

## HETERONUCLEARE CLUSTERSYSTEME

### XIX \*. STRUKTURUNTERSUCHUNGEN AN TETRAEDRISCHEN CARBONYLCOBALT-CLUSTERN; EIN BEITRAG ZUR FRAGE DER BILDUNG VON CARBONYLBRÜCKEN

KLAUS BARTL, ROLAND BOESE und GÜNTER SCHMID \*

*Fachbereich Chemie der Universität Essen, Universitätsstr. 5–7, 4300 Essen 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 24. September 1980)

#### Summary

The tetrahedral carbonylcobalt clusters  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  (II),  $(\text{CO})_8\text{-P}(\text{CH}_3)_3\text{Co}_3\text{Co}(\text{CO})_3$  (III) and  $(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{Co}_3\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (IV) were synthesized, and investigated by single-crystal X-ray diffraction methods together with the known compound  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$  (I). The results of the structure determinations show that the mesityl-substituted methylidyne-cluster II can be arranged structurally between the non-bridged cluster I and the two CO-bridged clusters III and IV. The *o*-CH<sub>3</sub> substituents of the mesityl group act as pseudo ligands of the apical carbon atom and push the neighbouring CO ligands into the Co<sub>3</sub>-plane: one condition for the formation of bridges as they exist in the compounds III and IV.

#### Zusammenfassung

Die tetraedischen Carbonylcobalt-Cluster  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  (II),  $(\text{CO})_8\text{-P}(\text{CH}_3)_3\text{Co}_3\text{Co}(\text{CO})_3$  (III) und  $(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{Co}_3\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_5$  (IV) wurden dargestellt und zusammen mit der bekannten Verbindung  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$  (I) durch Einkristall-Röntgenbeugungsmethoden untersucht. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen zeigen, dass sich der mesityl-substituierte Methylidyncluster II strukturell zwischen den unverbrückten Cluster I und die zwei CO-verbrückten Cluster III und IV einordnen lässt. Die *o*-CH<sub>3</sub>-Substituenten der Mesitylgruppe verhalten sich wie Pseudoliganden des apikalen Kohlenstoffatoms und drängen die ihnen benachbarten CO-Liganden in die Co<sub>3</sub>-Ebene: eine Voraussetzung zur Brückenbildung, wie sie in den Verbindungen III und IV vorliegt.

\* Mitteilung XVIII siehe ref. 8.

## Einleitung

Tetraedische Carbonylcobalt-Cluster des Typs  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{EL}_n$  lassen sich unterteilen in solche, die nur endständige Carbonylgruppen tragen und solche, in denen die 3 Co-Atome durch Carbonylbrücken verknüpft sind. Als Gründe für diese Unterschiede nehmen wir im wesentlichen sterische Gegebenheiten an [1]. Da die Ausbildung von CO-Brücken in erster Linie nicht von E sondern von dessen Liganden  $L_n$  abhängen sollte, untersuchten wir deren Einfluss auf die Stellung der CO-Gruppen. Um zuverlässige, vergleichende Aussagen über Strukturänderungen bei wechselnden L und n machen zu können, stellten wir einige neue tetraedrische Carbonylcobalt-Cluster dar und fertigten Röntgenstrukturanalysen an. Dabei interessierte insbesondere der Übergang von  $n = 1$  über  $n = 2$  nach  $n = 3$ . Bei  $n = 3$  treten in allen bekannten Beispielen Carbonylbrücken auf, während bei  $n = 1$  in den strukturell untersuchten Verbindungen nur terminale CO-Liganden beobachtet werden [1]. Da  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{EL}_n$ -Cluster mit  $n = 2$  weder für E = Hauptgruppenelement noch für E = Übergangselement bekannt sind\*, wählten wir als Ersatz den mesityl-substituierten Methylidyncluster  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  (II), dessen o- $\text{CH}_3$ -Gruppen ähnlich wie zwei E-ständige Liganden wirken sollten. Ausserdem synthetisierten wir zu Vergleichszwecken die Cluster  $(\text{CO})_8\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Co}_3\text{Co}(\text{CO})_3$  (III) und  $(\text{CO})_7\text{[P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{]}_2\text{Co}_3\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  (IV), die wir zusammen mit dem bekannten Methylidyncluster  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$  (I) röntgenstrukturanalytisch untersuchten.

## Synthesen und Strukturuntersuchungen

Die Darstellung von Mesityl-methylidyn-nonacarbonyltricobalt (II) war bislang nicht gelungen, wofür die sterische Wirksamkeit der Mesitylgruppe verantwortlich gemacht wurde [2,3]. Durch Umsetzung von Mesitylcarbonsäurechlorid mit  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  konnten wir II jetzt erstmals mit ca. 10% Ausbeute synthetisieren. Dazu wird  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{COCl}$  in Diethylether mit  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  3 Tage lang ungesetzt. Aus der Reaktionslösung lässt sich II chromatographisch abtrennen.

Das Trimethylphosphin-substituierte Tetracobaltcarbonyl  $(\text{CO})_{11}\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Co}_4$  (III) erhielten wir aus der Umsetzung von  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}_3$  mit  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  in Toluol/Diethylether. Neben viel  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  kann grün-schwarzes III isoliert werden.

Der eisenhaltige Cluster IV leitet sich vom lange bekannten  $(\text{CO})_{12}\text{Co}_3\text{FeH}$  ab, von dem auch eine Reihe Triphosphinkomplexe beschrieben wurde [4]. Die Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{CO})_9\text{[P}(\text{OCH}_3)_3\text{]}_3\text{Co}_3\text{FeH}$  [5] weist alle 3 Phosphine als Co-ständige Liganden aus, während der Wasserstoff zentrisch über der  $\text{Co}_3$ -Ebene gebunden ist. IV entsteht in geringeren Ausbeuten aus  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  und anschliessender  $\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ -Zugabe in Diethylether und lässt sich in grün-schwarzen Kristallen isolieren.

Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden der neuen Cluster sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Für die Strukturbestimmungen wurden jeweils Kristalle mit gut ausgebil-

\*  $\text{C}_5\text{H}_5^-$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  sowie deren Derivate verhalten sich als 6 $\pi$ -Elektronenliganden koordinationschemisch wie 3 2-Elektronenliganden.

TABELLE 1

$\mu(\text{CO})$ -SCHWINGUNGEN DER VERBINDUNGEN  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  (II),  $(\text{CO})_8\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Co}_3\text{Co}(\text{CO})_3$  (III) UND  $(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{Co}_3\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  (IV)

Verbindungen	$\mu(\text{CO})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
II	2100m 2055sst 2040st 2012m <sup>a,b</sup>
III	2080m 2042sst 2035st 2011m 1991m 1875schw 1850st 1830st <sup>b</sup>
IV	2032m 1994sst 1968sst 1955sst 1945st 1940(Sch) 1832st 1790sst 1778sst <sup>c</sup>

<sup>a</sup> m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, schw = schwach, (Sch) = Schulter. <sup>b</sup> In Petrolether, <sup>c</sup> In Nujol

