

Journal of Organometallic Chemistry, 112 (1976) 345–353
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON
 μ_3 -(TETRACARBONYLKOBALTOSILYLIDIN)-CYCLO-
 TRIS(TRICARBONYLKOBALT)(3 Co—Co), $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$; DER
 ERSTE "SILYLIDIN"-TRIKOBALTNONACARBONYL-CLUSTER

GÜNTER SCHMID *, VOLKER BÄTZEL und GÜNTER ETZRODT

*Sonderforschungsbereich 127, Kristallstruktur und Chemische Bindung, im Fachbereich
 Chemie der Universität Marburg/Lahn (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Januar 1976)

Summary

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$ has been synthesized from $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ and SiI_4 . The structure was solved by means of three-dimensional X-ray diffraction data: $a = 15.697$, $b = 8.883$, $c = 8.131$ Å; $\alpha = 110.84^\circ$, $\beta = 105.30^\circ$, $\gamma = 80.46^\circ$; space group $P\bar{1}$; $Z = 2$; $R = 0.037$. The silicon atom is a part of the tetrahedral cluster unit Co_3Si : one $\text{Co}(\text{CO})_4$ group is bound to the silicon atom as a 4th ligand. With this compound the first structurally secured silicon homologue of the wellknown methylidynecluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C—Y}$ is found.

Zusammenfassung

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si—Co}(\text{CO})_4$ wurde aus $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ und SiI_4 synthetisiert. Die Struktur konnte mittels dreidimensionaler Röntgenbeugungsdaten gelöst werden: $a = 15.697$, $b = 8.883$, $c = 8.131$ Å; $\alpha = 110.84^\circ$, $\beta = 105.30^\circ$, $\gamma = 80.46^\circ$; Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 2$; $R = 0.037$. Die Titelverbindung zeigt das Siliciumatom als Bestandteil der tetraedrischen Clustereinheit Co_3Si . Eine $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe ist als 4. Ligand an das Silicium gebunden. Damit ist das erste strukturell gesicherte Siliciumhomologe der bekannten Methylidin-Cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C—Y}$ gefunden.

Einleitung

Die Synthese des ersten Methylidin-trikobaltnonacarbonyl-Clusters $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C—CH}_3$ im Jahre 1958 [1] hatte eine weltweite Untersuchung dieses neuartigen Clustertyps zur Folge. Neben den chemischen Reaktionen, die am μ_3 -Kohlenstoff, dem Methylidin-C-Atom, durchgeführt werden, interessierte man

sich vorwiegend für Komplexe, die anstelle des C-Atoms andere Hauptgruppenelemente enthalten sollten. Schwefel und Selen fanden Verwendung in $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{S}$ [2] bzw. in $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Se}$ [3], das Kohlenstoff-homologe Germanium im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeC}_6\text{H}_5$ [4]. Schwarzhanz beschrieb 1972 das $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Al}$ [5], uns gelang die Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{B} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [6]. In diesen beiden Verbindungen wurden erstmals Elemente der 3. Hauptgruppe in die tetraedrische Clustereinheit eingebaut. Die strukturellen Beweise allerdings fehlen ebenso wie für die genannte Germaniumverbindung.

Von besonderem Interesse jedoch erschien die Synthese des Co_3Si -Tetraeders. Nach den vielseitigen Synthesemöglichkeiten für die Methylidin-trikobalt-Cluster erschien die Synthese von Silylidin-trikobalt-Clustern unproblematisch. Die Beschreibung des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ durch Kettle et al. [8] deutete die Bestätigung dieser Annahme an. Graham et al. jedoch gelang die Reproduktion dieser Verbindung nicht [4], so dass ihre Existenz unsicher erscheint. Alle in den folgenden Jahren unternommenen Anstrengungen zur Synthese von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Y}$ führten lediglich zu Methylidin-trikobalt-Clustern des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}-\text{O}-\text{SiR}_3$, in denen das Silicium über Sauerstoff an den μ_3 -Kohlenstoff gebunden ist [9–11]. Auch der zur Darstellung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{GeC}_6\text{H}_5$ beschrittene Syntheseweg schlug bei der analogen Reaktion mit Silicium fehl [4].

Wie unsere eigenen Untersuchungen im Bereich der Elemente der 3. Hauptgruppe zeigten, scheint die Bildung der Clustertypen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CO}-\text{L}$ ($\text{L} = \text{BX}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{AlX}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) bzw. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{M}$ ($\text{M} = \text{B}, \text{Al}$) eine Frage des Reaktionsmechanismus zu sein [5,6,12].

