(3)	-3,3(3)	1,3(3)	0,8(2)
C(10)	0,1160(4)	0,3381(6)	0,560(7)	C(10)	6,1(3)	3,0(2)	5,2(3)	-0,9(2)	2,2(2)	0,9(2)
C(11)	0,4135(5)	0,3169(9)	0,2036(9)	C(11)	7,2(4)	7,6(4)	8,4(4)	-3,1(3)	1,8(3)	4,3(3)
C(12)	0,5148(5)	0,2725(11)	0,1566(11)	C(12)	5,2(3)	13,5(6)	10,4(5)	-3,8(4)	0,8(3)	7,2(5)
O(1)	0,3822(3)	0,1793(5)	0,2145(5)	O(1)	4,3(2)	5,7(2)	5,7(2)	-2,1(2)	0,6(1)	3,0(2)
O(2)	0,1285(4)	0,5572(5)	0,0898(5)	O(2)	12,1(3)	4,0(2)	6,1(2)	-2,3(2)	-0,7(2)	2,9(2)
O(3)	0,2025(4)	0,0326(5)	-0,2268(5)	O(3)	15,2(4)	5,5(2)	3,9(2)	-1,6(2)	2,6(2)	1,0(2)
O(4)	-0,0454(3)	0,2095(5)	0,1547(6)	O(4)	5,0(2)	7,6(3)	8,3(3)	-2,5(2)	0,3(2)	3,7(2)
O(5)	0,4128(4)	-0,1216(6)	0,4944(7)	O(5)	9,3(3)	7,9(3)	10,3(3)	-2,1(2)	-3,1(3)	5,4(3)
O(6)	0,2789(3)	-0,2804(5)	-0,0545(5)	O(6)	7,7(2)	4,4(2)	5,3(2)	-1,5(2)	2,7(2)	0,6(2)
O(7)	0,0661(3)	-0,0698(5)	0,3554(6)	O(7)	7,1(2)	5,3(2)	7,7(2)	-2,4(2)	3,3(2)	1,9(2)
O(8)	0,3876(5)	0,2899(7)	0,7506(7)	O(8)	13,1(4)	9,9(3)	6,6(3)	-2,0(3)	-3,7(3)	2,3(2)
O(9)	0,2296(4)	0,6721(5)	0,5200(6)	O(9)	17,6(5)	3,2(2)	6,9(3)	-4,9(2)	1,4(3)	0,9(2)
O(10)	0,0467(4)	0,3538(5)	0,6180(6)	O(10)	8,8(3)	5,7(2)	8,9(3)	-1,5(2)	4,9(2)	1,3(2)
O(11)	0,3567(4)	0,4503(6)	0,2286(8)	O(11)	10,4(3)	7,6(3)	16,1(5)	-4,0(3)	5,0(3)	5,1(3)

[C61/76, Tab. 3]

Während die Länge der CO-Doppelbindung des Acetoxy-Restes C(11)–O(11) mit 1.20 Å und der CO-Einfachbindung C(11)–O(1) mit 1.39 Å den bei organischen Estern üblicherweise gefundenen Werten entspricht, ist der Abstand O–R [O(1)–C(1)] mit 1.37 Å um ca. 0.1 Å signifikant kürzer<sup>41,42,43</sup>. Diese Bindungskontraktion läßt sich auf den elektro-

<sup>41</sup>) J. M. O'Gorman, W. Shand und V. Shomaker, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4222 (1950).

<sup>42</sup>) L. Leiserowitz und G. M. J. Schmidt, Acta Crystallogr. **18**, 1058 (1965).

<sup>43</sup>) U. Takeshi, Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 1275 (1959).

nischen Einfluß des Clusters, dem sowohl Donor- als auch Acceptoreigenschaften zugeschrieben werden<sup>5, 30, 44, 45</sup>), zurückführen.

Tab. 4. Atomabstände [ $\text{\AA}$ ] und wichtige Winkel [ $^\circ$ ]. (Die Standardabweichungen liegen für Co-Co bei 0.001  $\text{\AA}$ , sonst bei 0.01–0.03  $\text{\AA}$ )

Co(1) - Co(2)	2,475	Co(1) - C(1)	1,877
Co(1) - Co(3)	2,484	Co(2) - C(1)	1,892
Co(2) - Co(3)	<u>2,477</u>	Co(3) - C(1)	<u>1,897</u>
	2,479		1,889
C(1) - O(1)	1,37	C(11) - C(12)	1,47
O(1) - C(11)	1,39	C(11) - O(11)	1,20
Co(1) - C(2)	1,81	C(2) - O(2)	1,11
Co(1) - C(3)	1,78	C(3) - O(3)	1,13
Co(1) - C(4)	1,80	C(4) - O(4)	1,16
Co(2) - C(5)	1,77	C(5) - O(5)	1,14
Co(2) - C(6)	1,78	C(6) - O(6)	1,15
Co(2) - C(7)	1,84	C(7) - O(7)	1,13
Co(3) - C(8)	1,77	C(8) - O(8)	1,15
Co(3) - C(9)	1,82	C(9) - O(9)	1,10
Co(3) - C(10)	<u>1,83</u>	C(10) - O(10)	<u>1,12</u>
	1,80		1,13
Co(1) - C(1) - O(1)	133,5	O(11) - C(11) - C(12)	129,2
Co(2) - C(1) - O(1)	125,1	O(1) - C(11) - C(12)	112,4
Co(3) - C(1) - O(1)	133,2	O(1) - C(11) - O(11)	118,4
C(1) - O(1) - C(11)	122,9		

[61/76, Tab. 4]

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung und dem *Fachbereich Geowissenschaften der Philipps-Universität Marburg* für die Bereitstellung des Diffraktometers, der Rechenprogramme sowie der Rechananlage (IBM 370/145).

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum: Varian T 60, TMS als interner Standard. — IR-Daten: Perkin-Elmer-Gerät 457 und 225. — Massenspektrum: Varian CH 7.

Alle Arbeiten wurden in einer Stickstoffatmosphäre ausgeführt. Sämtliche Lösungsmittel wurden absolutiert und vor Gebrauch frisch destilliert.

$\mu_3$ -(Acetoxymethylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylkobalt)(3Co-Co): Zu 1.73 g (3.72 mmol)  $\text{Li}[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]$  in 150 ml Benzol wurden bei Raumtemp. innerhalb 1 h 0.50 g (4.07 mmol)  $\text{CH}_3\text{COBr}$  getropft. Die rote Reaktionslösung färbte sich, ohne Kohlenmonoxid zu entwickeln, intensiv dunkelrot. Nach 10 h wurden 320 mg LiBr (99%) abgefrittet und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen. Der schwarze Rückstand wurde 2 mal mit je 20 ml Pentan gewaschen und anschließend in 200 ml Pentan aufgenommen. Nach Abfritten wurde auf ca. 100 ml eingengt. Durch Abkühlen auf  $-7^\circ\text{C}$  kristallisierten innerhalb 12 h 1.25 g  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{OCOCH}_3$  aus (67%), Schmp.  $123^\circ\text{C}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Co}_3\text{O}_{11}$  (499.95) Ber. C 28.83 H 0.61

Gef. C 28.22 H 0.63 Mol.-Masse 500 (MS)

<sup>44</sup>) T. W. Matheson, B. H. Robinson und W. S. Tham, J. Chem. Soc. A 1971, 1457.

<sup>45</sup>) M. D. Brice, B. R. Penfold, W. T. Robinson und S. R. Taylor, Inorg. Chem. 9, 362 (1970).