TABELLE 2

GITTERKONSTANTEN UND MESSDATEN DER VERBINDUNGEN I–IV

	I	II	III	IV
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$	$Pna2_1$	$P\bar{1}$
Anzahl der Moleküle pro Zelle Z	2	4	4	2
Zelldimensionen:				
$a(\text{Å})$	7.915(7)	8.452(3)	17.450(6)	11.575(24)
$b(\text{Å})$	8.798(6)	16.434(4)	10.540(3)	11.852(19)
$c(\text{Å})$	12.095(13)	15.701(6)	12.199(3)	15.781(12)
$\alpha(^{\circ})$	87.16(7)	90	90	73.31(9)
$\beta(^{\circ})$	82.36(8)	94.50(3)	90	75.67(12)
$\gamma(^{\circ})$	68.20(6)	90	90	67.94(13)
$V(\text{Å}^3)$	775.1(12)	2174.2(12)	2243.9(12)	1898.1(48)
Dichte (berechnet) ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2.04	1.71	1.84	1.58
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{cm}^{-1})(\text{Mo-K}\alpha)$	33.8	23.0	30.2	18.4
$F(000)$	460	1112	1216	910
Anzahl der gemessenen unabhängigen Reflexe	1597	3505	1867	3538
Anzahl der beobachteten Reflexe	1398	2806	1668	2020
Beobachtungsgrenze $\delta$ ( $F_{\text{unbeob. wenn}} < \delta - \sigma_F$ )	2	3	2	2
Scanbreite in $\omega(^{\circ})$	1.0	0.7	0.8	0.9
Scanbereich in $2\theta(^{\circ})$	3–40	3–50	3–50	3–50
Messzeit ( $^{\circ}/\text{min}$ ), Minimum bei $I < 150$	1.5–29.3	1.5–29.3	2–29.3	2–29.3
Messzeit ( $^{\circ}/\text{min}$ ), Maximum bei $I > 2500$				
Absorptionskorrektur	keine	Ellipsoid	Ellipsoid	Ellipsoid
Maximale Restelektronendichte ( $e/\text{Å}^3$ )	0.53	0.28	0.65	0.44
Letzte maximale Verschiebung (Schift/ $\sigma$ )	0.002	0.08	0.03	0.06
R-Indices:				
$R(\%)$	4.34	3.71	6.30	5.93
$R_w(\%)$	3.38	3.10	4.00	—
$R_G(\%)$	3.52	3.43	3.44	6.90
$R = \Sigma( F_o - F_c ) / \Sigma F_o$				
$R_w = \Sigma(( F_o - F_c ) / \sigma_F) / \Sigma(F_o / \sigma_F)$				
$R_G = (\Sigma(( F_o - F_c )^2 / \sigma_F^2) / \Sigma(F_o^2 / \sigma_F^2))^{-1/2}$				

deten Flächen ausgewählt und unter trockenem Stickstoff in dünnwandigen Kapillaren aus Quarzglas eingeschmolzen. Eine Drehkristallaufnahme auf dem Syntex R3 Vierkreisdiffraktometer \* lieferte jeweils einen Satz von 15 Reflexen, die zentriert wurden. Daraus konnten nach der "autoindexing"-Methode des P3-Programmes die Gitterkonstanten berechnet und nach der

\* (Mo- $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator).

Methode der kleinsten Quadrate verfeinert werden. Die Interferenzintensitäten eines Satzes kristallographisch unabhängiger Reflexe wurden nach der  $\omega$ -scan Methode mit variabler scan-Geschwindigkeit, abhängig von der Reflexintensität, gesammelt. Nach jeweils 50 Reflexen wurden drei Referenzreflexe neu vermessen und geringe Intensitätsabnahmen danach korrigiert.

Die Lageparameter der Schweratome konnten durch direkte Methoden mit Hilfe des SHELXTL-Programmes auf dem NOVA 3/12 Computer von Data General ermittelt werden, folgende Fourier-Synthesen lieferten die Lageparameter der leichteren Atome. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden berechnet und für die Verfeinerungszyklen mit verwendet. Die Lage des metallgebundenen Wasserstoffatoms in IV konnte nicht eindeutig lokalisiert werden, lediglich ein diffuser Peak in der letzten Differenzfouriersynthese mit  $0.40 e/\text{Å}^3$  im Zentrum des Metallatomclusters lässt hier die Position des Wasserstoffatoms vermuten.

Eine empirische Absorptionskorrektur mit Hilfe des SHELXTL-Programmes wurde bei drei Strukturen durchgeführt. Dazu wurden jeweils die Intensitäten von 8 bis 10 Reflexen in  $10^\circ$ -Schritten unter verschiedenen Azimuthwinkeln vermessen und ein Ellipsoid nach mehreren Verfeinerungszyklen von 6 Parametern der Kristallform angenähert. Die Parameter des Ellipsoids dienen der Absorptionskorrektur aller Reflexintensitäten.

## Diskussion

Um den Einfluss der Mesitylgruppe auf die Lage der CO-Liganden erkennen zu können, sollen die Strukturdaten von II einmal mit denen von I verglichen werden, da in I durch den sterisch unwirksamen Cl-Liganden keinerlei Beeinflussung der CO-Gruppen zu erwarten ist. Ein ideal verbrücktes System liegt dagegen im  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  vor. Dessen Strukturdaten sind für eine exakte vergleichende Betrachtung jedoch zu ungenau, da Fehlordnungen nur einen *R*-Wert von 12.6% erzielen liessen [6]. Wir haben die Struktur von  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  erneut bestimmt und einen *R*-Wert von 8.7% erzielt. Trotzdem haben sich die Strukturdaten gegenüber den bekannten kaum verbessert. Aus diesem Grunde wählten wir Verbindung III, welche durch die relativ kleine  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -Gruppe die grösste Ähnlichkeit mit  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  haben sollte. Als sterisch sehr stark beanspruchter tetraedischer Cluster soll IV mit in die Betrachtung einbezogen werden.

Die Molekülstrukturen der neuen Verbindungen II–IV sind in Fig. 1–5 dargestellt.

In Tabelle 7 sind die relevanten Atomabstände und Winkel der Verbindungen I–IV zusammengefasst.

Beim Übergang von I nach II werden drastische Veränderungen in der Lage einzelner CO-Gruppen sichtbar. Diese lassen sich besonders deutlich machen, wenn man die Lage der Kohlenstoffatome oberhalb (+ in Richtung E) bzw. unterhalb (–) der  $\text{Co}_3$ -Ebene betrachtet.

In I finden sich die C-Atome 1, 2, 4, 5 und 7, 8 etwa  $0.6 \text{ Å}$  über der  $\text{Co}_3$ -Ebene, wohingegen C(3), C(6) und C(9) nahezu senkrecht nach unten weisen. Während sich die entsprechenden C-Atome 3, 6 und 9 in II mit Werten von etwa  $-1.7$  bis  $-1.8 \text{ Å}$  praktisch gleich verhalten wie diejenigen in I, zeigen die

TABELLE 3

ATOMKOORDINATEN UND ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER FORM  $\exp[-2\pi^2(U_1h^2a^* + U_2k^2b^* + U_3l^2c^* + 2U_1h^2a^*b^* + 2U_1h^2a^*c^* + 2U_2k^2b^*c^*)]$  FÜR I

(Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>12</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Co(1)	0.4505(1)	0.2702(1)	0.8217(1)	0.033(1)	0.036(1)	0.059(1)	-0.001(1)	-0.014(1)	-0.015(1)
Co(2)	0.3341(1)	0.0810(1)	0.7285(1)	0.036(1)	0.032(1)	0.051(1)	-0.000(0)	-0.009(1)	-0.016(1)
Co(3)	0.1340(1)	0.3751(1)	0.7511(1)	0.034(1)	0.034(1)	0.070(1)	0.005(1)	-0.015(1)	-0.012(1)
Cl(1)	0.4719(3)	0.3189(2)	0.5514(2)	0.080(2)	0.078(1)	0.065(1)	0.018(1)	0.000(1)	-0.042(1)
C(1)	0.6765(14)	0.1451(9)	0.8008(7)	0.065(8)	0.043(6)	0.080(6)	-0.005(4)	-0.029(6)	-0.024(5)
C(2)	0.4673(11)	0.4606(10)	0.8230(7)	0.039(6)	0.045(6)	0.112(7)	-0.005(6)	-0.024(5)	-0.005(5)
C(3)	0.3665(11)	0.2325(9)	0.9639(7)	0.052(6)	0.048(6)	0.072(6)	-0.007(6)	-0.026(5)	-0.013(4)
C(4)	0.5568(10)	-0.0819(8)	0.6910(6)	0.062(6)	0.050(4)	0.052(5)	-0.012(4)	-0.007(4)	-0.031(4)
C(5)	0.2238(11)	0.0372(8)	0.6234(6)	0.053(6)	0.048(4)	0.060(5)	0.005(4)	-0.004(4)	-0.013(4)
C(6)	0.2448(10)	-0.0061(8)	0.8516(7)	0.034(6)	0.027(4)	0.075(6)	-0.013(4)	-0.010(5)	-0.006(4)
C(7)	-0.0078(14)	0.3834(9)	0.6479(7)	0.084(8)	0.055(6)	0.064(6)	0.012(4)	-0.019(6)	-0.020(6)
C(8)	0.1140(10)	0.5854(9)	0.7407(7)	0.023(6)	0.050(5)	0.130(8)	0.007(5)	-0.026(5)	-0.002(4)
C(9)	-0.0097(11)	0.3671(8)	0.8778(6)	0.052(6)	0.044(4)	0.077(6)	-0.010(4)	-0.014(5)	-0.012(4)
C(10)	0.3726(9)	0.2723(7)	0.6758(6)	0.034(5)	0.032(4)	0.060(5)	0.006(3)	-0.009(4)	-0.006(4)
O(1)	0.8306(9)	0.0701(7)	0.7856(6)	0.040(5)	0.071(4)	0.159(6)	-0.016(4)	-0.020(5)	-0.011(4)
O(2)	0.4900(10)	0.5805(8)	0.8293(7)	0.114(6)	0.056(4)	0.222(8)	-0.002(5)	-0.055(6)	-0.050(5)
O(3)	0.3188(9)	0.2089(7)	1.0556(5)	0.098(6)	0.103(5)	0.059(4)	0.001(4)	-0.015(4)	-0.040(4)
O(4)	0.6914(8)	-0.1810(6)	0.6666(5)	0.057(4)	0.064(4)	0.119(5)	-0.029(3)	-0.009(4)	0.002(3)
O(5)	0.1524(8)	0.0124(7)	0.5533(5)	0.092(6)	0.110(5)	0.106(5)	-0.019(4)	-0.046(4)	-0.037(4)
O(6)	0.1928(8)	-0.0599(7)	0.9323(5)	0.088(5)	0.077(4)	0.080(4)	0.018(3)	0.004(4)	-0.043(4)
O(7)	-0.0950(10)	0.3917(8)	0.5797(6)	0.118(7)	0.101(5)	0.139(7)	0.026(5)	-0.086(5)	-0.036(5)
O(8)	0.1038(9)	0.7173(6)	0.7254(7)	0.102(6)	0.045(3)	0.236(8)	0.027(4)	-0.066(6)	-0.027(4)
O(9)	-0.1020(8)	0.3614(6)	0.9599(5)	0.074(5)	0.081(4)	0.104(5)	-0.011(3)	0.020(4)	-0.028(4)

TABELLE 4

ATOMKOORDINATEN UND ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER FORM  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2\sigma^2 + U_{22}h^2b^2 + U_{33}l^2c^2 + 2U_{12}\sigma^*b^*hl + 2U_{13}hl\sigma^*c^* + 2U_{23}hb^*c^*)]$  FÜR II

(Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Co(1)	0.71998(6)	0.59253(3)	0.12966(3)	0.0410(3)	0.0566(4)	0.0379(3)	-0.0012(3)	-0.0013(2)	0.0044(3)
Co(2)	0.59115(6)	0.45737(3)	0.24715(4)	0.0382(3)	0.0402(3)	0.0614(4)	-0.0076(3)	0.0037(3)	0.0060(3)
Co(3)	0.57520(6)	0.3110(3)	0.23026(3)	0.0401(3)	0.0404(3)	0.0520(4)	-0.0059(3)	-0.0016(2)	-0.0051(2)
C(1)	0.8427(5)	0.3158(3)	0.0844(3)	0.070(3)	0.100(4)	0.047(3)	-0.001(3)	0.001(2)	0.016(3)
C(2)	0.8411(5)	0.4776(3)	0.1012(3)	0.057(3)	0.097(4)	0.044(3)	-0.003(3)	0.008(2)	-0.004(3)
C(3)	0.5611(5)	0.3992(3)	0.0500(3)	0.097(3)	0.057(3)	0.056(3)	0.003(2)	-0.009(2)	0.005(2)
C(4)	0.5876(5)	0.4591(3)	0.3620(3)	0.082(3)	0.044(3)	0.087(4)	-0.019(3)	0.034(3)	-0.008(2)
C(5)	0.6511(5)	0.5588(2)	0.2253(3)	0.047(3)	0.048(3)	0.082(3)	0.002(2)	0.002(2)	0.011(2)
C(6)	0.3870(5)	0.4811(3)	0.2066(4)	0.054(3)	0.059(3)	0.149(5)	-0.019(3)	-0.012(3)	0.012(3)
C(7)	0.5843(5)	0.2743(2)	0.3407(3)	0.064(3)	0.045(3)	0.079(3)	-0.008(2)	0.010(2)	-0.014(2)
C(8)	0.6802(5)	0.2178(3)	0.1743(3)	0.050(3)	0.063(3)	0.071(3)	-0.009(3)	-0.013(2)	-0.001(2)
C(9)	0.3625(5)	0.3129(3)	0.1983(3)	0.054(3)	0.058(3)	0.072(3)	-0.013(3)	-0.002(2)	-0.009(2)
C(10)	0.7662(4)	0.3788(2)	0.2495(2)	0.041(2)	0.032(2)	0.042(2)	-0.007(2)	0.003(2)	-0.001(2)
C(11)	0.9119(4)	0.3879(2)	0.3090(2)	0.033(2)	0.036(2)	0.034(2)	-0.002(2)	-0.000(2)	-0.000(2)
C(12)	0.9913(4)	0.4349(2)	0.3508(2)	0.039(2)	0.034(2)	0.045(2)	-0.000(2)	-0.003(2)	-0.002(2)
C(13)	1.113(5)	0.4212(2)	0.4142(3)	0.052(2)	0.047(2)	0.045(3)	-0.005(2)	-0.011(2)	-0.007(2)
C(14)	1.1619(4)	0.3446(2)	0.4397(2)	0.043(2)	0.050(2)	0.036(2)	0.000(2)	-0.003(2)	0.002(2)
C(15)	1.0963(5)	0.2910(2)	0.3932(3)	0.046(2)	0.038(2)	0.045(2)	0.002(2)	-0.001(2)	0.009(2)
C(16)	0.9766(4)	0.2896(2)	0.3286(2)	0.040(2)	0.035(2)	0.043(2)	-0.002(2)	-0.000(2)	0.001(2)
C(17)	0.9596(5)	0.5231(2)	0.3278(3)	0.052(3)	0.036(3)	0.074(3)	0.003(2)	-0.023(2)	-0.009(2)
C(18)	1.2849(5)	0.3319(3)	0.5136(3)	0.035(3)	0.061(3)	0.051(3)	0.003(2)	-0.019(2)	0.009(2)
C(19)	0.9270(5)	0.2121(2)	0.2821(3)	0.061(3)	0.043(3)	0.076(3)	-0.013(2)	-0.020(2)	0.016(2)
O(1)	0.9187(5)	0.2685(3)	0.0661(3)	0.125(3)	0.154(4)	0.096(3)	-0.031(3)	0.027(3)	0.070(3)
O(2)	0.9170(4)	0.5302(2)	0.0825(2)	0.099(3)	0.114(3)	0.095(3)	0.004(2)	0.030(2)	-0.042(2)
O(3)	0.4436(4)	0.4024(2)	0.0029(2)	0.088(2)	0.097(3)	0.093(3)	0.010(2)	-0.051(2)	0.006(2)
O(4)	0.5908(5)	0.4585(2)	0.4335(2)	0.174(4)	0.103(3)	0.071(3)	-0.027(2)	0.057(3)	-0.034(3)
O(5)	0.6767(4)	0.6249(2)	0.2097(2)	0.076(2)	0.051(2)	0.129(3)	0.020(2)	0.001(2)	0.009(2)
O(6)	0.2643(4)	0.4993(3)	0.1826(4)	0.057(2)	0.114(3)	0.289(6)	-0.016(4)	-0.045(3)	0.033(2)
O(7)	0.5942(4)	0.2515(2)	0.4072(2)	0.130(3)	0.102(3)	0.063(2)	0.027(2)	0.015(2)	-0.008(3)
O(8)	0.6217(4)	0.1583(2)	0.1393(2)	0.087(2)	0.068(2)	0.114(3)	-0.049(2)	-0.022(2)	0.005(2)
O(9)	0.2300(4)	0.3107(2)	0.1808(3)	0.043(2)	0.110(3)	0.128(3)	-0.027(2)	-0.004(2)	-0.010(2)

