

Heteronucleare Clustersysteme, XI¹⁾

Darstellung, Eigenschaften und Molekülstrukturen von Titan-, Zirconium- und Hafnium-substituierten Oxymethylidyn-tricobaltnonacarbonyl-Cluster-Verbindungen

Bernd Stutte, Volker Bätzel, Roland Boese und Günter Schmid^{*)}*

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

Eingegangen am 25. Juli 1977

Die Bis(cyclopentadienyl)metallchloride ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)₂MCl₂ (**2**, **a**: M = Ti, **b**: M = Zr, **c**: M = Hf) reagieren mit [(CO)₁₀Co₃]Li (**1**) zu den Clusterverbindungen (CO)₉Co₃COM(Cl)($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)₂ (**3**) bzw. [(CO)₉Co₃CO]₂M($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)₂ (**4**). Die Verbindungen **3** lassen sich mit NaOH in die sauerstoff-verbriickten Komplexe [(CO)₉Co₃COM($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)₂]₂O (**5**) überführen. Die ¹H-NMR- und IR-Daten sind angegeben und werden diskutiert. Die Molekülstrukturen der Komplexe **3b,c** und **4b,c** wurden mittels Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden bestimmt.

Heteronuclear Cluster Systems, XI¹⁾

Preparation, Properties, and Molecular Structures of Titanium-, Zirconium-, and Hafnium-substituted Oxymethylidyne-tricobaltnonacarbonyl Cluster Compounds

The bis(cyclopentadienyl)metal chlorides ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)₂MCl₂ (**2**, **a**: M = Ti, **b**: M = Zr, **c**: M = Hf) react with [(CO)₁₀Co₃]Li (**1**) to form the cluster compounds (CO)₉Co₃COM(Cl)($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)₂ (**3**) and [(CO)₉Co₃CO]₂M($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)₂ (**4**), resp. The compounds **3** can be transformed into the oxygen-bridged complexes [(CO)₉Co₃COM($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)₂]₂O (**5**) by NaOH. The ¹H NMR and IR data are given and discussed. The molecular structures of the complexes **3b,c** and **4b,c** have been determined by single-crystal X-ray diffraction methods.

In einer vorangegangenen Arbeit berichteten wir über die Darstellung und Molekülstruktur von $\mu_3\text{-}\{[\text{Chlorobis}(\eta\text{-cyclopentadienyl)titanoxy}]methylidyn\}\text{-cyclo-tris(tricarbonylcobalt)}$ (3 Co–Co), (CO)₉Co₃COTi(Cl)($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)₂²⁾. Die Synthese gelang durch Reaktion von ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$)₂TiCl₂ mit Co₂(CO)₈ in Analogie zu früheren Umsetzungen von Lewis-aciden Elementhalogeniden mit Co₂(CO)₈^{3,4)}.

1970 berichteten O'Brien et al. über das Anion [(CO)₁₀Co₃]⁻, das aus Co₂(CO)₈ und Alkalimetallen in Diethylether gebildet wird. Sie schrieben ihm die Struktur eines $\mu_3\text{-}$ (Oxymethylidyn)tricobalt-Clusters mit 3 CO-Brücken zu⁵⁾. In ihren Reaktionen mit

^{*)} Neue Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Essen, Universitätsstr., D-4300 Essen-1.

¹⁾ X. Mitteil.: G. Schmid, K. Bartl und R. Boese, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1277 (1977).

²⁾ G. Schmid, V. Bätzel und B. Stutte, J. Organomet. Chem. **113**, 67 (1976).

³⁾ G. Schmid und V. Bätzel, J. Organomet. Chem. **46**, 149 (1972).

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

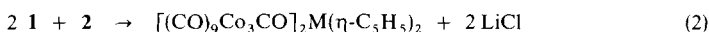
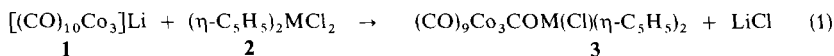
⁵⁾ S. A. Fieldhouse, A. J. Cleland, B. H. Freeland, C. D. M. Mann und R. J. O'Brien, J. Chem. Soc. D **1970**, 181.

Elementhalogeniden verhalten sich Lösungen von $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]\text{Li}$ nach unseren Beobachtungen verschiedenartig und teilweise recht unübersichtlich, so daß das Vorliegen einer einzelnen, definierten Verbindung zweifelhaft erscheint. Dies zeigen Untersuchungen mit verschiedenen Elementhalogeniden wie R_2PCl_2 , R_2PCl oder $(\text{CO})_3(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{MCl}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), denen zufolge die etherische Lösung von „ $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]\text{Li}$ “ auch als $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Spender auftritt. Hierüber soll an anderer Stelle berichtet werden. Vielfach verhält sich $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]\text{Li}$ jedoch als Lieferant der Oxymethyldidyngruppe $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}$ –^{6,7)}, die neben der μ_3 -CO-Gruppe neun endständige Carbonylreste enthält.

Nachfolgend werden die Reaktionen von $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]\text{Li}$ (1) mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MCl}_2$ (2) ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) beschrieben. Im Gegensatz zur obengenannten Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ zu $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COTi}(\text{Cl})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ lassen sich bei der Umsetzung mit $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]\text{Li}$ beide Chloratome durch Oxymethyldidyngruppen substituieren.

Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COM}(\text{Cl})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ und $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$)

Nach Gleichung (1) reagieren die Bis(cyclopentadienyl)metallchloride (2) mit $[(\text{CO})_{10}\text{Co}_3]\text{Li}$ (1) im Molverhältnis 1:1 in Benzol oder Toluol bei Raumtemperatur zu den μ_3 -{Chlorobis(η -cyclopentadienyl)metalloxy}methyldidyn}-cyclo-tris(tricarbonylcobalt)(3 Co-Co)-Komplexen (3).



2, 3	M	Ausb. an 3 (%)	4	M	Ausb. (%)
a	Ti	57	a	Ti	38
b	Zr	72	b	Zr	35
c	Hf	88	c	Hf	65

3a ist identisch mit der aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und **2a** erhaltenen Verbindung²⁾. Die neuen Zirconium- und Hafniumverbindungen **3b** und **3c** bilden sich in hohen Ausbeuten in Form dunkelroter bis schwarzer Kristalle, die in aromatischen Lösungsmitteln mäßig, in aliphatischen schlecht löslich sind. Als Nebenprodukte der Reaktionen nach Gl. (1) treten in geringen Mengen die zweifach substituierten Metallkomplexe $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**4**) auf, die in höheren Ausbeuten besser nach Gl. (2) erhältlich sind.

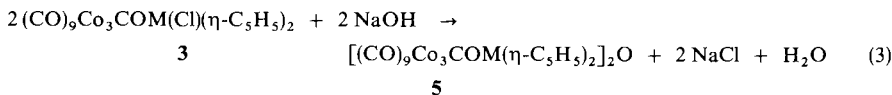
Während bei den Reaktionen nach Gl. (1) die Lösungen von **1** zu benzolischen oder toluolischen Lösungen von **2** getropft werden, verfährt man bei den Reaktionen nach Gl. (2) umgekehrt. Auch die Komplexe **4** stellen im kristallinen Zustand nahezu schwarze Produkte dar, die ähnliche Löslichkeitseigenschaften haben wie die Verbindungen **3**. Beim Erhitzen tritt bei allen drei Verbindungen Zersetzung ohne Schmelzen ein.

⁶⁾ C. D. M. Mann, A. J. Cleland, S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland und R. J. O'Brien, J. Organomet. Chem. **24**, C61 (1970).

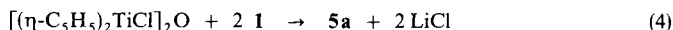
⁷⁾ V. Bätzel und G. Schmid, Chem. Ber. **109**, 3339 (1976).

Chemische und spektroskopische Eigenschaften

Die Anwesenheit eines Cl-Liganden in den Verbindungen **3** bietet Gelegenheit zu chemischen Reaktionen. Als solche kann die obengenannte Synthese von **4** angesehen werden, da das Monosubstitutionsprodukt **3** dabei als Primärstufe auftritt. Ferner gelingt es, **3a–c** in **5a–c** überzuführen, wenn **3** mit festem, feingepulvertem NaOH in Toluol umgesetzt wird [Gl. (3)].



5	M	Ausb. (%)
a	Ti	36
b	Zr	15
c	Hf	19



Den Titankomplex **5a** konnten wir auch auf unabhängigem Weg nach Gl. (4) erhalten. Die Ausbeute war mit 4.3% allerdings sehr niedrig.

¹H-NMR- und IR-Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren (C₆D₆, TMS) der Verbindungen **3–5** weisen je ein einziges Singulett für die Protonen der Cyclopentadienylringe auf. Die beiden C₅H₅-Ringe jedes Metallatoms sind somit äquivalent. Mit chemischen Verschiebungen zwischen δ = 5.97 und 6.28 unterscheiden sich die Ringprotonen kaum von denen in den Ausgangskomplexen **2**, d. h. die Substitution eines oder beider Chloratome durch die Oxymethylidyngruppe hat nur geringe elektronische Auswirkungen auf die π-gebundenen C₅H₅-Ringe. In Tab. 1 sind die wichtigsten IR-Daten der Verbindungen **3**, **4** und **5** zusammengestellt.

