

**Darstellung, Eigenschaften und Molekülstruktur von
(η -Cyclopentadienyl)-bis[μ_3 -(oxymethylidyn)-cyclo-tris(tri-
carbonylkobalt)(3 Co – Co)]-(tetracarbonylkobalt)titan,
[(CO)₉Co₃CO]₂(η -C₅H₅)Ti – Co(CO)₄¹⁾**

Günter Schmid*, Bernd Stutte und Roland Boese

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

Eingegangen am 22. Juni 1977

Die Reaktion von (η -C₅H₅)TiCl₃ mit NaCo(CO)₄ führt zu dem Titel-Komplex. Die Struktur wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Das Molekül besteht aus einem Titanatom, das tetraedrisch von zwei Oxymethylidyn-nonacarbonyltrikobalt-Gruppen, einem π -gebundenen C₅H₅-Ring und einer Co(CO)₄-Gruppe umgeben ist. Es konnte erstmals die Existenz einer kovalenten Titan-Kobalt-Bindung nachgewiesen werden.

**Preparation, Properties, and Molecular Structure of (η -Cyclopentadienyl)-bis[μ_3 -(oxymethylidyn)-
cyclo-tris(tricarbonylkobalt)(3 Co – Co)]-(tetracarbonylkobalt)titanium,
[(CO)₉Co₃CO]₂(η -C₅H₅)Ti – Co(CO)₄¹⁾**

The reaction of (η -C₅H₅)TiCl₃ with NaCo(CO)₄ leads to the title complex. The structure was determined by X-ray analysis. The molecule consists of a titanium atom which is surrounded tetrahedrally by two oxymethylidyne-nonacarbonyltrikobalt groups, one π bonded C₅H₅ ring, and one Co(CO)₄ group. For the first time the existence of a covalent titanium-cobalt bond could be proved.

Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen heteronuklearer Kobaltcluster des Typs (CO)₉Co₃E–L_n (E = Haupt- oder Nebengruppenelement; L = Ligand)^{2–9)} konnten wir zeigen, daß der Einbau eines Heteroelements in die tetraedrische Clustereinheit mit E = B, Si, Ge, gelingt, wenn [Co(CO)₄][–]-Ionen mit den entsprechenden Elementhalo-

¹⁾ 9. Mitteilung über Heteronukleare Clustersysteme; 1. – 8. Mitteil. s. Lit.^{2–9)}

²⁾ G. Schmid und V. Bätzel, J. Organomet. Chem. **46**, 149 (1972).

³⁾ G. Schmid und V. Bätzel, J. Organomet. Chem. **81**, 321 (1974).

⁴⁾ G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt und R. Pfeil, J. Organomet. Chem. **86**, 257 (1975).

⁵⁾ G. Schmid, V. Bätzel und G. Etzrodt, J. Organomet. Chem. **112**, 345 (1976).

⁶⁾ G. Schmid, V. Bätzel und B. Stutte, J. Organomet. Chem. **113**, 67 (1976).

⁷⁾ V. Bätzel und G. Schmid, Chem. Ber. **109**, 3339 (1976).

⁸⁾ G. Schmid und G. Etzrodt, J. Organomet. Chem. **131**, 477 (1977).

⁹⁾ G. Schmid und G. Etzrodt, J. Organomet. Chem. **137**, 367 (1977).

geniden zur Reaktion gebracht werden. Auch $\text{Al}^{10)}$ oder $\text{P}^{11)}$ lassen sich so als Heteroelemente in die tetraedrischen Clustersysteme einführen. Besonders bevorzugt sind Reaktionen von $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ mit Halogenkohlenwasserstoffen zu den sog. Methylidynnonacarbonyltrikobalt-Clustern $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{L}$. Die große Bildungstendenz dieser Methylidyncluster zeigt sich auch, wenn neutrales $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit Lewis-aciden Elementhalogeniden wie z. B. BX_3 , AlX_3 , SiX_4 oder $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ reagiert, wobei Methylidyncluster des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{O}-\text{EL}_n$ gebildet werden, in denen die Elemente B, Al, Si bzw. Ti an das Sauerstoffatom der μ_3 -CO-Brücke des Methylidyntrikobalttetraeders gebunden sind. Andere Versuche zeigen, daß auch Molybdän und Wolfram zu Clusterbestandteilen werden können, wie die Synthese von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{M}(\text{CO})_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) beweist^{11a)}.