TABLE 5

ATOMKOORDINATEN UND ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER FORM  $\exp[-2\pi^2(U_1 h^2 a^* + U_2 k^2 b^* + U_3 l^2 c^* + 2 U_{12} a^* b^* h l + 2 U_{13} h l a^* c^* + 2 U_{23} k l b^* c^*)]$  FÜR III

(Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Co(1)	0.37208(7)	0.35491(12)	0.50130(14)	0.0478(8)	0.0569(8)	0.0504(9)	0.0039(8)	-0.0025(8)	0.0010(7)
Co(2)	0.40714(7)	0.21241(13)	0.65436(14)	0.0550(9)	0.0624(9)	0.0532(9)	0.0092(9)	0.0011(9)	-0.0024(8)
Co(3)	0.50866(7)	0.31060(13)	0.54472(14)	0.0462(8)	0.0635(9)	0.0525(9)	-0.0002(8)	-0.0017(9)	-0.0039(8)
Co(4)	0.42739(8)	0.13811(13)	0.45941(13)	0.0628(9)	0.0587(8)	0.0615(10)	-0.0054(9)	-0.0021(9)	-0.0007(8)
P(1)	0.3309(2)	0.5425(3)	0.5500(4)	0.032(3)	0.062(2)	0.103(3)	-0.002(2)	-0.005(3)	0.020(2)
C(1)	0.3155(6)	0.3483(10)	0.3900(11)	0.040(7)	0.059(7)	0.087(9)	0.018(7)	0.005(7)	0.000(6)
C(2)	0.3047(7)	0.2675(10)	0.6009(10)	0.078(9)	0.060(8)	0.076(9)	0.007(7)	-0.007(9)	0.009(7)
C(4)	0.5855(7)	0.2559(11)	0.4677(11)	0.070(9)	0.093(9)	0.068(9)	-0.009(8)	-0.020(8)	-0.007(7)
C(5)	0.4604(6)	0.4198(10)	0.4384(9)	0.058(8)	0.074(8)	0.052(8)	-0.011(7)	0.011(7)	-0.011(6)
C(6)	0.5599(7)	0.4349(13)	0.6079(11)	0.074(9)	0.086(10)	0.081(10)	0.013(8)	-0.001(8)	-0.020(7)
C(7)	0.3818(6)	0.0561(12)	0.6897(11)	0.057(8)	0.087(9)	0.105(12)	0.009(9)	0.020(8)	-0.024(7)
C(8)	0.5159(7)	0.1945(10)	0.6708(9)	0.097(9)	0.074(8)	0.042(7)	0.002(7)	-0.006(8)	0.011(7)
C(9)	0.3936(7)	0.2822(12)	0.7921(12)	0.075(9)	0.094(10)	0.075(10)	0.015(9)	-0.010(9)	0.010(8)
C(10)	0.4494(7)	0.1731(11)	0.3203(11)	0.069(8)	0.063(8)	0.084(10)	-0.022(8)	-0.014(8)	0.012(6)
C(11)	0.3364(8)	0.0589(12)	0.4473(10)	0.090(10)	0.095(9)	0.072(10)	-0.027(8)	-0.030(9)	0.017(8)
C(12)	0.4909(7)	0.032(13)	0.4855(10)	0.078(9)	0.093(9)	0.058(8)	0.002(8)	-0.001(8)	0.008(7)
C(13)	0.2308(7)	0.5653(13)	0.5820(17)	0.121(13)	0.141(13)	0.356(28)	-0.106(16)	0.032(17)	0.032(11)
C(14)	0.3320(12)	0.6626(12)	0.4381(19)	0.384(26)	0.078(11)	0.453(30)	0.040(17)	0.279(23)	0.108(15)
C(15)	0.3663(11)	0.5992(14)	0.6773(18)	0.331(24)	0.152(15)	0.411(29)	-0.199(17)	-0.250(22)	0.174(15)
O(1)	0.2822(5)	0.3460(9)	0.3063(7)	0.074(6)	0.173(9)	0.060(6)	0.016(7)	-0.004(5)	-0.012(6)
O(2)	0.2410(4)	0.2459(8)	0.6235(8)	0.053(5)	0.146(8)	0.100(8)	0.022(6)	0.013(6)	-0.015(5)
O(4)	0.6366(5)	0.2194(10)	0.4189(8)	0.079(7)	0.163(9)	0.107(8)	-0.038(7)	0.018(6)	0.018(6)
O(5)	0.4827(4)	0.4872(9)	0.3703(7)	0.065(6)	0.115(7)	0.089(7)	0.038(6)	0.003(5)	-0.020(5)
O(6)	0.5971(5)	0.5156(9)	0.6404(9)	0.124(8)	0.116(7)	0.097(7)	-0.022(7)	-0.007(7)	-0.046(6)
O(7)	0.3651(5)	-0.0464(8)	0.7144(9)	0.119(8)	0.084(7)	0.184(11)	0.052(7)	0.008(7)	-0.036(6)
O(8)	0.5623(4)	0.1399(8)	0.7217(7)	0.076(6)	0.130(8)	0.096(7)	0.047(6)	-0.022(5)	0.018(6)
O(9)	0.3842(6)	0.3228(10)	0.8757(8)	0.138(9)	0.158(9)	0.060(6)	-0.028(7)	0.021(7)	-0.004(7)
O(10)	0.4623(6)	0.1928(10)	0.2307(7)	0.162(10)	0.135(8)	0.059(6)	-0.017(7)	0.011(7)	0.015(7)
O(11)	0.2785(5)	0.0093(9)	0.4347(10)	0.099(8)	0.131(8)	0.185(11)	-0.022(8)	-0.033(8)	-0.048(7)
O(12)	0.5292(5)	-0.0838(8)	0.4906(8)	0.155(8)	0.099(7)	0.102(8)	-0.010(7)	-0.009(8)	0.062(6)

TABELLE 6

ATOMKOORDINATEN UND ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER FORM  $\exp[-2\pi^2(U_{11}t^2a^*2 + U_{22}t^2b^*2 + U_{33}t^2c^*2 + 2U_{12}ab^*c^* + 2U_{13}ac^*b^* + 2U_{23}bc^*a^*)]$  FÜR IV

(Die Standardabweichungen in Klammern sind auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte bezogen)