Der ν(CO)-Bereich von **3a–c** und **5a–c** hat in allen 6 Fällen dasselbe Aussehen, wenn man von geringfügigen Änderungen in den Bandenlagen absieht (Abb. 1).

Das identische Bandenmuster wurde bereits für (CO)₉Co₃C–CH₃ gefunden und analysiert⁸⁾. Die Komplexe **4** zeigen nicht nur bei den apikalen sondern auch bei den endständigen CO-Gruppen Kopplungserscheinungen, weshalb jeweils eine zusätzliche Bande auftritt. Eine vergrößerte Bandenzahl für die terminalen CO-Gruppen zeigt sich z. B. ebenfalls im [(CO)₉Co₃C]₂⁹⁾. Den apikalen CO-Gruppen ordnen wir die Schwingungen zwischen 1307 und 1413 cm⁻¹ zu. Für die Zr- und Hf-Komplexe liegen diese jeweils bei fast gleichen Frequenzen, die gegenüber den Ti-Verbindungen ca. 30 cm⁻¹ langwellig verschoben sind. Das Auftreten einer sehr starken, breiten Bande im Bereich 690–750 cm⁻¹ ist für die Verbindungen **5** charakteristisch. Sie ist eindeutig der M–O–M-Schwingung zuzuordnen und findet sich auch in den Verbindungen [(η-C₅H₅)₂MCl]O^{10, 11)}.

⁸⁾ G. Bor, Inorg. Chim. Acta, 2. Intern. Symp. Advances in the Chemistry of Metal Carbon, Metal Hydrogen and Metal Olefin Complexes, 1969, S. 56.

⁹⁾ G. Bor, L. Markó und B. Markó, Chem. Ber. **95**, 333 (1962).

¹⁰⁾ S. A. Giddings, Inorg. Chem. **3**, 684 (1964).

¹¹⁾ E. Samuel, Bull. Soc. Chim. Fr. **1966**, 3548.

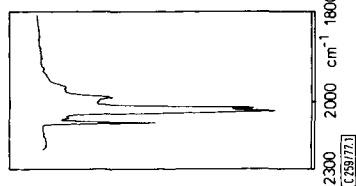
Tab. 1. IR-Daten der Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COM}(\text{C})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**3**), $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COM}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{O}]_2$ (**5**) und $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**4**) (cm^{-1})

Verb.	Zuordnung					$\nu(\text{C} \rightarrow \text{O})_{\text{apikal}}$	$\nu\text{M} - \text{O} - \text{M}$
	$\nu_1(\text{a}_1)$	$\nu_4(\text{e})$	$\nu_2(\text{a}_1)$	$\nu_5(\text{e})$	$\nu(^{13}\text{CO})$		
3a	2093	2040	2029	1991	1970	1401	
3b	2105	2046	2037	2001	1981	1373	
3c	2109	2051	2041	2004	1984	1373	
5a	2098	2041	2030	1990	1970	1413	695
5b	2104	2043	2034	1998	1978	1377	713
5c	2106	2045	2034	1998	1977	1379	749
4a^{b)}	2099 (m) ^{e)}	2056 (sst)	2043 (st)	2039 (st)	2000 (m)	1403	1337
4b^{b)}	2104 (m)	2057 (sst)	2043 (sst)	2039 (sst)	1976 (schw)	1372	1307
4c^{b)}	2108 (m)	2058 (sst)	2044 (sst)	2040 (sst)	1983 (schw)	1378	1309

a) Der νCO -Bereich der Verbindungen **3** wurde in n-Hexan, der Verbindungen **5** in CH_2Cl_2 gemessen.

b) In Nujol/Polyöl.

e) m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, schw = schwach.

Abb. 1. IR-Spektrum von **3a** im $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Hexan)

Der Anstieg der Frequenzen in der Reihe Ti, Zr, Hf ist auch dort zu beobachten und spricht für eine parallele Zunahme der M–O-Bindungsstärke.

Röntgenstrukturuntersuchungen

Von den Clusterverbindungen des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COM}(\text{Cl})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**3**) und $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**4**) (**a**: M = Ti, **b**: M = Zr, **c**: M = Hf) wurden die Zirconium- und Hafniumverbindungen **3b**, **3c** bzw. **4b** und **4c** röntgenstrukturanalytisch untersucht. Über die Molekülstruktur der Titanverbindung **3a** haben wir bereits früher berichtet²⁾.

Tab. 2. Gitterkonstanten und Meßdaten der Verbindungen **3b**, **3c**, **4b** und **4c**

Daten	3b	3c	4b	4c
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/n$	$Pbca$	$Pbca$
Z	4	4	8	8
a (pm)	1465.2 (6)	1464.8 (9)	2223.3 (8)	2224 (1)
b (pm)	1475.0 (6)	1475.3 (9)	1955.7 (4)	1957 (2)
c (pm)	1236.5 (5)	1233.0 (5)	1811.9 (4)	1807 (4)
β (°)	114.39 (3)	114.26 (5)		
V ($10^9 \cdot \text{pm}^3$)	2.4338	2.429	7.878	7.865
$D_{\text{ber.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.95	2.19	1.91	2.06
Kristallgröße (mm)	$0.07 \times 0.27 \times 0.35$	$0.17 \times 0.32 \times 0.50$	$0.45 \times 0.31 \times 0.34$	$0.32 \times 0.30 \times 0.57$
Meßzeit (s) (Peak/Untergrund)	$40/2 \times 5$	$40/2 \times 5$	$40/2 \times 5$	$40/2 \times 5$
Meßbreite Θ (°)	22	22	22	22
Anzahl der unabhängigen Reflexe	2990	2800	4826	4816
Anzahl der beobachteten Reflexe	2702	2394	3152	3125
R	0.038	0.084	0.065	0.089

Für die Strukturbestimmungen wurden jeweils Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen ausgewählt und unter trockenem Stickstoff in dünnwandige Kapillaren aus Quarzglas eingeschmolzen. Die Gitterkonstanten wurden mit einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, Graphitmonochromator, Mo- K_α -Strahlung), das über ein automatisches Peaksuch-Programm verfügt, bestimmt. Die Interferenzintensitäten eines Satzes kristallographisch unabhängiger Reflexe wurden nach der $\Theta/2\Theta$ -scan-Technik mit demselben Gerät gesammelt und nach Mittelung mit mindestens einem Satz symmetriegleicher Reflexe für die Rechnungen benutzt. Die während der Messungen in Abständen von jeweils 2 Stunden vorgenommene Neubestimmung dreier Referenzreflexe zeigte in allen Fällen keine signifikante Intensitätsabnahme gegenüber den Ausgangswerten. Auf eine Absorptionskorrektur der Meßdaten wurde verzichtet.

Die Lageparameter der Schweratome ließen sich sowohl durch direkte Methoden¹²⁾ als auch durch dreidimensionale Patterson-Synthesen¹³⁾ (**3b**, **4b**) herleiten; 2 Verfeinerungszyklen mit diesen Koordinaten durch Minimalisieren von $\sum(|F_o| - |F_c|)^2$ ergaben bereits einen Zuverlässigkeitsindex $R = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)}{\sum|F_o|}$ von 0.30 bei **3b** und 0.28 bei **4b**.

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

¹³⁾ Gerechnet wurde mit dem X-Ray 70 System des MPI für Eiweiß- und Lederforschung, München.