Die Verwendung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und den entsprechenden Elementhalogeniden führt stets zu Methylidin-trikobaltnonacarbonyl-Clustern, der Einsatz des Carbonyl-Kobaltat-Ions $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ dagegen gestattet den Einbau des Heteroatoms in die tetraedrische Clustereinheit.

Der Grund für die Bildung der C-haltigen Cluster ist der Angriff der Lewis-Säuren $\text{BX}_3, \text{AlX}_3$ und auch SiX_4 am Sauerstoffatom einer CO-Brücke des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, was im Falle der Verwendung von $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ nicht möglich ist. In Konsequenz dieser Erkenntnisse gelang uns nun die Synthese sowie der Strukturbeweis für den ersten Silylidin-trikobaltnonacarbonyl-Cluster $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$, dessen Darstellung und strukturelle Eigenschaften nachfolgend beschrieben werden.

Darstellung von μ_3 -(Tetracarbonylkobaltosilylidin)-cyclo-tris(tricarbonylkobalt)- (3 Co-Co), $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$

Die Synthese von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ gelingt durch Umsetzung von SiJ_4 mit überschüssigem $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in n-Hexan unter Sauerstoffausschluss bei 50°C unter UV-Bestrahlung. Die Reaktionszeit beträgt ca. 2 Wochen. Massenspektroskopisch nachweisbare Mengen an $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{J}$ zeigen an, dass die Reaktion über diese Stufe abläuft, durch die langen Reaktionszeiten und die Anwesenheit von überschüssigem $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ wird jedoch auch das letzte Jod substituiert, was die Bildung des Endproduktes $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ verständlich werden lässt. Bemerkenswert ist die Hydrolysebeständigkeit der rot-schwarzen Kristalle. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann zur Zerstörung nichtumgesetzten Siliciumjodids mit wässriger, sauerstofffreier Hydrogencarbonatlösung hydroly-

siert werden, ohne dass merkliche Zersetzung des Clusters zu beobachten ist. $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ ist in organischen Lösungsmitteln löslich und sublimiert im Hochvakuum ab ca. 50°C .

Spektroskopische Untersuchungen

Das IR-Spektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ wird praktisch ausschliesslich von den CO-Valenz- und Deformationsschwingungen geprägt. Im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen werden in n-Hexan-Lösung 6 Banden beobachtet: 2118schw, 2092st, 2057sst, 2033m, 2010sschw, 1993sschw cm^{-1} . Bei geringstem Kontakt mit Luftsauerstoff tritt in Lösung rasche Zersetzung ein, erkenntlich an zwei immer stärker werdenden neuen $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2065 und 1868 cm^{-1} .

Im Massenspektrum ist, ausgehend vom Molekülpeak, der Abbau sämtlicher CO-Gruppen zu beobachten (Tabelle 1 und Fig. 1). Tabelle 1 enthält die beobachteten Peaks, deren relative Intensität sowie die zugeordneten Ionen. Die Tabelle enthält die zugeordneten Peaks $>1\%$. Die Massen sind geradzahlig auf- oder abgerundet. Die berechneten Massen entsprechen in allen Fällen den beobachteten. Die registrierten Peaks $m/e < 100$ sind nicht aufgeführt. Neben der Abbaureihe $(\text{CO})_n\text{Co}_4\text{Si}^+$ mit $n = 13$ bis 0 werden mit deutlich kleineren Intensitäten die Bruchstücke $(\text{CO})_n\text{Co}_3\text{Si}^+$ mit $n = 5$ bis 0 beobachtet. Dieser Befund lässt sich zwanglos erklären, wenn man die Abspaltung der am Silicium gebundenen, dem Cluster nicht angehörenden $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe annimmt. Allerdings lässt sich bei den geringen Intensitäten zwischen Si und CO nicht unterscheiden,

TABELLE 1

FRAGMENTIERUNGSSCHEMA VON $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ (20°C , 70 eV)