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Co(1)	0.3723(2)	0.1651(2)	0.7904(1)	0.046(1)	0.036(1)	0.037(1)	0.003(1)	-0.010(1)	-0.017(1)
Co(2)	0.04036(2)	0.3786(2)	0.7481(1)	0.037(1)	0.037(1)	0.032(1)	-0.000(1)	-0.011(1)	-0.017(1)
Co(3)	0.3587(2)	0.2925(2)	0.6366(1)	0.044(2)	0.040(1)	0.027(1)	-0.001(1)	-0.007(1)	-0.018(1)
Fe	0.1815(2)	0.3665(2)	0.7606(2)	0.024(1)	0.039(2)	0.042(2)	-0.005(1)	-0.002(1)	-0.009(1)
P(1)	0.5340(5)	-0.0127(5)	0.8032(3)	0.061(3)	0.052(3)	0.040(3)	0.007(2)	-0.005(3)	-0.017(3)
P(2)	0.5374(4)	0.4023(4)	0.7221(3)	0.044(3)	0.060(3)	0.040(3)	0.005(2)	-0.015(2)	-0.025(3)
P(3)	0.0545(4)	0.5631(4)	0.7091(4)	0.027(3)	0.047(3)	0.077(4)	-0.011(3)	-0.014(3)	-0.006(2)
C(1)	0.2654(15)	0.1051(15)	0.8807(11)	0.049(11)	0.042(11)	0.052(11)	-0.019(9)	-0.012(9)	-0.011(9)
C(2)	0.4292(14)	0.2390(15)	0.8566(11)	0.034(10)	0.056(12)	0.045(11)	0.011(9)	-0.015(8)	-0.028(9)
C(4)	0.3341(16)	0.4885(16)	0.8048(11)	0.054(12)	0.058(12)	0.048(11)	-0.007(9)	-0.034(10)	-0.005(10)
C(6)	0.3735(14)	0.4530(13)	0.6303(10)	0.087(10)	0.031(10)	0.046(10)	-0.020(8)	-0.009(8)	-0.006(8)
C(7)	0.2534(15)	0.3404(14)	0.5602(12)	0.054(12)	0.031(10)	0.087(14)	-0.022(10)	-0.024(10)	-0.014(9)
C(8)	0.3336(15)	0.1314(16)	0.6910(11)	0.036(10)	0.062(12)	0.047(11)	-0.014(9)	0.009(8)	-0.029(9)
C(9)	0.4974(19)	0.2390(15)	0.5621(12)	0.069(13)	0.029(11)	0.049(12)	0.008(9)	-0.039(11)	-0.029(10)
C(10)	0.1325(20)	0.3773(18)	0.8733(14)	0.097(16)	0.056(14)	0.081(15)	-0.003(11)	-0.019(13)	-0.034(12)
C(11)	0.0873(18)	0.2347(17)	0.7395(14)	0.047(12)	0.056(13)	0.107(17)	-0.025(12)	-0.032(12)	-0.015(11)
C(12)	0.4850(19)	-0.1546(18)	0.8448(15)	0.077(15)	0.061(14)	0.111(18)	0.000(13)	-0.030(13)	-0.028(12)
C(13)	0.6870(16)	-0.0411(17)	0.8337(12)	0.046(12)	0.058(13)	0.076(14)	0.012(11)	-0.022(11)	0.012(10)
C(14)	0.5779(19)	0.5647(19)	0.6713(13)	0.081(15)	0.115(18)	0.073(14)	0.138(13)	-0.029(12)	-0.075(14)
C(15)	0.7104(16)	0.3222(20)	0.6416(11)	0.040(11)	0.132(19)	0.044(12)	-0.023(12)	0.020(9)	-0.036(12)
C(16)	0.0512(20)	0.6197(20)	0.5881(13)	0.090(17)	0.089(17)	0.093(17)	-0.022(14)	-0.069(15)	0.012(14)



C(17)	-0.1130(17)	0.5798(21)	0.7469(16)	0.049(13)	0.106(19)	0.138(21)	-0.039(16)	-0.005(14)	-0.022(13)
C(18)	0.6436(13)	-0.0436(12)	0.7010(13)	0.050(14)	0.035(11)	0.057(13)	-0.001(10)	-0.010(11)	0.024(10)
C(19)	0.6055(13)	-0.0815(12)	0.6389(13)	0.096(18)	0.084(17)	0.075(17)	-0.014(14)	-0.041(17)	0.016(14)
C(20)	0.6846(13)	-0.0970(12)	0.5573(13)	0.120(22)	0.070(16)	0.081(20)	-0.043(14)	-0.019(16)	0.012(16)
C(21)	0.7997(13)	-0.0746(12)	0.5378(13)	0.124(23)	0.054(15)	0.034(14)	-0.008(11)	0.023(14)	0.018(15)
C(22)	0.8358(13)	-0.0358(12)	0.6000(13)	0.086(18)	0.072(17)	0.077(18)	-0.004(14)	0.020(17)	0.039(14)
C(23)	0.7588(13)	-0.0212(12)	0.6816(13)	0.035(13)	0.077(16)	0.089(18)	-0.017(13)	-0.006(12)	0.019(12)
C(24)	0.6519(11)	0.3667(10)	0.8196(9)	0.042(11)	0.070(14)	0.023(10)	0.006(10)	0.010(9)	-0.021(11)
C(25)	0.6734(11)	0.4237(10)	0.9520(9)	0.109(18)	0.075(16)	0.066(15)	-0.037(12)	-0.028(14)	-0.007(14)
C(26)	0.7676(11)	0.3097(10)	0.9740(9)	0.140(23)	0.123(21)	0.035(13)	0.007(14)	-0.050(14)	-0.035(19)
C(27)	0.8089(11)	0.2243(10)	0.9189(9)	0.066(14)	0.101(17)	0.081(16)	-0.024(14)	-0.052(13)	-0.004(13)
C(28)	0.7551(11)	0.2528(10)	0.8417(9)	0.090(17)	0.090(18)	0.078(17)	0.025(13)	-0.036(14)	-0.045(15)
C(29)	0.6205(11)	0.4522(10)	0.8748(9)	0.065(14)	0.119(19)	0.044(13)	-0.021(14)	-0.006(12)	-0.021(13)
C(30)	0.0643(9)	0.6948(11)	0.7402(7)	0.036(10)	0.019(9)	0.055(12)	0.001(9)	-0.008(9)	-0.005(8)
C(31)	0.0013(9)	0.7246(11)	0.8225(7)	0.027(10)	0.059(13)	0.060(13)	-0.021(10)	-0.004(9)	-0.008(9)
C(32)	0.0132(9)	0.8233(11)	0.8475(7)	0.045(12)	0.047(13)	0.114(17)	-0.049(12)	-0.026(13)	0.007(10)
C(33)	0.0852(9)	0.8921(11)	0.7903(7)	0.079(16)	0.057(14)	0.133(21)	-0.023(15)	-0.064(15)	-0.032(13)
C(34)	0.1512(9)	0.8623(11)	0.7080(7)	0.098(18)	0.072(17)	0.100(19)	0.002(14)	-0.045(15)	-0.043(14)
C(35)	0.1392(9)	0.7637(11)	0.6830(7)	0.044(12)	0.065(14)	0.079(15)	-0.003(12)	-0.028(11)	-0.010(11)
O(1)	0.1989(14)	0.0634(13)	0.9346(9)	0.107(12)	0.106(12)	0.064(9)	0.016(8)	0.040(8)	-0.072(10)
O(2)	0.4582(14)	0.2282(12)	0.9273(8)	0.128(12)	0.089(10)	0.042(8)	0.013(7)	-0.040(8)	-0.054(9)
O(4)	0.2997(13)	0.5661(12)	0.8465(9)	0.101(11)	0.079(10)	0.086(10)	-0.041(8)	-0.050(9)	-0.004(8)
O(5)	0.3665(10)	0.5482(10)	0.5758(7)	0.068(8)	0.043(7)	0.047(7)	0.019(6)	-0.025(6)	-0.029(6)
O(7)	0.1822(12)	0.3695(13)	0.5119(9)	0.066(9)	0.107(11)	0.090(10)	-0.029(9)	-0.040(8)	-0.019(8)
O(8)	0.3019(11)	0.0590(11)	0.6725(8)	0.072(9)	0.063(9)	0.085(10)	-0.028(7)	-0.024(8)	-0.028(7)
O(9)	0.5858(13)	0.2064(12)	0.5109(9)	0.071(10)	0.067(10)	0.061(10)	-0.007(8)	0.019(8)	-0.008(8)
O(10)	0.1023(16)	0.3765(16)	0.9494(9)	0.141(15)	0.135(14)	0.061(10)	-0.022(9)	0.025(10)	-0.051(12)