Diesem Syntheseprinzip scheinen allerdings Grenzen gesetzt, wenn das einzubauende Heteroelement eine bestimmte Größe überschreitet. So fanden wir kürzlich⁸⁾, daß z. B. die Elemente Zinn und Blei offensichtlich nicht mehr geeignet sind, Co_3Sn - bzw. Co_3Pb -Tetraeder zu bilden und ausweichend die „offenen“ Komplexe $\text{Sn}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ bzw. $\text{Pb}[\text{Co}(\text{CO})_4]_4$ bilden, während andererseits Silicium und Germanium in den heteronuklearen Clustern $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ ⁵⁾ und $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ge}-\text{Co}(\text{CO})_4$ ⁹⁾ aufzutreten vermögen. Bislang existierten keine heteronuclearen Kobaltcluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{E}-\text{L}_n$, in denen der Kovalenzradius von E größer als 130 pm ist ($\text{Mo} = 130$; $\text{W} = 130$ pm). Ein interessanter Grenzfall liegt beim Element Titan vor ($r_{\text{kov.}} = 132$ pm). Nach unseren bisherigen Erfahrungen sollten $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ und $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ glatt zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ti}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)$ reagieren, vorausgesetzt die Größe des Titans läßt die Bildung eines stabilen Co_3Ti -Tetraeders noch zu.

Ergebnisse

Läßt man $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ mit überschüssigem $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in Toluol reagieren, so läßt sich nach 5 Tagen eine Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ti}-\text{Co}(\text{CO})_4$ in Form schwarzer Kristalle isolieren. Die Ausbeute beträgt nur ca. 23%. Außer $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ konnten bisher keine weiteren Reaktionsprodukte eindeutig charakterisiert werden. Trotz relativ geringer Löslichkeit des Komplexes in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln färbt er diese tief dunkelrot. Thermisch ist er bis 125 °C beständig, darüber tritt Zersetzung unter Bildung eines Metallspiegels ein. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt nur ein Singulett für die Protonen des C_5H_5 -Ringes bei $\delta = 6.58$ (C_6D_6 , TMS). Das IR-Spektrum (Abb. 1) zeigt im νCO -Bereich deutlich zwei Bandengruppen: 7 Banden zwischen 2100 und 1980 cm^{-1} , die den $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}$ -Gruppierungen zuzuordnen sind. Diese Banden treten in sämtlichen Methylidynclustern dieses Typs nahezu unverändert auf. Die beiden zusätzlichen Schwingungen bei 1962 und 1950 cm^{-1} werden von der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe verursacht. Zwei Schwingungsbanden bei 1268 und 1233 cm^{-1} ordnen wir den CO-Schwingungen der beiden apikalen CO-Gruppen zu. Das restliche Spektrum wird durch Schwingungsbanden des C_5H_5 -Ringes sowie durch Titan-Kohlenstoff- und CO-Deformationsschwingungen geprägt.

¹⁰⁾ K. E. Schwarzhaus und H. Steiger, *Angew. Chem.* **84**, 587 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 535 (1972).

¹¹⁾ L. Markó und B. Markó, *Inorg. Chim. Acta* **14**, L39 (1975).

^{11a)} G. Schmid, K. Bartl und R. Boese, *Z. Naturforsch., Teil B* **32**, 1277 (1977).