<i>m/e</i>	Rel. Intensität (%)	Ion
628	9.0	$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4^+$
600	24.1	$(\text{CO})_{12}\text{Co}_4\text{Si}^+$
572	17.1	$(\text{CO})_{11}\text{Co}_4\text{Si}^+$
544	17.3	$(\text{CO})_{10}\text{Co}_4\text{Si}^+$
516	13.0	$(\text{CO})_9\text{Co}_4\text{Si}^+$
488	48.4	$(\text{CO})_8\text{Co}_4\text{Si}^+$
460	45.0	$(\text{CO})_7\text{Co}_4\text{Si}^+$
432	57.7	$(\text{CO})_6\text{Co}_4\text{Si}^+$
404	36.8	$(\text{CO})_5\text{Co}_4\text{Si}^+$
376	36.3	$(\text{CO})_4\text{Co}_4\text{Si}^+$
348	40.6	$(\text{CO})_3\text{Co}_4\text{Si}^+$
345	2.2	$(\text{CO})_5\text{Co}_3\text{Si}^+$ oder $(\text{CO})_6\text{Co}_3^+$
320	42.6	$(\text{CO})_2\text{Co}_4\text{Si}^+$
317	2.2	$(\text{CO})_4\text{Co}_3\text{Si}^+$ oder $(\text{CO})_5\text{Co}_3^+$
292	37.0	$(\text{CO})\text{Co}_4\text{Si}^+$
289	1.6	$(\text{CO})_3\text{Co}_3\text{Si}^+$ oder $(\text{CO})_4\text{Co}_3^+$
264	57.2	Co_4Si^+
261	3.6	$(\text{CO})_2\text{Co}_3\text{Si}^+$ oder $(\text{CO})_3\text{Co}_3^+$
236	23.2	Co_4^+
233	4.3	$(\text{CO})\text{Co}_3\text{Si}^+$ oder $(\text{CO})_2\text{Co}_3^+$
205	26.8	Co_3Si^+
177	16.3	Co_3^+
146	9.6	$(\text{CO})\text{Co}_2^+$ oder Co_2Si^+
118	11.0	Co_2^+
115	2.7	$(\text{CO})_2\text{Co}^+$ oder $(\text{CO})\text{CoSi}^+$

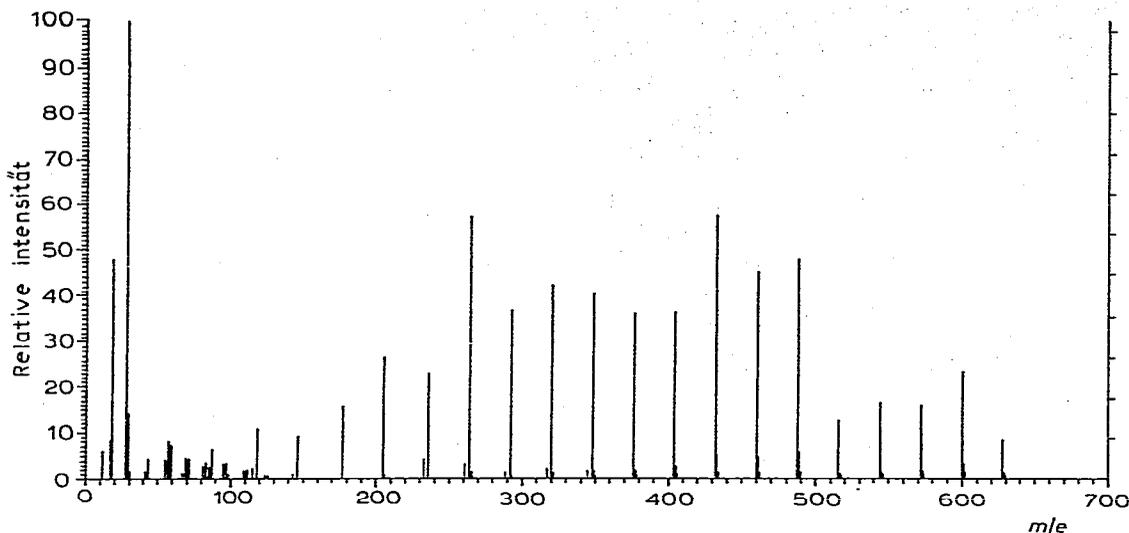


Fig. 1. Massenspektrum von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$.

da das Isotopenmuster des Siliciums nicht mehr erkenntlich ist. Insofern sind auch die Alternativbruchstücke $(\text{CO})_6\text{Co}_3^+$ bis $(\text{CO})_2\text{Co}_3^+$ in Betracht zu ziehen.