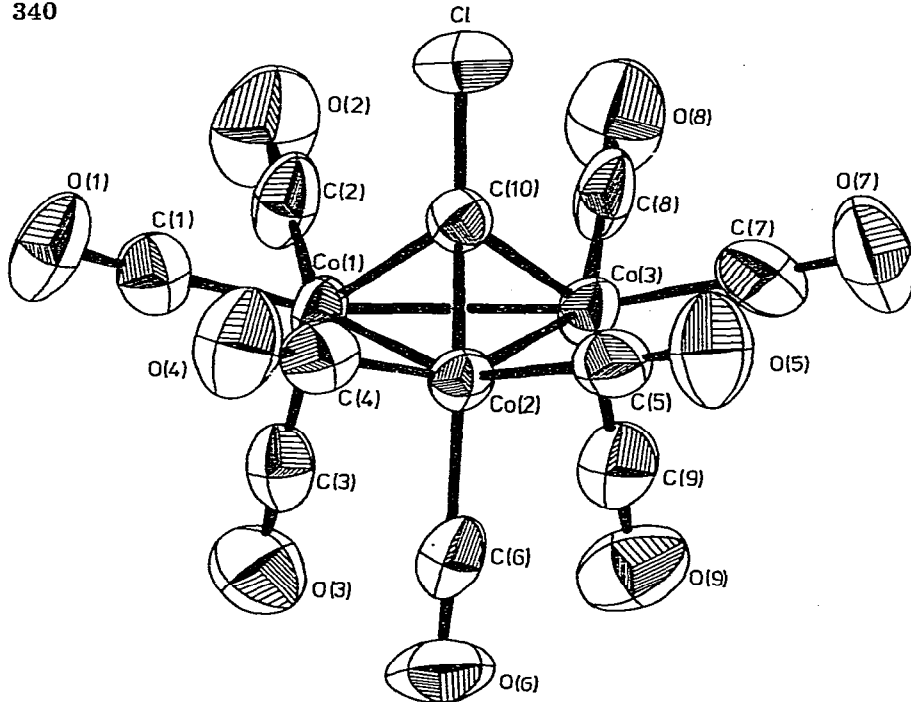


Fig. 1. Abbildung der Molekülstruktur von  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$  (I).

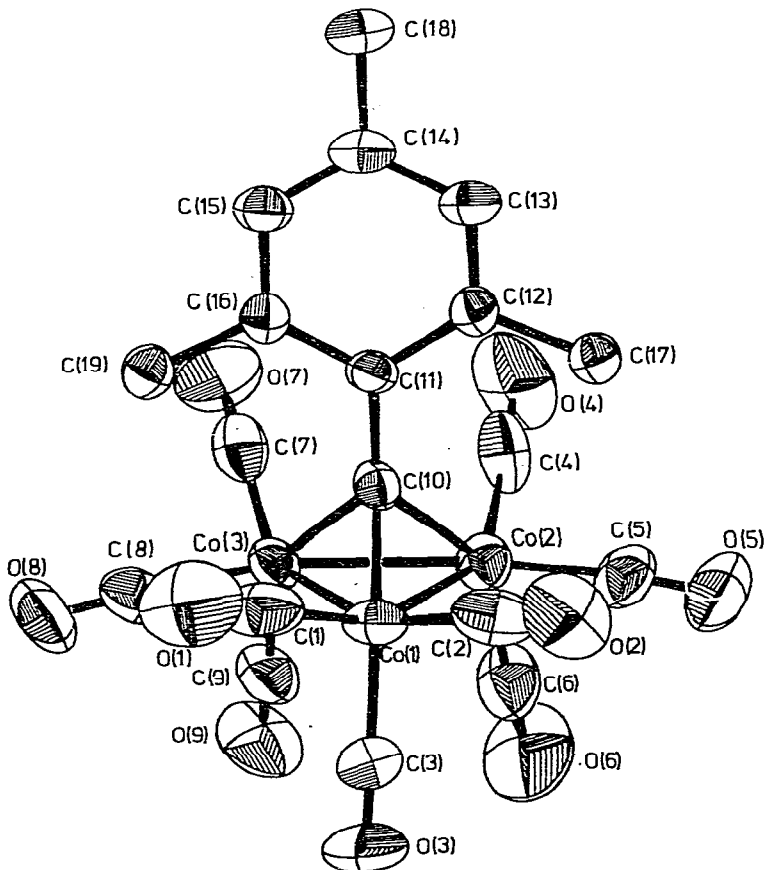


Fig. 2. Abbildung der Molekülstruktur von  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  (II).

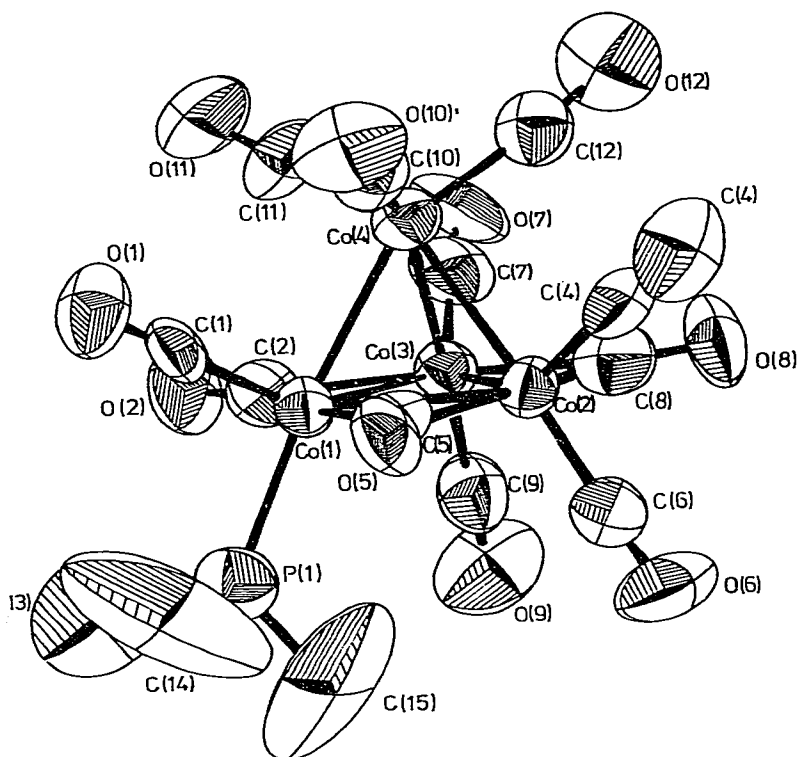


Fig. 3. Abbildung der Molekülstruktur von  $(\text{CO})_8\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Co}_3\text{Co}(\text{CO})_3$  (III).

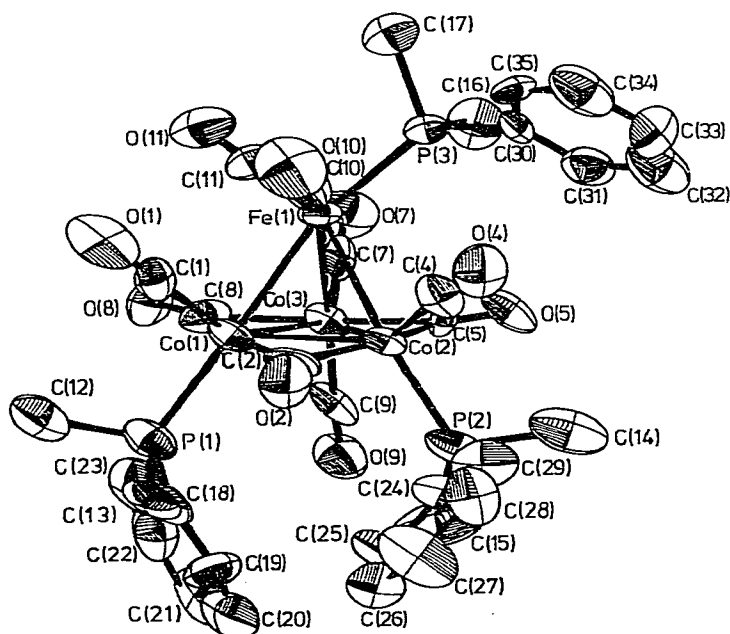


Fig. 4. Abbildung der Molekülstruktur von  $(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{Co}_3\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  (IV).