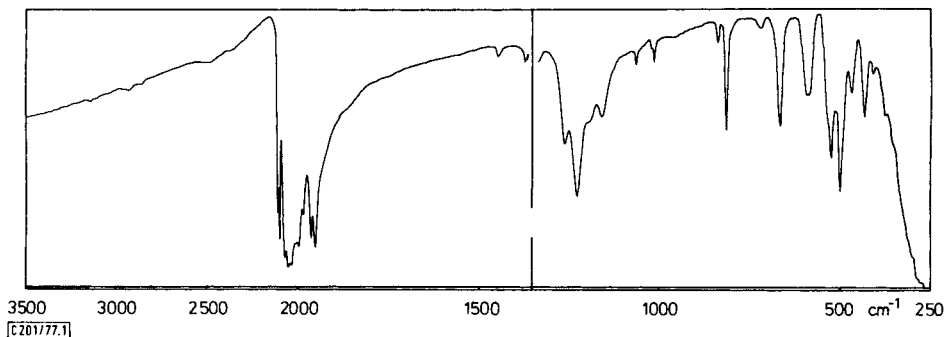


Abb. 1. IR-Spektrum von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ti} - \text{Co}(\text{CO})_4$ (Nujol/Polyöl)

Röntgenstrukturuntersuchung

Zur Absicherung der strukturellen Verhältnisse wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

Geeignete Kristalle bildeten sich aus einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2(\eta\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Ti} - \text{Co}(\text{CO})_4$ in Toluol im Verlaufe einer Woche bei 0°C . Ein Kristall mit gut ausgebildeten Flächen und den Abmessungen $0,25 \times 0,28 \times 1,14$ mm wurde in einer abgeschmolzenen Quarzkapillare von 0,3 mm Durchmesser zur Messung gebracht. Die Gitterkonstanten wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung) mit Peaksuch-Programm ermittelt.

$a = 1776,3(5)$ pm	$\alpha = 99,0^\circ$
$b = 1309,4(4)$ pm	$\beta = 101,1^\circ$
$c = 902,0(6)$ pm	$\gamma = 76,9^\circ$
$V = 1,993(1) \cdot 10^9$ pm ³	Raumgruppe: $P\bar{1}$
$Z = 2$	Dichte ber. $2,00$ g \cdot cm ⁻³

Die Interferenzintensitäten von 4900 unabhängigen Reflexen (beobachtet 3560, $F_{\min} = 12,0$) wurden nach der $\Theta/2\Theta$ -scan-Technik mit demselben Gerät gesammelt ($\Theta_{\max} = 22^\circ$). Die Meßzeit betrug 40 s pro Reflex, 2×5 s Untergrund, $1,5^\circ$ Meßbreite in Θ . In zweistündigen Abständen wurden die Intensitäten einiger Referenzreflexe jeweils neu gemessen. Diese blieben praktisch konstant, so daß eine Zersetzung der Kristalle während der Messung ausgeschlossen werden konnte.

Die gültigen Ortsparameter der Schweratome ließen sich mit Hilfe des Multan-Programms¹²⁾ herleiten. Durch drei Verfeinerungszyklen mit einer Blockdiagonalmatrix¹³⁾ und eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese konnten die Lagen von 31 weiteren Atomen bestimmt werden. Nach drei Verfeinerungszyklen der Ortsparameter dieser 31 Atome ergab eine weitere Differenz-Fourier-Synthese ein Bild des vollständigen Moleküls mit sämtlichen 61 Nichtwasserstoffatomen. Nach vier Verfeinerungszyklen mit isotropen Temperaturfaktoren wurde $R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o| = 0,114$ erreicht, wobei zur Berechnung von F_c die Atomformfaktoren der neutralen Atome nach Cromer und Mann¹⁴⁾ benutzt wurden. Die Freigabe anisotroper Temperaturfaktoren sämtlicher Nichtwasserstoffatome erbrachte nach drei Cyclen einen R -Wert von 0,0644.

¹²⁾ G. Germain, M. Main und M. M. Wolfson, Acta Crystallogr., Sect. A 27, 368 (1971).

¹³⁾ F. R. Ahmed, R. S. Hall, M. G. Pippy und C. P. Huber, BLOCDIAG, World List of Crystallographic Programs, Second Edition (1962) App. 52.

¹⁴⁾ D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr., Sect. A 24, 321 (1968).