Tab. 3. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp(-\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{23}kl + \beta_{13}hl + \beta_{12}hk)$ für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COZr}(\text{Cl})_{17}\text{-C}_3\text{H}_5\text{I}_2$ (3b). (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	x	y	z	Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}	β_{112}
Zr(1)	0,35700(3)	0,79151(3)	-0,08943(4)	Zr(11)	0,00503(3)	0,00402(2)	0,00589(4)	-0,00079(5)	0,00471(6)	-0,00105(4)	
Co(1)	0,19723(5)	0,87596(4)	0,17602(6)	Co(11)	0,00394(4)	0,00213(3)	0,00487(6)	-0,00084(7)	0,00224(8)	0,00037(6)	
Co(2)	0,38254(5)	0,87355(4)	0,28105(5)	Co(2)	0,00294(4)	0,00213(3)	0,00397(5)	-0,00101(6)	0,00210(7)	-0,00069(8)	
Co(3)	0,28569(5)	0,73002(4)	0,25168(5)	Co(3)	0,00357(4)	0,00190(3)	0,00414(5)	0,00034(6)	0,00295(8)	-0,00023(6)	
C(1)	0,52184(11)	0,85294(11)	0,3556(13)	C(11)	0,00469(9)	0,00625(9)	0,00854(14)	-0,00043(19)	0,00183(19)	-0,00039(15)	
C(2)	0,2966(3)	0,8129(3)	0,1374(4)	C(2)	0,0036(3)	0,0017(2)	0,0042(4)	-0,0004(5)	0,0033(6)	-0,00008(4)	
C(3)	0,1687(4)	0,9679(4)	0,0703(4)	C(3)	0,0050(4)	0,0032(3)	0,0069(5)	-0,0013(6)	0,0040(7)	0,0008(5)	
C(4)	0,0812(4)	0,8186(4)	0,1103(5)	C(4)	0,0031(3)	0,0032(3)	0,0089(5)	-0,0008(6)	0,0016(7)	0,0003(4)	
C(5)	0,1829(4)	0,9231(3)	0,3038(5)	C(5)	0,0042(3)	0,0030(3)	0,0084(5)	-0,0006(6)	0,0059(7)	0,0004(4)	
C(6)	0,3020(4)	0,8276(4)	0,3058(4)	C(6)	0,0036(3)	0,0037(3)	0,0060(5)	-0,0011(6)	0,0023(6)	-0,0002(4)	
C(7)	0,3949(4)	0,9819(4)	0,2223(4)	C(7)	0,0051(4)	0,0036(3)	0,0056(5)	-0,0002(6)	0,0047(7)	-0,0015(5)	
C(8)	0,4026(4)	0,8993(3)	0,4344(4)	C(8)	0,0036(3)	0,0028(3)	0,0061(5)	0,0002(5)	0,0028(6)	0,0000(4)	
C(9)	0,3933(4)	0,6603(3)	0,1456(4)	C(9)	0,0047(4)	0,0019(2)	0,0066(5)	0,0015(5)	0,0043(7)	0,0000(4)	
C(10)	0,2601(4)	0,7287(3)	0,3846(5)	C(10)	0,0049(4)	0,0027(3)	0,0082(5)	-0,0006(6)	0,0045(7)	-0,0005(4)	
C(11)	0,4252(6)	0,6265(4)	-0,0158(6)	C(11)	0,0055(4)	0,0023(3)	0,0090(5)	-0,0003(6)	0,0057(8)	-0,0007(4)	
C(12)	0,4653(5)	0,6606(5)	-0,0942(7)	C(12)	0,0105(6)	0,0044(4)	0,0104(7)	0,0001(8)	0,0043(10)	0,0083(7)	
C(13)	0,3883(7)	0,6660(5)	-0,2038(6)	C(13)	0,0088(5)	0,0068(4)	0,0167(9)	-0,0045(10)	0,0114(11)	0,0033(7)	
C(14)	0,3000(5)	0,6460(4)	-0,1946(6)	C(14)	0,0161(8)	0,0060(4)	0,0129(8)	-0,0037(9)	0,0214(14)	0,0025(9)	
C(15)	0,3227(6)	0,6255(4)	-0,0727(7)	C(15)	0,0091(6)	0,0038(3)	0,0125(8)	-0,0068(8)	0,0013(10)	0,0001(7)	
C(16)	0,2907(4)	0,9509(4)	-0,1412(5)	C(16)	0,0116(6)	0,0021(3)	0,0206(10)	-0,0030(9)	0,0302(14)	-0,0026(7)	
C(17)	0,3511(5)	0,9358(4)	-0,2010(5)	C(17)	0,0059(4)	0,0033(3)	0,0068(5)	0,0022(6)	0,0027(7)	0,0006(5)	
C(18)	0,3079(6)	0,8697(5)	-0,2845(5)	C(18)	0,0123(6)	0,0064(4)	0,0090(6)	0,0056(7)	0,0071(9)	-0,0026(6)	
C(19)	0,2188(5)	0,8429(4)	-0,2775(5)	C(19)	0,0075(5)	0,0051(4)	0,0069(5)	0,0038(8)	0,0112(10)	0,0028(8)	
C(20)	0,2094(4)	0,8929(4)	-0,1899(5)	C(20)	0,0054(4)	0,0052(3)	0,0083(6)	-0,0006(7)	-0,0013(8)	-0,0016(7)	
C(21)	0,3064(2)	0,7992(2)	0,0409(3)	C(21)	0,0044(2)	0,0028(2)	0,0047(3)	-0,0005(4)	0,0047(8)	0,0023(6)	
C(2)	0,1476(4)	1,0246(3)	0,0045(3)	C(2)	0,0109(4)	0,0037(2)	0,0102(4)	0,0049(5)	0,0037(4)	-0,0004(3)	
C(3)	0,0053(3)	0,7839(3)	0,0724(4)	C(3)	0,0046(3)	0,0055(3)	0,0146(5)	-0,0030(6)	0,0022(6)	-0,0018(4)	
C(4)	0,1718(3)	0,9531(3)	0,3823(4)	C(4)	0,0081(3)	0,0066(3)	0,0105(4)	-0,0056(6)	0,0102(6)	-0,0001(4)	
C(5)	0,5793(3)	0,7982(3)	0,3262(4)	C(5)	0,0047(3)	0,0072(3)	0,0118(5)	-0,0005(6)	0,0049(6)	0,0024(4)	
C(6)	0,4017(3)	1,0490(3)	0,1850(4)	C(6)	0,0087(3)	0,0040(2)	0,0129(5)	0,0036(5)	0,0115(7)	-0,0016(4)	
C(7)	0,4162(3)	0,9157(3)	0,5296(3)	C(7)	0,0077(3)	0,0055(2)	0,0053(3)	-0,0011(4)	0,0052(5)	0,0003(4)	
C(8)	0,1466(3)	0,6062(3)	0,0775(3)	C(8)	0,0086(3)	0,0033(2)	0,0093(4)	-0,0023(5)	0,0016(6)	-0,0023(4)	
C(9)	0,4605(3)	0,6144(3)	0,3152(4)	C(9)	0,0055(3)	0,0048(4)	0,0146(5)	0,0018(6)	0,0051(6)	0,0028(4)	
C(10)	0,2442(4)	0,7282(3)	0,4674(4)	C(10)	0,0116(4)	0,0060(3)	0,0088(4)	-0,0014(5)	0,0144(7)	-0,0021(5)	

Tab. 4. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp(-\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{23}kl + \beta_{13}hl + \beta_{12}hk)$ für $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COH}(\text{Cl})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (3c). (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	x	y	z	Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
Hf(1)	0,35672(10)	0,79242(9)	-0,09000(11)	Hf(1)	0,00392(8)	0,00258(6)	0,00229(10)	-0,00088(14)	0,00234(15)	-0,00120(13)
Co(1)	0,1973(3)	0,8761(3)	0,1753(4)	Co(1)	0,0029(3)	0,0014(2)	0,0005(4)	-0,0007(4)	0,0008(5)	0,0003(4)
Co(2)	0,3821(3)	0,8737(3)	0,2798(3)	Co(2)	0,0028(2)	0,0028(2)	0,0050(3)	-0,0003(4)	0,0008(5)	-0,0008(4)
Co(3)	0,2859(3)	0,7301(3)	0,2507(3)	Co(3)	0,0035(3)	0,0010(2)	0,0003(3)	0,0003(4)	0,0017(5)	-0,0005(4)
Cl(1)	0,5181(7)	0,8545(7)	0,0344(8)	Cl(1)	0,0046(6)	0,0003(6)	0,0096(9)	-0,0006(11)	-0,0003(12)	-0,0004(10)
C(1)	0,291(2)	0,813(2)	0,132(2)	C(1)	0,005(2)	0,002(1)	0,002(2)	-0,003(3)	0,007(4)	-0,002(3)
C(2)	0,172(3)	0,970(2)	0,088(3)	C(2)	0,006(2)	0,002(2)	0,007(3)	-0,002(4)	0,002(4)	-0,001(3)
C(3)	0,079(2)	0,818(2)	0,106(3)	C(3)	0,005(2)	0,002(2)	0,009(3)	0,002(4)	0,002(4)	0,003(3)
C(4)	0,181(2)	0,924(2)	0,302(3)	C(4)	0,002(2)	0,002(2)	0,012(4)	0,006(4)	0,004(4)	0,002(3)
C(5)	0,505(2)	0,827(2)	0,307(3)	C(5)	0,005(2)	0,003(2)	0,006(3)	-0,004(4)	0,002(4)	-0,004(3)
C(6)	0,394(2)	0,984(2)	0,216(3)	C(6)	0,004(2)	0,005(2)	0,004(3)	-0,008(4)	0,003(4)	-0,003(3)
C(7)	0,401(2)	0,901(2)	0,435(3)	C(7)	0,005(2)	0,002(2)	0,010(3)	0,003(4)	0,008(4)	0,001(3)
C(8)	0,199(3)	0,854(2)	0,143(3)	C(8)	0,007(2)	0,001(1)	0,009(3)	0,003(3)	0,006(5)	0,001(3)
C(9)	0,383(2)	0,860(2)	0,292(3)	C(9)	0,004(2)	0,002(2)	0,013(4)	-0,001(4)	0,003(4)	-0,003(3)
C(10)	0,257(3)	0,729(2)	0,380(3)	C(10)	0,006(3)	0,001(2)	0,012(4)	0,000(4)	0,007(5)	-0,002(3)
C(11)	0,421(3)	0,634(3)	0,013(5)	C(11)	0,013(5)	0,003(2)	0,009(5)	-0,001(5)	-0,004(8)	0,008(6)
C(12)	0,468(3)	0,664(3)	-0,104(4)	C(12)	0,009(3)	0,004(2)	0,023(8)	-0,006(7)	0,017(8)	0,003(4)
C(13)	0,386(4)	0,674(3)	-0,214(4)	C(13)	0,008(4)	0,008(3)	0,009(4)	0,001(6)	0,008(7)	0,009(5)
C(14)	0,299(4)	0,648(3)	-0,204(4)	C(14)	0,014(5)	0,001(2)	0,009(6)	-0,003(6)	-0,002(8)	0,002(5)
C(15)	0,300(4)	0,627(3)	-0,080(5)	C(15)	0,010(5)	-0,001(2)	0,060(14)	-0,008(7)	0,024(13)	-0,001(4)
C(16)	0,287(3)	0,952(3)	-0,142(3)	C(16)	0,004(3)	0,002(2)	0,010(3)	0,004(4)	-0,009(5)	0,001(3)
C(17)	0,355(3)	0,937(3)	-0,204(3)	C(17)	0,007(3)	0,005(2)	0,005(3)	0,005(5)	0,003(5)	-0,001(4)
C(18)	0,313(4)	0,870(3)	-0,285(4)	C(18)	0,018(6)	0,004(2)	0,009(4)	0,007(5)	0,019(7)	0,005(5)
C(19)	0,219(4)	0,839(3)	-0,279(3)	C(19)	0,008(4)	0,006(3)	0,005(3)	0,006(5)	-0,006(6)	0,003(5)
C(20)	0,205(3)	0,894(3)	-0,187(3)	C(20)	0,008(3)	0,005(2)	0,007(3)	0,009(4)	-0,002(5)	0,004(4)
C(21)	0,304(1)	0,801(1)	0,033(2)	C(21)	-0,000(1)	0,001(1)	0,008(2)	0,000(2)	-0,009(2)	-0,001(2)
C(2)	0,149(2)	1,025(2)	0,003(2)	C(2)	0,011(3)	0,004(2)	0,011(3)	0,004(3)	0,004(5)	0,002(3)
C(3)	0,005(2)	0,784(2)	0,071(2)	C(3)	0,003(1)	0,004(2)	0,016(3)	-0,002(4)	-0,003(3)	-0,001(3)
C(4)	0,170(2)	0,954(2)	0,302(2)	C(4)	0,008(2)	0,004(2)	0,021(3)	-0,003(3)	0,010(4)	0,002(3)
C(5)	0,500(2)	0,799(2)	0,326(3)	C(5)	0,004(2)	0,006(2)	0,012(3)	-0,001(4)	0,001(3)	0,003(3)
C(6)	0,480(2)	1,048(2)	0,180(2)	C(6)	0,007(2)	0,003(1)	0,012(3)	0,003(3)	0,006(4)	-0,002(3)
C(7)	0,414(2)	0,529(2)	0,529(2)	C(7)	0,008(2)	0,004(2)	0,007(2)	-0,000(3)	0,005(3)	-0,001(3)
C(8)	0,149(2)	0,606(2)	0,077(2)	C(8)	0,007(2)	0,002(1)	0,010(3)	-0,002(4)	-0,002(4)	-0,001(3)
C(9)	0,462(2)	0,615(2)	0,314(3)	C(9)	0,005(2)	0,004(2)	0,017(4)	0,002(4)	0,003(4)	0,003(3)
C(10)	0,231(2)	0,729(2)	0,464(2)	C(10)	0,011(2)	0,005(2)	0,010(3)	0,000(3)	0,013(4)	-0,002(3)