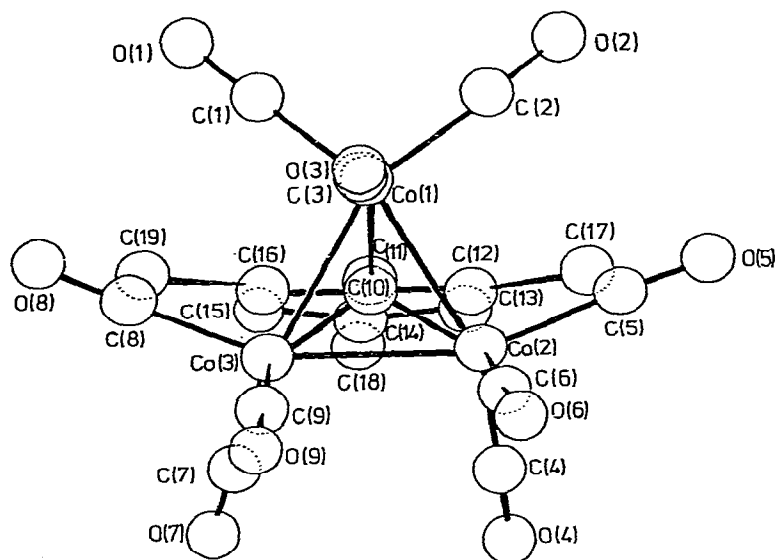


Fig. 5. Molekülansicht von IV auf die  $\text{Co}_3$ -Ebene.

C-Atome 5 und 8 mit Werten von  $-0.049$  und  $-0.085 \text{ \AA}$  eine Umorientierung in die  $\text{Co}_3$ -Ebene. Der Absenkung der Atome C(5) und C(8) steht eine verstärkte Ausrichtung der C-Atome 4 und 7 in die  $+$ -Richtung gegenüber ( $+0.930$  bzw.  $+1.04 \text{ \AA}$ ). Die CO-Liganden an Co(1) werden dagegen nicht merklich beeinflusst.

Vergleicht man diese Daten mit denen der Komplexe III und IV, wo die 3 Co-Atome durch Carbonylbrücken verknüpft sind, wird klar ersichtlich, dass der Methylidyncluster II den Übergang vom unverbrückten I zu den verbrückten Clustern III und IV darstellt. Dort findet man neben den ebenfalls streng in die  $-$ -Richtung zeigenden C-Atomen 3, 6 und 9 je drei Paare von CO-Gruppen, von denen 1 Partner um  $\sim 1 \text{ \AA}$  über der  $\text{Co}_3$ -Ebene liegt, der andere in der  $\text{Co}_3$ -Ebene eine Brücke bildet.

Die Stellung von II zwischen I und III bzw. IV ist zweifellos auf den sterischen Effekt der Mesitylgruppe zurückzuführen. Die beiden  $o\text{-CH}_3$ -Substituenten wirken wie zwei Liganden am apikalen C-Atom des Clusters. Dass es in II nicht zur Ausbildung von CO-Brücken wie in III oder IV kommt, liegt daran, dass nur die C-Atome 5 und 8 in eine repulsive Wechselwirkung mit den  $o\text{-CH}_3$ -Gruppen treten. Diese können ausser der Absenkung in die  $\text{Co}_3$ -Ebene eine weitere Verschiebung in Brückenpositionen nicht bewirken, da die sterisch nicht beeinflussten CO-Gruppen an Co(1) Brückenpositionen von C(5) und C(8) verhindern. Ihre Eigenschaften als Pseudosubstituenten von C(10) zeigen die beiden  $o\text{-CH}_3$ -Gruppen auch dadurch deutlich, dass sie sich um  $0.19 \text{ \AA}$  aus der Ringebene in Richtung Co(1)-Atom bewegen, während der Phenylring eine Neigung von  $9.5^\circ$  in die entgegengesetzte Richtung erfährt. Sie kommen so über die in der  $\text{Co}_3$ -Ebene befindlichen C(5)- und C(8)-Atome zu liegen. Damit sind sie vergleichbar mit den C-Atomen der terminalen CO-Gruppen am Co(4)-Atom

TABELLE 7

ZUSAMMENSTELLUNG DER WICHTIGSTEN ATOMABSTÄNDE (Å) UND WINKEL (°) VON  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCl}$  (I),  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CC}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$  (II),  $(\text{CO})_8\text{P}(\text{CH}_3)_3\text{Co}_3\text{Co}(\text{CO})_3$  (III) UND  $(\text{CO})_7[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2\text{Co}_3\text{Fe}(\text{H})(\text{CO})_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$  (IV)

(Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.)

Abstände	I	II	III	IV
Co(1)—Co(2)	2.477(2)	2.458(1)	2.485(2)	2.501(3)
Co(1)—Co(3)	2.476(1)	2.467(1)	2.474(2)	2.472(3)
Co(2)—Co(3)	<u>2.488(1)</u>	2.421(1)	<u>2.449(2)</u>	<u>2.467(3)</u>
	2.480		2.469	2.480
Co(1)—E	1.897(7)	1.904(4)	2.532(2)	2.592(2)
Co(2)—E	1.885(7)	1.961(4)	2.529(2)	2.554(3)
Co(3)—E	<u>1.892(6)</u>	1.964(4)	<u>2.530(2)</u>	<u>2.546(3)</u>
	1.891		2.530	2.565
Ebene Co(1)Co(2)Co(3)—C(1)	+0.634 <sup>a</sup>	+0.580	+0.911	+1.124
Ebene Co(1)Co(2)Co(3)—C(2)	+0.613	+0.433	−0.020	−0.258
Ebene Co(1)Co(2)Co(3)—C(4)	+0.624	+0.930	+1.017	+1.023
Ebene Co(1)Co(2)Co(3)—C(5)	+0.535	−0.049	−0.076	−0.148
Ebene Co(1)Co(2)Co(3)—C(7)	+0.568	+1.044	+1.025	+0.918
Ebene Co(1)Co(2)Co(3)—C(8)	+0.678	−0.085	−0.005	−0.042
Ebene Co(1)Co(2)Co(3)—C(3) bzw. P(1)	−1.757	−1.812	−1.982	−1.847
Ebene Co(1)Co(2)Co(3)—C(6) bzw. P(2)	−1.785	−1.758	−1.516	−1.762
Ebene Co(1)Co(2)Co(3)—C(9)	−1.762	−1.699	−1.619	−1.576
Winkel				
Co(2)—Co(1)—Co(3)	60.3(0)	58.9(0)	59.2(1)	59.4(1)
Co(1)—Co(2)—Co(3)	59.8(0)	66.7(0)	60.2(1)	59.6(1)
Co(1)—Co(3)—Co(2)	<u>59.9(0)</u>	60.4(0)	<u>60.6(1)</u>	<u>60.9(1)</u>
	60.0		60.0	60.0
Co(1)—E—Co(2)	81.8(3)	78.9(1)	58.5(1)	60.2(1)
Co(1)—E—Co(3)	81.6(3)	79.2(1)	58.8(1)	60.3(1)
Co(2)—E—Co(3)	<u>82.4(3)</u>	76.2(1)	<u>57.9(1)</u>	<u>60.9(1)</u>
	81.9		58.4	60.5

<sup>a</sup> Die Standardabweichungen betragen für I durchschnittlich (8), für II (3), für III (11) und für IV (2).

(E) in III, die ebenfalls exakt über den Brückenkohlenstoffatomen angeordnet sind.

Diese Befunde lassen sich in der Darstellung in Fig. 5 gut erkennen.