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

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Co (1)	0.88379(14)	0.41952(21)	1.18178(28)	C (24)	0.6824(12)	0.6468(16)	1.4853(23)
Co (2)	0.76689(13)	0.34197(20)	1.08602(27)	C (25)	0.6572(12)	0.7020(16)	0.9134(23)
Co (3)	0.81602(14)	0.43479(20)	0.91768(28)	C (26)	0.6461(12)	0.8055(16)	0.9796(24)
Co (4)	0.82941(14)	0.88769(20)	1.53863(28)	C (27)	0.5747(13)	0.8333(18)	1.0456(26)
Co (5)	0.69851(14)	1.00375(21)	1.48246(29)	C (28)	0.5428(13)	0.7407(15)	1.0104(25)
Co (6)	0.79357(14)	0.97286(21)	1.30261(29)	C (29)	0.5938(12)	0.6571(16)	0.9336(23)
Co (7)	0.58640(14)	0.66135(22)	1.37462(29)	O (1)	0.7359(6)	0.5762(8)	1.1602(12)
Ti (1)	0.66405(17)	0.69934(26)	1.17795(34)	O (2)	0.8790(11)	0.4446(15)	1.5051(22)
C (1)	0.7792(10)	0.4880(14)	1.1092(19)	O (3)	0.9955(9)	0.2250(13)	1.1467(19)
C (2)	0.8803(15)	0.4335(20)	1.3820(29)	O (4)	0.9733(10)	0.5765(13)	1.1772(19)
C (3)	0.9572(11)	0.3034(15)	1.1599(22)	O (5)	0.7177(12)	0.3379(16)	1.3716(23)
C (4)	0.9400(12)	0.5136(16)	1.1864(24)	O (6)	0.6189(10)	0.3264(14)	0.8900(20)
C (5)	0.7362(14)	0.3402(19)	1.2647(27)	O (7)	0.8518(9)	0.1263(13)	1.0060(18)
C (6)	0.6752(13)	0.3371(17)	0.9675(25)	O (8)	0.8725(9)	0.6124(12)	0.8545(18)
C (7)	0.8184(12)	0.2133(16)	1.0410(23)	O (9)	0.6765(9)	0.4553(12)	0.6869(18)
C (8)	0.8513(11)	0.5443(15)	0.8804(22)	O (10)	0.9185(9)	0.2538(12)	0.7667(17)
C (9)	0.7300(11)	0.4464(15)	0.7744(22)	O (11)	0.7183(6)	0.7936(8)	1.3003(12)
C (10)	0.8787(11)	0.3256(15)	0.8280(21)	O (12)	0.7914(11)	0.8431(15)	1.8162(22)
C (11)	0.7442(10)	0.8776(13)	1.3719(19)	O (13)	0.9243(12)	0.6843(17)	1.4737(24)
C (12)	0.8049(14)	0.8586(19)	1.7063(27)	O (14)	0.9481(11)	1.0114(15)	1.6915(21)
C (13)	0.8859(14)	0.7700(18)	1.4974(26)	O (15)	0.7437(11)	1.1920(15)	1.6642(21)
C (14)	0.9000(13)	0.9697(18)	1.6343(25)	O (16)	0.5606(12)	1.0988(16)	1.2833(23)
C (15)	0.7252(13)	1.1192(18)	1.5922(26)	O (17)	0.6160(10)	0.9203(14)	1.6717(20)
C (16)	0.6157(13)	1.0603(17)	1.3619(25)	O (18)	0.8783(10)	1.1484(14)	1.4059(20)
C (17)	0.6461(13)	0.9534(18)	1.5984(25)	O (19)	0.8981(12)	0.8172(16)	1.1350(23)
C (18)	0.8463(13)	1.0805(17)	1.3683(25)	O (20)	0.6839(10)	1.0632(13)	1.0484(19)
C (19)	0.8575(13)	0.8921(17)	1.2032(24)	O (21)	0.4965(11)	0.6222(15)	1.5906(22)
C (20)	0.7275(13)	1.0273(17)	1.1499(25)	O (22)	0.5555(9)	0.4848(12)	1.1476(17)
C (21)	0.5318(13)	0.6361(18)	0.5100(26)	O (23)	0.4982(11)	0.8716(15)	1.3478(22)
C (22)	0.5691(11)	0.5551(15)	1.2356(22)	O (24)	0.7403(9)	0.6372(12)	1.5619(18)
C (23)	0.5344(13)	0.7848(17)	1.3538(24)				