Zusätzlich wurde der Molekülpeak von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$ in einem hochauflösenden Massenspektrometer mit Hilfe einer Eichsubstanz genau gemessen. Die Masse des Molekülions $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4^+$ wurde zu 627.6436 Masseneinheiten ermittelt. Die theoretische Masse beträgt 627.6435 Masseneinheiten. Die Toleranz des Messverfahrens liegt bei 2/10 000 Masseneinheiten. Mit Hilfe eines geeigneten Rechenprogramms wurde die Masse 627.6436 für die einzig mögliche Elementkombination $(\text{CO})_{13}\text{Co}_4\text{Si}$ ermittelt, womit sich die analytisch ermittelte Summenformel bestätigen liess.

Strukturuntersuchung

Kristalle zur Strukturbestimmung wurden aus einer n-Hexan-Lösung bei 0°C kristallisiert. Die teilweise sehr grossen Kristalle erscheinen im auffallenden Licht dunkelrot-dunkelbraun. Zur Messung wurde ein Kristall der Grösse $0.35 \times 0.20 \times 0.45$ mm zum Schutz vor Sauerstoffeinwirkung in eine dünnwandige Kapillare aus Quarzglas unter Stickstoff eingeschmolzen.

Mehrere zunächst angefertigte Präzessionsaufnahmen zeigten, dass es sich um einen Einkristall und um eine triklin Elementarzelle handelte. Die genauen Gitterkonstanten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer (Philips PW 1100, Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator), der über ein automatisches Peak-such-Programm verfügt, bestimmt: $a = 15.697(3)$, $b = 8.883(2)$, $c = 8.131(1)$ Å; $\alpha = 110.84(2)^\circ$, $\beta = 105.30(1)^\circ$, $\gamma = 80.46(2)^\circ$, $V = 1018.8$ Å³, $Z = 2$, Raumgruppe: $P\bar{1}$, $D_x = 1.28$ g cm⁻³.

Die Interferenzintensitäten von 3595 kristallographisch unabhängigen Reflexen wurden nach der $\theta/2\theta$ -scan-Technik bis zu $2\theta = 50^\circ$ gemessen (Messdauer pro Reflex: 40 sec; Messbreite 1.2° ; Geschwindigkeit 0.03 sec⁻¹; Untergrund Peakanfang und Peakende 5 sec). Die Messung dreier Referenzreflexe jeweils

TABELLE 2

ATOMKOORDINATEN

Die Standardabweichungen in Klammern beziehen sich auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte

Atom	x	y	z
Co(1)	0.3064(3)	0.1458(5)	0.4914(6)
Co(2)	0.3590(3)	0.2416(5)	0.8417(6)
Co(3)	0.2860(3)	0.4509(5)	0.6800(6)
Co(4)	0.0825(3)	0.2147(5)	0.7070(6)
Si(1)	0.2197(6)	0.2521(10)	0.6872(11)
C(1)	0.2277(3)	0.1494(5)	0.2928(5)
C(2)	0.3060(3)	-0.0614(4)	0.4655(5)
C(3)	0.4101(3)	0.1544(4)	0.4384(5)
C(4)	0.3718(3)	0.0501(4)	0.8713(5)
C(5)	0.3402(3)	0.3604(5)	1.0577(5)
C(6)	0.4704(3)	0.2727(5)	0.8472(5)
C(7)	0.2623(3)	0.6098(4)	0.8745(5)
C(8)	0.2025(3)	0.5072(4)	0.5149(5)
C(9)	0.3870(3)	0.5112(4)	0.6593(5)
C(10)	0.1364(2)	0.0251(4)	0.7159(5)
C(11)	0.0977(3)	0.3920(5)	0.8957(5)
C(12)	0.0411(2)	0.2491(5)	0.4967(5)
C(13)	-0.0214(2)	0.1759(4)	0.7358(5)
O(1)	0.1772(3)	0.1496(5)	0.1646(4)
O(2)	0.3050(2)	-0.1937(3)	0.4489(4)
O(3)	0.4744(2)	0.1523(4)	0.3972(5)
O(4)	0.3806(3)	-0.0706(4)	0.8952(5)
O(5)	0.3283(2)	0.4342(4)	1.1981(4)
O(6)	0.5423(2)	0.2935(5)	0.8562(5)
O(7)	0.2460(2)	0.7116(3)	1.0043(4)
O(8)	0.1470(2)	0.5455(4)	0.4109(4)
O(9)	0.4489(2)	0.5557(4)	0.6551(5)
O(10)	0.1688(2)	-0.0969(3)	0.7230(5)
O(11)	0.1074(2)	0.5097(4)	1.0221(5)
O(12)	0.0134(2)	0.2748(5)	0.3640(4)
O(13)	-0.0858(2)	0.1465(4)	0.7552(5)

nach zwei Stunden zeigte keine signifikante Änderung während der Datensammlung an.