Tab. 5. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{23}kl + \beta_{13}hl + \beta_{12}hk)$ für $[(CO)_9Co_3CO]_Zr(\eta-C_5H_5)_2$ (4b). (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{13}	β_{12}
Zr(1)	0,35732(6)	0,96790(7)	0,13335(8)	0,00177(3)	0,00188(4)	0,00273(4)	0,00000(8)	-0,00018(7)	0,00053(6)
Co(1)	0,1659(1)	0,8600(1)	0,0697(1)	0,00162(5)	0,00225(7)	0,00371(9)	0,00040(12)	0,00011(14)	0,00072(10)
Co(2)	0,1701(1)	0,9748(1)	0,0136(1)	0,00194(5)	0,00257(7)	0,00371(9)	0,00072(14)	0,00093(12)	0,00038(11)
Co(3)	0,2221(1)	0,9766(1)	-0,0474(1)	0,00194(5)	0,00257(7)	0,00371(9)	-0,00068(13)	0,00113(11)	-0,00018(11)
Co(21)	0,4963(1)	0,8097(1)	0,2312(1)	0,00182(5)	0,00200(6)	0,00387(10)	0,00018(14)	-0,00093(13)	0,00027(11)
Co(22)	0,4337(1)	0,7361(1)	0,1541(1)	0,00257(6)	0,00179(7)	0,00379(10)	-0,00066(14)	-0,00052(13)	0,00111(11)
Co(23)	0,3982(1)	0,7961(1)	0,2796(1)	0,00241(6)	0,00258(8)	0,00371(10)	0,00001(15)	0,00079(13)	0,00036(11)
C(1)	0,2343(7)	0,9173(7)	0,0469(8)	0,0020(5)	0,0020(5)	0,0023(6)	-0,0001(9)	0,0009(8)	0,0000(7)
C(2)	0,1869(8)	0,7697(10)	0,0684(13)	0,0019(5)	0,0041(7)	0,0074(12)	0,0030(16)	0,0009(13)	-0,0008(10)
C(3)	0,1639(8)	0,8724(11)	0,1672(11)	0,0015(4)	0,0041(8)	0,0056(9)	-0,0000(14)	-0,0005(10)	-0,0035(10)
C(4)	0,0878(9)	0,8518(10)	0,0945(12)	0,0030(5)	0,0026(7)	0,0058(10)	0,0001(14)	-0,0004(12)	-0,0026(10)
C(5)	0,1412(8)	1,0110(9)	0,0948(12)	0,0021(6)	0,0020(6)	0,0054(9)	0,0001(14)	-0,0004(12)	-0,0016(9)
C(6)	0,2136(7)	1,0467(9)	-0,0205(11)	0,0018(4)	0,0025(6)	0,0021(9)	0,0021(11)	-0,0004(10)	-0,0035(8)
C(7)	0,1023(8)	0,9761(10)	-0,0419(11)	0,0026(5)	0,0029(6)	0,0045(8)	-0,0031(12)	-0,0015(10)	0,0003(10)
C(8)	0,2746(9)	0,8090(10)	-0,0393(10)	0,0027(5)	0,0046(7)	0,0026(7)	-0,0001(12)	-0,0004(10)	-0,0021(10)
C(9)	0,2664(8)	0,9280(10)	-0,1052(10)	0,0019(5)	0,0051(8)	0,0036(7)	-0,0009(12)	-0,0021(10)	0,0008(10)
C(10)	0,1638(9)	0,8416(9)	-0,1064(11)	0,0036(6)	0,0021(5)	0,0042(8)	-0,0006(11)	-0,0000(11)	-0,0016(10)
C(11)	0,3804(8)	1,0173(11)	0,0307(10)	0,0025(6)	0,0051(10)	0,0033(7)	0,0047(14)	-0,0016(9)	0,0034(11)
C(12)	0,4074(9)	1,0609(9)	0,0602(12)	0,0027(6)	0,0028(6)	0,0057(11)	0,0024(13)	-0,0037(13)	0,0005(9)
C(13)	0,4533(9)	1,0246(11)	0,0955(11)	0,0029(5)	0,0041(8)	0,0059(8)	-0,0006(14)	-0,0042(11)	0,0031(11)
C(14)	0,4533(7)	0,9605(10)	0,0646(10)	0,0015(4)	0,0049(8)	0,0057(8)	0,0063(14)	-0,0042(9)	-0,0014(9)
C(15)	0,4109(9)	0,9559(10)	0,0312(10)	0,0039(6)	0,0041(7)	0,0034(7)	0,0006(11)	-0,0061(11)	0,0024(11)
C(21)	0,4143(7)	0,8250(8)	0,1937(9)	0,00148(4)	0,00268(5)	0,00265(6)	-0,0010(9)	-0,0010(8)	-0,0008(7)
C(22)	0,5046(9)	0,8919(10)	0,2761(12)	0,0018(5)	0,0038(7)	0,0064(10)	-0,0026(14)	0,0019(12)	-0,0014(10)
C(23)	0,5461(8)	0,8202(10)	0,1567(10)	0,0022(4)	0,0032(7)	0,0054(9)	-0,0015(13)	0,0020(10)	-0,0007(9)
C(24)	0,5382(8)	0,7526(11)	0,2869(11)	0,0026(4)	0,0034(7)	0,0050(9)	0,0006(13)	0,0014(11)	0,0007(10)
C(25)	0,4478(10)	0,7630(10)	0,0610(11)	0,0037(6)	0,0024(6)	0,0050(8)	-0,0040(12)	-0,0021(12)	-0,0004(10)
C(26)	0,3582(10)	0,6993(10)	0,1350(14)	0,0030(6)	0,0039(7)	0,0072(11)	-0,0006(16)	-0,0043(14)	0,0004(11)
C(27)	0,4772(9)	0,6578(11)	0,1720(11)	0,0032(5)	0,0055(9)	0,0039(9)	-0,0005(14)	0,0008(11)	0,0008(11)
C(28)	0,3219(10)	0,7691(12)	0,2728(12)	0,0036(6)	0,0053(10)	0,0046(10)	0,0049(16)	0,0019(13)	0,0038(13)
C(29)	0,4045(10)	0,8240(9)	0,3583(10)	0,0034(6)	0,0024(5)	0,0041(8)	0,0021(11)	-0,0008(12)	-0,0010(10)
C(30)	0,4153(10)	0,6862(10)	0,3212(11)	0,0032(6)	0,0034(6)	0,0046(9)	0,0033(12)	0,0029(12)	0,0003(11)
C(31)	0,2753(9)	1,0153(10)	0,2126(11)	0,0017(5)	0,0060(8)	0,0047(9)	-0,0065(14)	-0,0021(11)	-0,0020(10)
C(32)	0,3119(12)	1,0687(10)	0,1985(11)	0,0090(10)	0,0030(6)	0,0030(8)	0,0012(12)	-0,0036(15)	-0,0005(14)
C(33)	0,3692(9)	1,0539(13)	0,2333(11)	0,0051(8)	0,0085(11)	0,0050(9)	-0,0097(17)	-0,0039(11)	0,0048(13)
C(34)	0,3560(11)	0,9902(15)	0,2694(11)	0,0051(8)	0,0089(14)	0,0020(8)	-0,0032(17)	-0,0032(13)	-0,0078(18)
C(35)	0,3024(10)	0,9720(11)	0,2527(11)	0,0064(8)	0,0030(7)	0,0048(8)	-0,0011(13)	-0,0088(13)	-0,0013(13)