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}
Co (1)	0.00211	0.00668	0.01065	C (24)	0.00356	0.12670	0.00892
Co (2)	0.00263	0.00603	0.01195	C (25)	0.00315	0.00911	0.01276
Co (3)	0.00240	0.00596	0.00938	C (26)	0.00438	0.00822	0.01135
Co (4)	0.00236	0.00613	0.01035	C (27)	0.00401	0.00987	0.01520
Co (5)	0.00254	0.00572	0.01251	C (28)	0.00276	0.01447	0.01485
Co (6)	0.00288	0.00659	0.01152	C (29)	0.00462	0.01084	0.00921
Co (7)	0.00247	0.00798	0.01132	O (1)	0.00260	0.00624	0.00814
Ti (1)	0.00208	0.00582	0.00884	O (2)	0.00779	0.01717	0.01433
C (1)	0.00210	0.00467	0.01099	O (3)	0.00427	0.01024	0.02398
C (2)	0.00371	0.01031	0.01890	O (4)	0.00461	0.01250	0.02953
C (3)	0.00353	0.00782	0.01306	O (5)	0.00823	0.01598	0.02147
C (4)	0.00273	0.00656	0.02012	O (6)	0.00449	0.01857	0.02175
C (5)	0.00552	0.00986	0.01643	O (7)	0.00598	0.00821	0.02974
C (6)	0.00439	0.01180	0.00926	O (8)	0.00556	0.01077	0.02388
C (7)	0.00367	0.00866	0.01568	O (9)	0.00510	0.01187	0.01749
C (8)	0.004010	0.00515	0.01312	O (10)	0.00454	0.00824	0.02428
C (9)	0.00448	0.00589	0.00912	O (11)	0.00266	0.00465	0.00921
C (10)	0.00321	0.00517	0.01845	O (12)	0.00529	0.02194	0.02091
C (11)	0.00225	0.00631	0.01148	O (13)	0.00697	0.01473	0.02406
C (12)	0.00310	0.01377	0.01435	O (14)	0.00609	0.01351	0.02787
C (13)	0.00403	0.00673	0.01307	O (15)	0.00754	0.01010	0.02876
C (14)	0.00391	0.00648	0.01489	O (16)	0.00480	0.01796	0.02788
C (15)	0.00589	0.00636	0.01926	O (17)	0.00470	0.01615	0.02551
C (16)	0.00385	0.01095	0.01618	O (18)	0.00812	0.01168	0.02567
C (17)	0.00386	0.01031	0.01683	O (19)	0.00587	0.01663	0.02516
C (18)	0.00547	0.00590	0.01300	O (20)	0.00605	0.01444	0.02243
C (19)	0.00348	0.01006	0.01766	O (21)	0.00741	0.02110	0.02189
C (20)	0.00427	0.01024	0.01803	O (22)	0.00534	0.01054	0.02079
C (21)	0.00360	0.01237	0.01204	O (23)	0.00711	0.01236	0.03073
C (22)	0.00262	0.00839	0.01676	O (24)	0.00449	0.01647	0.01705
C (23)	0.00344	0.00878	0.01719				

Tab.1 (Fortsetzung)