Wie die Strukturdaten von III und IV zeigen, ist die ikosaedrische Anordnung der 12 Liganden selbst durch sperrige Phosphine nicht mehr zu stören. Sowohl die Winkel und Dimensionen im  $\text{Co}_4$  (II)- bzw.  $\text{Co}_3\text{Fe}$  (IV)-Cluster als auch die Stellung der Carbonylgruppen sind optimal. Hingegen genügen Pseudoliganden am apikalen C-Atom eines unverbrückten Clusters, um die Tendenz zur Brückenbildung erkennen zu lassen. Weniger dramatisch, doch signifikant, sind einige Änderungen im Clustergerüst  $\text{Co}_3\text{C}$  beim Übergang von I nach II. In I sind sämtliche Bindungsabstände und Winkel "normal", d.h. sowohl die Co—Co- und Co—C(10)-Abstände, als auch die Winkel an den Co-Atomen und am apikalen C-Atom C(10) sind in Übereinstimmung mit denen in allen anderen bislang untersuchten Clustern  $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CL}$ . In II dagegen ist der Winkel Co(2)—Co(1)—Co(3) mit 58.9° gegenüber den beiden anderen in der  $\text{Co}_3$ -Ebene

deutlich verkleinert, was andererseits zu einer Verkürzung des Co(2)—Co(3)-Abstandes (2.421 Å) im Vergleich zu Co(1)—Co(2) bzw. Co(1)—Co(3) mit durchschnittlich 2.463 Å führt. Ebenso folgt hieraus ein mit  $76.2^\circ$  gegenüber den beiden anderen um ca.  $3^\circ$  verkleinerter Winkel am apikalen C-Atom. Des weiteren fällt der kurze Co(1)—C(10)-Abstand mit 1.904 Å im Vergleich zu Co(2)—C(10) (1.961 Å) und Co(3)—C(10) (1.964 Å) auf. Durch diese verkürzte Bindung ist das apikale C-Atom um  $2.9^\circ$  aus der Senkrechten auf die Co<sub>3</sub>-Dreiecksmittle in Richtung Co(1) verschoben.

Im scheinbaren Widerspruch zu diesen Ergebnissen scheinen die jüngsten Untersuchungen am LiCo<sub>3</sub>(CO)<sub>10</sub> · O(i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> zu stehen, bei dem die Bildung von CO-Brücken auf die Säurestärke des Li<sup>+</sup>-Kations zurückgeführt wird [7]. Tatsächlich lassen sich aber die Verhältnisse dort mit den hier diskutierten Ergebnissen nicht vergleichen. Der Befund, dass die Sauerstoffatome von CO-Gruppen zur Koordination an das Li<sup>+</sup>-Kation benützt werden, verändert sowohl die sterischen als auch die elektronischen Verhältnisse so stark, dass von einem vergleichbaren, monomeren Methylidyncluster eigentlich nicht mehr gesprochen werden kann.

### Beschreibung der Versuche

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 IR-Spektren wurden an Gitterspektrometern PE 597 und 283 B aufgenommen. Analysen wurden im Analytischen Labor des Fachbereichs Chemie der Universität Essen durchgeführt.

#### *Darstellung von Mesityl-methylidyn-nonacarbonyltricobalt (3 Co—Co) (II)*

0.30 g Mesitylcarbonsäurechlorid (1.64 mMol) in 30 ml Ether werden bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 0.90 g NaCo(CO)<sub>4</sub> (4.64 mMol) in 50 ml Ether getropft. Man rührt 3 Tage und frittet dann die dunkelrot-braune Lösung von Ungelöstem ab. Anschliessend wird im Vakuum das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit Petrolether digeriert. Die Anschliessende Chromatographie der Petroletherlösung an Kieselgel S (0.063—0.2) liefert eine gelbbraune Zone, die neben II noch etwas Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> enthält. Deshalb wird das Chromatographieren so lange wiederholt, bis IR-spektroskopisch kein Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> mehr nachzuweisen ist (charakteristische Bande bei 1867 cm<sup>-1</sup>). Ausbeute 0.09 g (10.4% bez. auf NaCo(CO)<sub>4</sub>). Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Petroletherlösung von II erhalten. (Gef.: C, 40.63; H, 2.08. C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>9</sub> ber.: C, 40.75; H, 1.98%.)

#### *Darstellung von Trimethylphosphin-undecacarbonyltetracobalt (III)*

Eine Suspension von 0.62 g (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PCL<sub>3</sub> (3.70 mMol) in 50 ml Toluol wird langsam zu 2.15 g NaCo(CO)<sub>4</sub> (11.08 mMol) in 100 ml Ether zugetropft. Unter heftiger Reaktion und CO-Entwicklung färbt sich die Lösung grün-schwarz. Nach 16 Stdn. wird dem Reaktionsgemisch noch 1.0 g NaCo(CO)<sub>4</sub> zugefügt und anschliessend 10 Stdn. auf 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird von einem dunklen Rückstand abgefrittet und das Filtrat im

Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Den dunkelgrünen Rückstand nimmt man in Petrolether/Ether (1/1) auf und chromatographiert an Kieselgel S (0.063–0.2). Die erste braune Zone enthält  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ , die zweite dunkelgrüne III. Durch Einengen des Eluats werden dunkelgrün-schwarze Kristalle von III gewonnen. Ausbeute: 0.12 g (5.2%, bez. auf  $(\text{CH}_3)_2\text{PCl}_3$ ). (Gef.: C, 28.58; H, 1.68; Co, 37.22.  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Co}_4\text{O}_{11}\text{P}$  ber.: C, 27.13; H, 1.46; Co, 38.03%).

*Darstellung von Tris(dimethylphenylphosphin)-nonacarbonyl-tricobaltheisenhydrid (IV)*

Eine Lösung von 0.58 g  $\text{FeCl}_3$  (3.58 mMol) in 50 ml Ether wird zu 2.08 g  $\text{NaCo}(\text{CO})_4$  (10.72 mMol) in 60 ml Ether getropft. Unter starker CO-Entwicklung bildet sich eine rotviolette Lösung. Nach beendeter CO-Entwicklung wird 1 Tag zum Sieden erhitzt und anschliessend von einem violetten Rückstand abgetrennt, der verworfen wird. Man verflüchtigt das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum und wäscht den Rückstand mehrmals mit Petrolether, um  $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$  herauszulösen. Anschliessend wird erneut in Ether gelöst und ein dreifacher Überschuss an  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{P}$ , gelöst in Petrolether, zugegeben. Nach dreitägigem Rühren bei Raumtemperatur wird nochmals abgefrittet und die Lösung an Kieselgel S (0.063–0.2) chromatographiert. Eine 1. orangefarbene Zone enthält wenig  $\text{Co}_2(\text{CO})_6[\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$ . Aus der 2. dunkelgrünen Zone erhält man grün-schwarze Kristalle von IV. Ausbeute 0.14 g (2.8% bez. auf  $\text{FeCl}_3$ ). (Gef.: C, 43.49; H, 3.89.  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{Co}_3\text{FeO}_9\text{P}_3$  ber.: C, 44.03; H, 3.81%).

## Dank

Unser Dank gilt dem "Fonds der chemischen Industrie" für die finanzielle Unterstützung. Herrn D. Bläser danken wir für die Mithilfe bei den Strukturuntersuchungen.

## Literatur

- 1 G. Schmid, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 417.
- 2 D. Seyferth, J.E. Hallgren, R.J. Spohn, G.H. Williams, M.O. Nestle und P.L.K. Hung, *J. Organometal. Chem.*, **65** (1974) 99.
- 3 R. Dolby und B.H. Robinson, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2046.
- 4 C.G. Cooke und M.J. Mays, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1975) 455.
- 5 B.T. Huie, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1975) 684.
- 6 C.H. Wei, *Inorg. Chem.*, **8** (1969) 2384.
- 7 H.-N. Adams, G. Fachinetti und J. Strähle, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 411.
- 8 W. Kruppa und G. Schmid, *J. Organometal. Chem.*, **202** (1980) 379.