Tab. 5 (Fortsetzung)

Atom	X	Y	Z	Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	
0(1)	0,2836(4)	0,9311(5)	0,0823(5)	0(1)	0,0019(3)	0,0026(3)	0,0018(4)	0,0009(6)	-0,0007(5)	0,0008(6)	-0,0006(5)
0(2)	0,1943(8)	0,7150(7)	0,0704(13)	0(2)	0,0049(6)	0,0032(5)	0,0130(14)	0,0032(14)	0,0046(15)	0,0032(14)	0,0022(9)
0(3)	0,1622(8)	0,8811(10)	0,2287(8)	0(3)	0,0051(6)	0,0076(9)	0,0046(6)	-0,0001(12)	0,0010(10)	-0,0001(12)	-0,0034(12)
0(4)	0,0393(6)	0,8450(9)	0,0270(10)	0(4)	0,0025(4)	0,0058(7)	0,0082(9)	0,0007(14)	-0,0012(9)	0,0007(14)	-0,0030(8)
0(5)	0,1225(7)	1,0333(7)	0,1501(9)	0(5)	0,0045(5)	0,0029(4)	0,0072(8)	-0,0015(10)	0,0034(10)	-0,0015(10)	0,0004(8)
0(6)	0,2386(7)	1,0905(7)	-0,0414(10)	0(6)	0,0041(5)	0,0027(4)	0,0104(11)	-0,0024(12)	0,0016(12)	-0,0024(12)	0,0018(8)
0(7)	0,0589(6)	0,9806(8)	-0,0730(8)	0(7)	0,0028(4)	0,0051(6)	0,0069(7)	-0,0014(11)	-0,0044(9)	-0,0014(11)	-0,0004(8)
0(8)	0,3123(7)	0,7707(8)	-0,0332(8)	0(8)	0,0041(5)	0,0063(7)	0,0053(7)	-0,0008(11)	0,0006(9)	-0,0008(11)	-0,0044(10)
0(9)	0,2964(6)	0,9603(9)	-0,1410(8)	0(9)	0,0032(4)	0,0069(7)	0,0044(6)	-0,0048(11)	-0,0024(8)	-0,0048(11)	0,0019(9)
0(10)	0,1281(7)	0,8198(8)	-0,1456(9)	0(10)	0,0044(5)	0,0051(6)	0,0063(6)	0,0005(11)	-0,0051(10)	0,0005(11)	0,0040(9)
0(21)	0,3683(5)	0,8773(5)	0,1678(5)	0(21)	0,0020(3)	0,0015(3)	0,0021(4)	0,0006(5)	-0,0006(5)	0,0006(5)	0,0005(5)
0(22)	0,5122(7)	0,9438(6)	0,2935(11)	0(22)	0,0035(5)	0,0026(4)	0,0114(11)	0,0033(11)	0,0022(12)	0,0033(11)	-0,0012(7)
0(23)	0,5773(7)	0,8312(9)	0,1109(9)	0(23)	0,0033(5)	0,0055(7)	0,0073(8)	-0,0038(13)	-0,0024(10)	-0,0038(13)	0,0008(10)
0(24)	0,5646(7)	0,7161(7)	0,3231(9)	0(24)	0,0039(5)	0,0039(5)	0,0075(8)	-0,0016(10)	0,0048(10)	-0,0016(10)	0,0023(8)
0(25)	0,4581(8)	0,7806(8)	0,0049(6)	0(25)	0,0072(7)	0,0046(6)	0,0033(5)	-0,0026(10)	-0,0003(10)	-0,0026(10)	-0,0008(10)
0(26)	0,3155(7)	0,6766(8)	0,1205(11)	0(26)	0,0031(4)	0,0044(6)	0,0121(12)	-0,0034(14)	-0,0064(12)	-0,0034(14)	-0,0010(8)
0(27)	0,5025(7)	0,6103(6)	0,1879(9)	0(27)	0,0034(4)	0,0029(4)	0,0084(8)	0,0013(10)	0,0001(10)	0,0013(10)	-0,0034(7)
0(28)	0,2691(7)	0,7673(12)	0,2688(12)	0(28)	0,0032(5)	0,0099(11)	0,0103(12)	0,0061(20)	0,0022(12)	0,0061(20)	0,0030(13)
0(29)	0,4052(7)	0,8579(8)	0,4074(8)	0(29)	0,0041(5)	0,0047(6)	0,0051(6)	-0,0012(10)	0,0010(9)	-0,0012(10)	0,0003(9)
0(30)	0,4241(8)	0,6350(8)	0,3453(10)	0(30)	0,0052(6)	0,0044(6)	0,0074(8)	0,0036(12)	0,0014(12)	0,0036(12)	0,0008(10)

Tab. 6. Atomkoordinaten und anisotrope Temperaturparameter der Form $\exp(-\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{23}kl + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{12}hk)$ für $[(CO)_3Co_3CO_3]_2Hf(\eta-C_5H_5)_2(4c)$. (Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen.)