Atom	$U_{1,1}$	$U_{1,2}$	$U_{2,2}$	Atom	$U_{1,1}$	$U_{1,2}$	$U_{2,2}$
Co (1)	-0,001295	0,000275	0,000480	O (1)	-0,001690	0,000975	0,000860
Co (2)	-0,002150	0,001595	0,001265	O (2)	-0,002255	0,001340	0,001325
Co (3)	-0,001925	0,001355	0,000845	O (3)	-0,000045	0,000035	0,001840
Co (4)	-0,001640	0,000175	0,000885	O (4)	-0,004650	0,001210	-0,000615
Co (5)	-0,001345	0,001140	0,000670	O (5)	-0,001605	0,006520	0,004580
Co (6)	-0,002455	0,001015	0,001790	O (6)	-0,005020	0,001205	0,000925
Co (7)	-0,002135	0,001540	0,001725	O (7)	-0,002275	0,005245	0,002340
Ti (1)	-0,001780	0,000600	0,001180	O (8)	-0,003805	0,001445	0,004375
C (1)	-0,001860	0,001215	0,002990	O (9)	-0,003470	-0,001290	0,002680
C (2)	-0,001075	0,000545	0,001480	O (10)	-0,002155	0,003135	-0,001505
C (3)	-0,001830	-0,001100	0,002655	O (11)	-0,001925	0,000925	-0,000295
C (4)	-0,000925	0,000320	-0,001105	O (12)	-0,002035	0,001705	0,008660
C (5)	-0,001745	0,002475	0,002780	O (13)	0,000310	-0,000990	-0,000105
C (6)	-0,003015	0,001500	0,001655	O (14)	-0,005210	-0,003590	0,004165
C (7)	-0,002510	0,001865	0,003110	O (15)	-0,003495	0,003135	-0,003100
C (8)	-0,001575	0,001855	0,001430	O (16)	-0,000360	0,000550	0,007165
C (9)	-0,002325	0,001935	0,001160	O (17)	-0,001015	0,003670	0,008670
C (10)	-0,001700	0,001570	0,002570	O (18)	-0,006625	0,000295	0,003605
C (11)	-0,001525	0,001450	0,004140	O (19)	0,000380	0,003465	0,000675
C (12)	-0,001140	-0,000340	0,006025	O (20)	-0,004680	-0,001595	0,008430
C (13)	-0,000195	0,000035	0,001855	O (21)	-0,007295	0,005090	0,003340
C (14)	-0,001260	-0,000285	0,001215	O (22)	-0,004315	0,002695	-0,001375
C (15)	-0,001040	0,004055	0,001410	O (23)	0,001085	0,007725	0,003280
C (16)	-0,001815	0,002480	0,004465	O (24)	-0,004510	-0,002025	0,007995
C (17)	-0,001820	0,001115	0,003010				
C (18)	-0,001490	0,001220	0,001825				
C (19)	-0,003385	0,001855	0,000650				
C (20)	-0,003815	0,000785	0,005500				
C (21)	-0,003205	0,001600	0,001310				
C (22)	-0,001740	0,002215	0,002190				
C (23)	-0,001185	0,002350	-0,000345				
C (24)	-0,003120	-0,000210	0,006720				
C (25)	-0,001580	0,000665	0,003955				
C (26)	-0,001930	-0,000300	0,003320				
C (27)	-0,000150	-0,000195	0,005790				
C (28)	-0,002495	-0,001670	0,008210				
C (29)	-0,004075	-0,001130	0,002990				

C 201/77, Tab.1

In Abb. 2 ist das Ergebnis der Strukturuntersuchung dargestellt. Das Molekül besteht demnach aus einem zentralen Titanatom, das verzerrt tetraedrisch von einem π -gebundenen C_5H_5 -Ring, zwei $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}$ -Clustereinheiten sowie einer einzelnen $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe umgeben ist. Es handelt sich hiermit nach unserem Wissen um die erste Verbindung mit einer kovalenten Kobalt-Titan-Bindung.

In Tab. 2 sind die Bindungsabstände und wichtigsten Winkel zusammengestellt.

Die Abmessungen in den Methylidyn-Clusterresten $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}$ - gleichen denjenigen in bisher untersuchten Verbindungen dieses Typs^{6, 7, 15-17}), so daß sie hier nicht detailliert besprochen werden sollen.

Auch die Bindungen zwischen dem Titanatom und dem Cyclopentadienylring entsprechen den Erwartungen. Sämtliche Ti-C-Bindungsabstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und belegen, daß der C_5H_5 -Ring π -gebunden ist. Von besonderem Interesse ist dagegen der erstmals vermessene Kobalt-Titan-Abstand von 261,4 pm, der damit geringfügig größer ist als die Summe der beiden Kovalenzradien (250 pm). Ti-Co-Doppelbindungsanteile sind somit auszuschließen.