Atom	x	y	z	Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{23}	β_{12}	β_{13}
C(10)	0,164(2)	0,844(2)	-0,109(2)	C(10)	0,005(2)	0,001(1)	0,005(2)	-0,006(2)	-0,005(3)	-0,001(2)
C(11)	0,381(2)	1,021(2)	0,007(2)	C(11)	0,003(1)	0,005(5)	0,003(1)	0,003(3)	-0,001(2)	-0,002(2)
C(12)	0,410(2)	1,058(2)	0,064(2)	C(12)	0,007(2)	0,002(1)	0,002(2)	0,002(2)	-0,010(4)	0,000(2)
C(13)	0,455(2)	1,177(2)	0,100(2)	C(13)	0,001(1)	0,005(2)	0,006(2)	-0,004(3)	-0,001(2)	0,003(2)
C(14)	0,454(2)	0,959(2)	0,061(2)	C(14)	0,003(1)	0,003(1)	0,006(2)	0,007(3)	-0,003(2)	-0,003(2)
C(15)	0,409(2)	0,959(2)	0,007(2)	C(15)	0,003(1)	0,0037(8)	0,000(2)	0,000(2)	-0,004(2)	0,003(2)
C(21)	0,4152(16)	0,8241(14)	0,1988(16)	C(21)	0,0028(10)	0,001(1)	0,002(1)	-0,002(1)	-0,001(2)	-0,000(1)
C(22)	0,507(2)	0,893(2)	0,276(2)	C(22)	0,003(1)	0,002(1)	0,002(1)	-0,003(2)	0,000(2)	-0,001(2)
C(23)	0,547(2)	0,823(2)	0,155(2)	C(23)	0,004(1)	0,006(1)	0,007(2)	-0,002(2)	-0,004(3)	0,003(2)
C(24)	0,540(2)	0,753(2)	0,288(2)	C(24)	0,002(1)	0,002(1)	0,007(2)	0,003(2)	0,006(2)	-0,002(2)
C(25)	0,440(2)	0,764(2)	0,098(2)	C(25)	0,005(2)	0,002(1)	0,001(2)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,000(2)
C(26)	0,360(2)	0,702(2)	0,135(2)	C(26)	0,003(1)	0,003(1)	0,008(3)	-0,004(3)	-0,007(3)	0,004(2)
C(27)	0,479(2)	0,651(2)	0,165(2)	C(27)	0,004(2)	0,003(1)	0,003(1)	-0,005(2)	0,005(2)	-0,002(2)
C(28)	0,325(2)	0,768(2)	0,268(2)	C(28)	0,004(1)	0,004(2)	0,003(2)	0,005(3)	0,001(2)	0,003(2)
C(29)	0,403(2)	0,825(2)	0,358(2)	C(29)	0,005(2)	0,003(1)	0,002(1)	0,006(2)	0,001(3)	0,001(2)
C(30)	0,415(2)	0,685(2)	0,319(2)	C(30)	0,006(2)	0,002(1)	0,002(1)	0,003(2)	0,001(2)	0,001(2)
C(31)	0,276(2)	0,031(2)	0,213(2)	C(31)	0,004(2)	0,004(2)	0,005(2)	-0,005(3)	-0,003(3)	-0,003(3)
C(32)	0,309(3)	1,065(2)	0,200(2)	C(32)	0,008(2)	0,003(1)	0,002(1)	-0,000(2)	-0,007(3)	-0,007(3)
C(33)	0,366(2)	1,094(2)	0,231(2)	C(33)	0,004(1)	0,008(2)	0,002(2)	-0,012(4)	-0,003(2)	0,006(3)
C(34)	0,359(2)	0,990(2)	0,270(3)	C(34)	0,006(2)	0,006(2)	0,001(1)	-0,006(2)	0,001(2)	-0,007(3)
C(35)	0,303(2)	0,970(2)	0,256(2)	C(35)	0,003(2)	0,004(1)	0,003(2)	-0,002(3)	-0,003(2)	0,001(2)
O(1)	0,2858(10)	0,9315(9)	0,0838(13)	O(1)	0,0021(6)	0,0008(5)	0,00036(10)	0,00015(9)	0,0008(13)	0,00015(9)
O(2)	0,196(2)	0,715(1)	0,075(3)	O(2)	0,006(1)	0,002(1)	0,016(3)	0,004(3)	0,009(4)	0,002(2)
O(3)	0,164(1)	0,880(2)	0,233(2)	O(3)	0,009(1)	0,003(2)	0,003(1)	0,004(3)	-0,001(2)	-0,003(2)
O(4)	0,040(1)	0,856(2)	0,028(2)	O(4)	0,005(1)	0,005(1)	0,008(2)	0,004(3)	-0,003(2)	0,003(2)
O(5)	0,124(1)	1,033(1)	0,149(2)	O(5)	0,006(1)	0,003(1)	0,005(1)	-0,001(2)	0,007(2)	0,003(2)
O(6)	0,238(2)	1,093(2)	-0,043(2)	O(6)	0,006(1)	0,002(1)	0,011(2)	-0,002(2)	0,003(3)	0,002(2)
O(7)	0,058(1)	0,982(1)	-0,073(2)	O(7)	0,003(1)	0,004(1)	0,008(2)	-0,001(2)	0,001(2)	0,003(2)
O(8)	0,314(1)	0,773(2)	-0,036(2)	O(8)	0,004(1)	0,005(1)	0,005(1)	0,000(2)	-0,003(2)	-0,006(2)
O(9)	0,299(1)	0,961(2)	-0,143(2)	O(9)	0,004(1)	0,007(1)	0,007(1)	-0,004(2)	-0,000(2)	0,003(2)
O(10)	0,129(1)	0,820(2)	-0,145(2)	O(10)	0,005(1)	0,004(1)	0,005(1)	0,000(2)	-0,003(2)	0,006(2)
O(21)	0,3884(9)	0,8784(9)	0,1700(10)	O(21)	0,0020(5)	0,0021(5)	0,0035(7)	0,0017(10)	-0,00095(9)	0,00095(9)
O(22)	0,515(1)	0,946(1)	0,294(2)	O(22)	0,003(1)	0,002(1)	0,015(3)	0,007(2)	0,006(3)	0,001(1)
O(23)	0,580(2)	0,832(2)	0,110(2)	O(23)	0,004(1)	0,006(2)	0,007(2)	-0,003(2)	-0,005(2)	0,003(2)
O(24)	0,564(2)	0,714(1)	0,324(2)	O(24)	0,005(1)	0,004(1)	0,006(1)	-0,001(2)	0,007(2)	0,004(2)
O(25)	0,459(2)	0,780(2)	0,003(2)	O(25)	0,008(2)	0,004(1)	0,000(2)	0,000(2)	-0,002(2)	-0,001(2)
O(26)	0,316(2)	0,677(2)	0,122(2)	O(26)	0,004(1)	0,004(1)	0,004(1)	-0,002(3)	-0,003(4)	-0,003(2)
O(27)	0,504(1)	0,612(1)	0,185(2)	O(27)	0,004(1)	0,002(1)	0,008(2)	0,000(2)	-0,006(2)	-0,003(1)
O(28)	0,269(1)	0,768(2)	0,256(2)	O(28)	0,004(1)	0,007(2)	0,007(2)	0,000(3)	-0,000(2)	0,003(2)
O(29)	0,403(2)	0,857(2)	0,409(2)	O(29)	0,006(1)	0,004(1)	0,004(1)	-0,001(2)	0,002(2)	0,001(2)
O(30)	0,426(2)	0,836(1)	0,345(2)	O(30)	0,007(2)	0,003(1)	0,005(1)	0,003(2)	-0,002(2)	0,002(2)

Tab. 6 (Fortsetzung)

Atom	X	Y	Z	Atom	$\beta_{1,1}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{1,4}$	$\beta_{1,5}$	$\beta_{1,6}$
Hf(1)	0,35794(6)	0,96825(6)	0,13301(7)	Hf(1)	0,00172(3)	0,00080(3)	0,00189(4)	-0,00003(6)	-0,00018(7)	0,00001(6)
Cs(1)	0,1667(2)	0,8605(2)	0,0701(3)	Cs(1)	0,0019(1)	0,0014(1)	0,0033(2)	0,0009(2)	0,0001(2)	0,0008(2)
Cs(2)	0,1711(2)	0,8759(2)	0,0141(3)	Cs(2)	0,0022(1)	0,0012(1)	0,0034(2)	0,0005(3)	0,0005(2)	-0,0001(2)
Cs(3)	0,2223(2)	0,8770(2)	-0,0477(3)	Cs(3)	0,0024(1)	0,0017(1)	0,0021(2)	-0,0003(2)	0,0010(2)	-0,0003(2)
Cs(21)	0,4960(2)	0,8104(2)	0,2301(3)	Cs(21)	0,0022(1)	0,0012(1)	0,0039(2)	0,0002(3)	-0,0011(3)	0,0002(2)
Cs(22)	0,4318(2)	0,7367(2)	0,1522(3)	Cs(22)	0,0030(1)	0,0012(1)	0,0031(2)	-0,0004(2)	-0,0005(3)	0,0013(2)
Cs(23)	0,3978(3)	0,7681(2)	0,2779(3)	Cs(23)	0,0025(1)	0,0017(1)	0,0033(2)	0,0023(3)	0,0007(3)	0,0006(2)
C(1)	0,2335(12)	0,9169(15)	0,0498(17)	C(1)	0,0007(7)	0,0019(9)	0,0030(11)	-0,0003(17)	-0,0006(14)	0,0004(12)
C(2)	0,415(2)	0,824(2)	0,199(5)	C(2)	0,004(2)	0,003(1)	0,023(7)	0,007(5)	0,013(6)	-0,001(2)
C(3)	0,166(2)	0,877(2)	0,169(3)	C(3)	0,002(1)	0,004(1)	0,006(2)	0,003(3)	-0,001(3)	-0,001(2)
C(4)	0,090(2)	0,853(2)	0,044(2)	C(4)	0,002(1)	0,003(1)	0,004(2)	-0,000(2)	-0,000(2)	-0,001(2)
C(5)	0,146(2)	1,007(2)	0,097(3)	C(5)	0,011(3)	-0,004(2)	0,011(3)	-0,000(3)	0,014(5)	-0,001(2)
C(6)	0,213(2)	1,046(2)	-0,019(2)	C(6)	0,004(1)	0,003(1)	0,005(2)	-0,002(2)	-0,005(2)	0,002(2)
C(7)	0,103(2)	0,980(2)	-0,040(2)	C(7)	0,003(1)	0,002(1)	0,005(2)	-0,002(2)	0,001(2)	-0,000(2)
C(8)	0,279(2)	0,813(2)	-0,039(2)	C(8)	0,002(1)	0,003(1)	0,003(1)	-0,001(2)	-0,001(2)	-0,001(2)
C(9)	0,268(2)	0,931(2)	-0,106(2)	C(9)	0,002(1)	0,004(1)	0,003(1)	0,006(2)	-0,001(2)	0,001(2)

Aus anschließend gerechneten dreidimensionalen Differenz-Fourier-Synthesen resultierte ein eindeutiges, komplettes Molekülmodell (ohne Wasserstoffatome). Das so gewonnene Strukturmodell wurde unter Einschluß der als beobachtet behandelten Reflexe nach der Kleinst-Quadrat-Verfeinerung mit einer Blockdiagonal-Matrix¹⁴⁾ unter Berechnung von anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome verfeinert. Da innerhalb der Fehlergrenzen die Zellparameter der Komplexe **3c** und **4c** mit denjenigen von **3b** und **4b** übereinstimmten, konnte auf einen isostrukturellen Aufbau der Moleküle geschlossen werden. Aufgrund dieser Annahme wurden sämtliche Atomkoordinaten übernommen und gleich in den Verfeinerungsrechnungen benutzt. Die höchste Restelektroendichte fand sich bei **3c** mit maximal $2.5 e/\text{\AA}^3$. In allen anderen Fällen lag sie darunter.