¹⁵) V. Bätzel, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 342 (1976).

¹⁶) V. Bätzel, U. Müller und R. Allmann, J. Organomet. Chem. **102**, 109 (1975).

¹⁷) P. W. Sutton und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **89**, 261 (1967).

Tab. 2. Atomabstände [pm] und wichtige Winkel [°]

Co(1)–Co(2)	246.5	Ti–O(1)	182.1
Co(2)–Co(3)	247.2	Ti–O(11)	<u>183.8</u>
Co(3)–Co(1)	<u>247.1</u>		183.0
	246.9	Ti–Cp ^{a)}	204.4
Co(4)–Co(5)	248.2	Ti–C(25)	237.2
Co(5)–Co(6)	248.9	Ti–C(26)	236.6
Co(6)–Co(4)	<u>247.1</u>	Ti–C(27)	236.5
	248.1	Ti–C(28)	238.7
		Ti–C(29)	<u>238.7</u>
Co(1)–C(1)	191.0		237.5
Co(2)–C(1)	194.7		
Co(3)–C(1)	<u>193.8</u>		
	193.2		
Co(4)–C(11)	193.0		
Co(5)–C(11)	189.0		
Co(6)–C(11)	<u>191.5</u>		
	191.2		
Co(1–6)–CO	177.5 (Mittel)	C(25)–C(26)	138.0
Co(7)–CO	176.2 (Mittel)	C(26)–C(27)	145.3
		C(27)–C(28)	141.9
C(1)–O(1)	130.6	C(28)–C(29)	143.4
C(11)–O(11)	<u>131.5</u>	C(29)–C(25)	<u>143.5</u>
	131.1		142.4
C–O (terminal)	113.5 (Mittel)	Ti–Co(7)	261.4
Co(3)–C(1)–O(1)	134.2	C(1)–O(1)–Ti	164.6
Co(2)–C(1)–O(1)	132.5	C(11)–O(11)–Ti	166.6
Co(1)–C(1)–O(1)	130.8	O(1)–Ti–O(11)	105.0
		O(1)–Ti–Co(7)	101.2
Co(4)–C(11)–O(11)	128.5	O(11)–Ti–Cp ^{a)}	113.05
Co(5)–C(11)–O(11)	135.2	O(11)–Ti–Cp	113.67
Co(6)–C(11)–O(11)	130.4	Co(7)–Ti–Cp	118.5

^{a)} Cp = C₅H₅-Mittelpunkt.

Aus den Winkeln am Titanatom läßt sich ablesen, daß eine Co(CO)₄-Gruppe weniger Platz beansprucht als ein C₅H₅-Ring. Mit 118.5° ist der Co–Ti–Cp(Mittelpunkt)-Winkel um ca. 10° kleiner als der entsprechende Cp–M–Cp-Winkel in [(CO)₉Co₃CO]₂-M(η-C₅H₅)₂¹⁸⁾ (M = Zr, Hf). Konsequenterweise ist der O–Ti–O-Winkel um ca. 9° größer als in den Zr- und Hf-Komplexen.

Die Entstehung von [(CO)₉Co₃CO]₂(η-C₅H₅)Ti–Co(CO)₄ aus (η-C₅H₅)TiCl₃ und [Co(CO)₄]⁻ zeigt, daß Titan dem Einbau in einen Cluster unter Bildung eines Co₃Ti-Tetraeders offenbar ausweicht. Andererseits belegt die gefundene Co–Ti-Bindung, daß der Grund hierfür nicht in der Instabilität einer solchen Bindung zu suchen ist. Die auffallend große Bildungstendenz der Methylidyncluster wird auch hier durch die Bildung

¹⁸⁾ B. Stutte, Dissertation, Univ. Marburg 1977.