Diskussion

In den Abb. 2 und 3 sind die Molekülstrukturen der Verbindungen **3b** (**3c**), **4b** (**4c**) wiedergegeben.

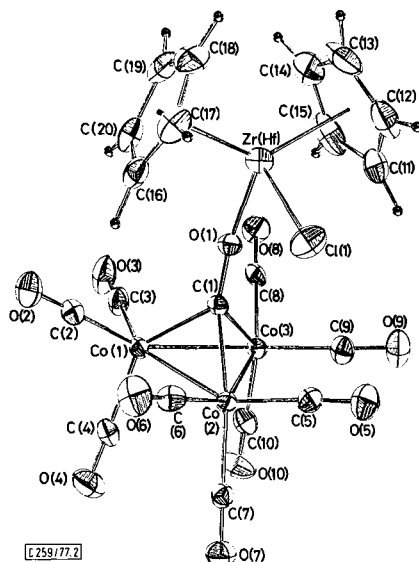


Abb. 2. Molekülstruktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COM}(\text{Cl})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$ (**3b**), Hf (**3c**))

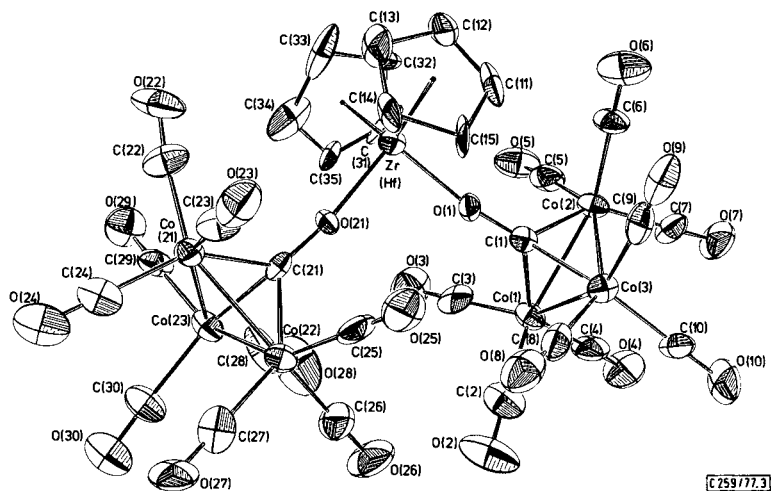
Die Methyldyntricobaltcluster-Reste in sämtlichen untersuchten Komplexen sind identisch aufgebaut und weisen nur geringfügige Unterschiede in vergleichbaren Atomabständen und Winkeln auf (Tab. 7). Sie entsprechen in den Abmessungen den bisher untersuchten Methyldynclustern^{7, 15-17)}. Die Carbonylgruppen sind alle endständig. Jeweils 3 stehen nahezu senkrecht auf der durch die 3 Cobaltatome gebildeten Fläche und nehmen somit axiale Positionen ein. Die übrigen 6 sind äquatorial angeordnet. Die

¹⁴⁾ F. R. Ahmed, R. S. Hall, M. E. Pippy und C. P. Huber, BLOCDIAG, World List of Crystallographic Programs, Second Edition, App. 52 (1966).

¹⁵⁾ P. W. Sutton und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6032 (1971).

¹⁶⁾ V. Bätzel, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 342 (1976).

¹⁷⁾ G. Schmid, V. Bätzel und B. Stutte, J. Organomet. Chem. **113**, 67 (1976).

Abb. 3. Molekülstruktur von $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$ (**4b**), Hf (**4c**))Tab. 7. Atomabstände [pm] und wichtige Winkel $^\circ$ der Verbindungen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COM}(\text{Cp})(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**3**) und $[(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}]_2\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (**4**). (Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.)

	3b	3c	4b	4c		3b	3c	4b	4c
Co(1)-Co(2)	247,9(1)	248,0(3)	246,7(3)	248,6(9)	Co(1)-C(1)-O(1)	133,7	136,0	132,7	135,7
Co(1)-Co(3)	248,9(1)	249,1(3)	248,2(3)	250,8(9)	Co(2)-C(1)-O(1)	130,8	128,1	131,6	130,6
Co(2)-Co(3)	<u>249,0(1)</u>	<u>248,9(3)</u>	<u>249,9(3)</u>	<u>250,8(9)</u>	Co(3)-C(1)-O(1)	131,4	132,7	130,5	127,6
	248,6	248,7	248,3	250,1					
Co(21)-Co(22)			246,7(3)	247,1(9)	Co(21)-C(21)-O(21)			132,4	130,9
Co(21)-Co(23)			248,8(3)	249,4(9)	Co(22)-C(21)-O(21)			133,3	128,5
Co(22)-Co(23)			<u>247,3(3)</u>	<u>247,2(9)</u>	Co(23)-C(21)-O(21)			132,4	133,4
			247,6	247,9	C(1)-O(1)-M	165,5	165,7	170,9	170,8
Co(1)-C(1)	194,5(6)	191(3)	193(2)	189(4)	C(21)-O(21)-M			171,5	171,6
Co(2)-C(1)	192,1(6)	198(3)	192(2)	192(4)	O(1)-M-C1	93,8	94,8		
Co(3)-C(1)	<u>192,4(6)</u>	<u>194(3)</u>	<u>190(2)</u>	<u>194(4)</u>	Cp(1)-M-Cp(2) ^{a)}	130,3	128,5	129,3	129,5
	193,0	194	192	192	O(21)-M-O(1)			96,1	96,1
Co(21)-C(21)			197(2)	194(4)					
Co(22)-C(21)			192(2)	191(4)					
Co(23)-C(21)			<u>195(2)</u>	<u>194(4)</u>					
			195	193					
C(1)-O(1)	127,6(6)	132(3)	130(2)	135(4)					
C(21)-O(21)			127(2)	133(4)					
O(1)-M	203,6(4)	196,8(8)	201,5(9)	197(2)					
O(21)-M			200,1(9)	200(2)					
M-C1	244,1(2)	241,3(5)							
M-C (Ring)(Mittel)	250,1	253,1	248,1	249,8					
Co-C (Mittel)	180,1	182,3	179,4	179,1					
C-O (Mittel)	113,0	111,6	111,6	112,8					
C-C (Mittel)	137,9	146,7	136,7	137,4					

C–O-Bindungslängen liegen mit 111.6–113.0 pm ebenso im Bereich der Erwartungen wie die Co–CO-Abstände mit 179.1–182.3 pm. Die C–O-Bindungslängen der apikalen CO-Gruppen weisen dagegen einen Gang auf. Beim Übergang von **3a** nach **3c** nehmen die Abstände deutlich zu: 122 pm²⁾ (**3a**), 127.6 pm (**3b**) und 132.0 pm (**3c**). Auch die Verbindungen **4b** und **4c** unterscheiden sich hier mit 129.8 bzw. 126.5 pm (**4b**) und 134.6 bzw. 132.5 pm (**4c**) für die beiden Clusterreste deutlich. Diese Effekte dürften auf zunehmende Doppelbindungsanteile in den M–O-Bindungen der Reihe Ti–O < Zr–O < Hf–O zurückzuführen sein.

Auffallend ist die Winkelaufweitung am Sauerstoffatom der C–O–M-Gruppe. Während in den Verbindungen **3b** und **3c** der Winkel mit 165.5° bzw. 165.7° (**3a** = 164.7°) praktisch gleich ist, wird beim Übergang zu den 2 Clusterreste tragenden Komplexen **4b** und **4c** der Winkel um ca. 5° aufgeweitet, was auf die gegenseitige sterische Behinderung der beiden (CO)₉Co₃CO-Reste zurückzuführen sein dürfte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten. Dem *Fachbereich Geowissenschaften* sind wir für die Bereitstellung des Diffraktometers sowie der Rechenanlage (IBM 370/145) zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre trockenen Stickstoffs durchgeführt. Lösungsmittel waren absolutiert, frisch destilliert und stickstoffgesättigt.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Varian T 60, die IR-Spektren mittels des Gitterspektrometers Perkin-Elmer 457 aufgenommen. Analysen fertigten die Firma A. Bernhardt, Elbach, und die Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie Marburg an.

Die verwendeten Ausgangsverbindungen [Co₂(CO)₈, (η-C₅H₅)₂TiCl₂, (η-C₅H₅)₂ZrCl₂] wurden käuflich erworben. [(CO)₁₀Co₃]Li⁵⁾, [(η-C₅H₅)₂TiCl]₂O¹⁰⁾ und (η-C₅H₅)₂HfCl₂¹⁸⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

μ_3 -{[Chlorobis(η-cyclopentadienyl)titanoxy]methylidyn}-cyclo-tris(tricarbonylcobalt)(3 Co–Co) (**3a**): Eine Lösung von ca. 11.2 mmol **1** in 130 ml Benzol wurde bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 48 h tropfenweise zu 2.74 g (11.0 mmol) **2a** in 120 ml Benzol gegeben und weitere 48 h gerührt. Nach dem Abritzen der tiefroten Reaktionslösung wurde das Lösungsmittel i. Vak. verflüchtigt, wobei 5.90 g eines schwarzen, teils kristallinen Feststoffs erhalten wurden. Nach dem Waschen mit 50 ml Pentan wurde mit 180 ml Toluol versetzt und bei 50°C 30 min gerührt und filtriert. Abkühlen des Filtrats auf –35°C lieferte 4.18 g (56.7%) analysenreines **3a**, das mit dem aus Co₂(CO)₈ und (η-C₅H₅)₂TiCl₂ dargestellten Produkt²⁾ (spektroskopisch) identisch ist, Schmp. 134°C.