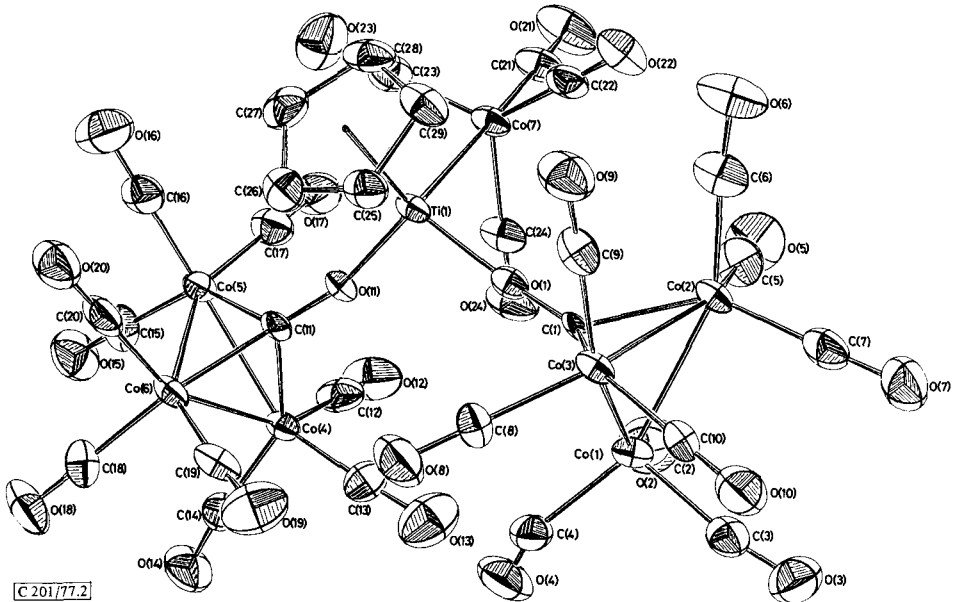


Abb. 2. Molekülstruktur von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti} - \text{Co}(\text{CO})_4$

der beiden $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}$ -Reste unterstrichen. Die Stabilität der Titan-Sauerstoff-Bindung begünstigt noch die Bildung dieser Gruppierungen. Der Befund jedoch, daß $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_5)$ unter den hier angewandten Bedingungen nicht isoliert wurde, kann nach dem gegenwärtigen Kenntnisstand eventuell der eingangs erwähnten Atomgröße zuzuschreiben sein.

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

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60; IR: Perkin-Elmer 457. – Sämtliche Arbeiten wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß vorgenommen. Lösungsmittel wurden absolutiert und frisch destilliert eingesetzt.

(η -Cyclopentadienyl)-bis[μ_3 -(oxymethylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylkobalt) (3 Co – Co)]-(tetracarbonylkobaltio)titan: Zu einer Aufschlämmung von 4.31 g (22.2 mmol) $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in 250 ml Toluol wurde unter Rühren innerhalb von 48 h eine Lösung von 1.29 g (5.88 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ in 100 ml Toluol getropft und anschließend weitere 72 h gerührt. Während der gesamten Reaktionszeit fand eine leichte Gasentwicklung statt, und die Lösung färbte sich zunehmend tief-dunkelrot. Es wurde kurz auf 35°C erwärmt und von einem schwarzen Rückstand abgefrittet. Die abgefrittete Reaktionslösung bewahrte man zunächst 2 Tage bei 5°C und anschließend 3 Tage bei -25°C auf. Danach waren schwarze Kristalle ausgefallen, die isoliert wurden, nach Hochvak.-Trocknen 0.87 g (22.9%, bezogen auf eingesetztes $\text{NaCo}(\text{CO})_4$). Die luftempfindlichen Kristalle lösen sich mit tieferer Farbe wenig in aromatischen und sehr wenig in aliphatischen organischen Lösungsmitteln. Aus Toluol ließ sich die Verbindung umkristallisieren.

$\text{C}_{29}\text{H}_5\text{Co}_7\text{O}_{24}\text{Ti}$ (1197.7) Ber. C 29.08 H 0.42 Co 34.44 Ti 4.00
Gef. C 29.48 H 0.41 Co 32.43 Ti 3.68

[201/77]