C₂₀H₁₀ClCo₃O₁₀Ti (670.5) Ber. C 35.83 H 1.50 Cl 5.29 Gef. C 36.36 H 1.51 Cl 5.64

μ_3 -{[Chlorobis(η-cyclopentadienyl)zirconiumoxy]methylidyn}-cyclo-tris(tricarbonylcobalt)(3 Co–Co) (**3b**): Eine Lösung von ca. 8.55 mmol **1** in 100 ml Toluol wurde bei Raumtemp. unter Rühren zu einer Lösung von 2.49 g (8.52 mmol) **2b** in 300 ml Toluol getropft. Nach 25 stdg. Reaktionszeit wurde das dunkelrote Reaktionsgemisch unter Erwärmung auf 50°C i. Vak. bis auf 60 ml eingengt, abgefrittet und die Reaktionslösung bei –25°C 3 d stehengelassen. Danach konnten 4.40 g (72.4%) kristallines **3b** isoliert werden. Schmp. 138–141°C.

C₂₀H₁₀ClCo₃O₁₀Zr (713.8) Ber. C 33.66 H 1.41 Cl 4.97 Co 24.77 Zr 12.78
Gef. C 34.42 H 1.42 Cl 4.73 Co 24.68 Zr 11.91

¹⁸⁾ M. D. Rausch, H. B. Gordon und E. Samuel, J. Coord. Chem. **1**, 141 (1971).

μ_3 -{[Chlorobis(η -cyclopentadienyl)hafniumoxy]methylidyn}-cyclo-tris(tricarbonylcobalt)-(3 Co-Co) (**3c**): 6.56 mmol **1** in 80 ml Toluol wurden bei Raumtemp. unter Rühren zu 2.23 g (5.87 mmol) **2c**, gelöst in 70 ml Toluol, im Verlaufe von 15 h getropft. Nach weiteren 10 h wurde die karminrote Lösung von Ungelöstem abgefrittet, i. Vak. zur Trockne eingengt und das Rohprodukt aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 4.15 g (88.2%) **3c**. Schmp. 139–142°C.

$C_{20}H_{10}ClCo_3HfO_{10}$ (801.0) Ber. C 29.99 H 1.26 Cl 4.43 Co 22.07 Hf 22.28
Gef. C 30.55 H 1.29 Cl 4.46 Co 22.31 Hf 21.96

Bis(η -cyclopentadienyl)bis[(μ_3 -oxymethylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylcobalt)](3 Co-Co)titan (**4a**): Zu 7.37 mmol **1** in 70 ml Benzol wurden im Verlaufe von 72 h 0.85 g (3.41 mmol) **2a** in 110 ml Benzol getropft. Nach weiterem 48stdg. Rühren wurde abgefrittet und die dunkelrote Lösung i. Vak. bis zur Trockne eingengt. Nach dem Waschen mit 60 ml Petrolether wurde in 80 ml Toluol aufgenommen, auf 50°C erhitzt und nach 30 min schnell abgefrittet. Aus dem Filtrat fiel innerhalb von 72 h bei –25°C 0.94 g schwarzes **4a** aus. Aus der Mutterlauge konnten durch weiteres Einengen nochmals 0.49 g **4a** gewonnen werden. Gesamtausb. 1.43 g (38.4%). Zers.-P. 158–160°C.

$C_{30}H_{10}Co_6O_{20}Ti$ (1091.9) Ber. C 33.00 H 0.92 Co 32.38 Ti 4.39
Gef. C 33.65 H 1.08 Co 30.82 Ti 4.47
Molmasse 1216 (osmometr. in THF)

Bis(η -cyclopentadienyl)bis[(μ_3 -oxymethylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylcobalt)](3 Co-Co)-zirconium (**4b**): 0.91 g (3.11 mmol) **2b**, gelöst in 100 ml Toluol, wurden innerhalb von 24 h zu einer Lösung von 6.9 mmol **1** in 100 ml Toluol getropft. Nach weiteren 24 h wurde die dunkelrote Lösung vom Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. verflüchtigt. Zur Reinigung wurde das so erhaltene Rohprodukt, das noch geringe Mengen **3b** enthielt, nach dem Waschen mit 25 ml Petrolether, in 110 ml Toluol auf 50°C erhitzt. Nach 1 h wurde abgefrittet und das Filtrat 3 d bei –25°C aufbewahrt. Es fielen 1.24 g (35.1%) kristallines **4b** aus, Zers.-P. 145°C.

$C_{30}H_{10}Co_6O_{20}Zr$ (1135.2) Ber. C 31.74 H 0.89 Co 31.15 Zr 8.04
Gef. C 31.98 H 1.00 Co 30.23 Zr 9.51
Molmasse 1075 (osmometr. in THF)

Bis(η -cyclopentadienyl)bis[(μ_3 -oxymethylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylcobalt)](3 Co-Co)-hafnium (**4c**): In eine Lösung von ca. 7.14 mmol **1** in 100 ml Benzol wurden innerhalb von 24 h 1.35 g (3.56 mmol) **2c**, gelöst in 80 ml Benzol, zugegeben. Nach weiterem 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die dunkelrote Lösung abgetrennt und das Benzol i. Vak. vollständig entfernt. Es hinterblieben 3.41 g Rohprodukt, die aus 100 ml Toluol umkristallisiert wurden. Ausb. 2.84 g (65.3%) **4c**, Zers.-P. 145°C.

$C_{30}H_{10}Co_6HfO_{20}$ (1222.5) Ber. C 29.48 H 0.82 Co 28.92 Hf 14.60
Gef. C 28.97 H 0.82 Co 29.67 Hf 12.62

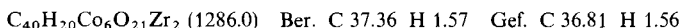
μ -Oxo-bis{bis(η -cyclopentadienyl)}[(μ_3 -oxymethylidyn)-cyclo-tris(tricarbonylcobalt)](3 Co-Co)-titan (**5a**)

a) Zu einer Lösung von 0.43 g (0.64 mmol) **3a** in 50 ml Toluol wurden 0.35 g (8.75 mmol) festes, pulverisiertes NaOH gegeben. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die dunkelrote Lösung abgefrittet und i. Vak. das Toluol entfernt. Der schwarze Rückstand wurde zweimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Ausb. 0.15 g (36.4%). Zers.-P. 165°C.

$C_{40}H_{20}Co_6O_{21}Ti_2$ (1286.0) Ber. C 37.36 H 1.57 Gef. C 37.62 H 1.62

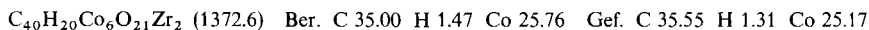
b) Zu einer Lösung von ca. 7.4 mmol **1** in 100 ml Toluol wurde bei Raumtemp. unter Rühren innerhalb von 2 h eine Aufschlämmung von 1.29 g (2.91 mmol) [(η -C₅H₅)₂TiCl]₂O in 80 ml Toluol gegeben und anschließend noch 12 h weitergerührt. Nach dem Abfritten wurde das Filtrat zur Trockne eingedampft und der schwarze Rückstand zweimal mit je 10 ml Petrolether und 10 ml

Toluol gewaschen. Man nahm erneut in 90 ml Toluol auf und erhitze auf 40°C. Nach 1 h wurde abgefrittet und das Filtrat 1 Woche bei -25°C aufbewahrt. Es fielen 0.16 g (4.3%) schwarze Kristallplättchen von **5a** aus. Zers.-P. 165°C.

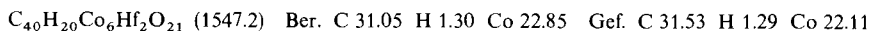


Die IR-Spektren der beiden nach a) und b) hergestellten Produkte sind identisch.

μ -Oxo-bis{bis(η -cyclopentadienyl)}(μ_3 -oxymethylidyn)-cyclo-tris{tricarbonylcobalt}(3 Co-Co)-zirconium} (**5b**): 0.62 g (0.87 mmol) **3b**, gelöst in 130 ml Toluol, wurden mit 0.53 g (13.3 mmol) feingepulvertem NaOH bei 0°C 3 h gerührt. Nach kurzzeitigem Erwärmen auf 50°C wurde abgefrittet und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ml Petrolether wurde mit 80 ml Toluol digeriert, abgefrittet und die Lösung bei -25°C aufbewahrt. Man erhielt 0.09 g (15%) feinkristallines **5b**. Zers.-P. 160–164°C.



μ -Oxo-bis{bis(η -cyclopentadienyl)}(μ_3 -oxymethylidyn)-cyclo-tris{tricarbonylcobalt}(3 Co-Co)-hafnium} (**5c**): 0.51 g (0.64 mmol) **3c** und 0.45 g (11.3 mmol) NaOH wurden, wie bei **5b** beschrieben, umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 0.095 g (19.3%) **5c**. Zers.-P. 156–160°C.



[259/77]