Die Ortsparameter der 4 Kobaltatome und des Siliciumatoms wurden mit dem Programm Multan [13] und mit einer dreidimensionalen Pattersonsynthese ermittelt. Zwei Verfeinerungszyklen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit diesen 5 Atomen führten zu einem R -Wert von $R = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o| = 0.264$. Durch eine anschließende Differenz-Fouriersynthese konnten alle Carbonylgruppen eindeutig lokalisiert werden. Das so gewonnene Strukturmodell liess sich unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für Co und Si und isotroper für C und O in mehreren Zyklen mit einer Blockdiagonalmatrix [14] bis zu $R = 0.062$ verfeinern. 4 weitere Zyklen mit anisotropen Temperaturparametern für alle Atome ergaben einen endgültigen Zuverlässigkeitsindex von $R = 0.037$ für die 2976 beobachteten Reflexe ($F_{\min} = 4.7$). Zur Berechnung der Werte F_c wurden die Atomformfaktoren der neutralen Atome nach Cromer und Mann verwendet [15].

In den Tabellen 2–4 sind die Atomkoordinaten, die anisotropen Temperatur-

TABELLE 3

ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER: $\exp [-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^{*}b^{*} + 2B_{13}hia^{*}c^{*} + 2B_{23}kib^{*}c^{*})]$

Die in Klammern stehenden Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle der Zahlenwerte.

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co(1)	2.84(2)	2.27(2)	2.46(2)	-2.15(2)	1.15(2)	0.34(2)
Co(2)	2.41(2)	2.58(2)	2.55(2)	-4.67(2)	0.33(2)	0.89(2)
Co(3)	2.76(2)	1.88(2)	2.83(2)	-3.82(2)	0.69(2)	0.72(1)
Co(4)	2.32(2)	2.58(2)	2.92(2)	-5.67(2)	0.94(2)	0.24(2)
Si(1)	2.51(4)	2.34(4)	2.53(4)	-3.70(3)	0.71(3)	0.56(3)
C(1)	4.9(2)	4.3(2)	2.6(2)	0.0(2)	1.0(1)	0.8(1)
C(2)	4.4(2)	2.6(1)	3.6(2)	-0.2(1)	1.4(1)	0.4(1)
C(3)	4.1(2)	3.3(2)	4.4(2)	-0.1(1)	2.2(2)	0.8(1)
C(4)	4.6(2)	3.2(2)	4.0(2)	-0.4(1)	0.1(2)	1.4(1)
C(5)	4.4(2)	4.3(2)	3.2(2)	-0.3(1)	1.0(1)	1.5(1)
C(6)	3.2(2)	4.8(2)	4.2(2)	-0.7(1)	0.2(1)	1.8(2)
C(7)	4.7(2)	2.6(1)	3.6(2)	0.0(1)	1.4(1)	0.6(1)
C(8)	4.7(2)	2.6(1)	4.3(2)	0.0(1)	1.3(2)	1.0(1)
C(9)	3.9(2)	3.1(2)	4.7(2)	-0.5(1)	1.4(2)	1.4(1)
C(10)	3.3(2)	3.2(2)	4.3(2)	-0.8(1)	1.1(1)	1.0(1)
C(11)	3.1(2)	3.8(2)	4.4(2)	-1.3(1)	2.2(2)	-0.9(1)
C(12)	2.7(1)	4.8(2)	4.7(2)	-0.9(1)	0.3(1)	1.5(1)
C(13)	3.3(2)	3.3(2)	4.9(2)	-1.1(1)	1.7(2)	-0.1(1)
O(1)	7.9(2)	7.9(2)	3.4(1)	-0.5(2)	-0.3(1)	1.5(1)
O(2)	7.8(2)	3.2(1)	6.4(2)	-0.7(1)	1.9(2)	1.0(1)
O(3)	5.3(1)	6.3(2)	8.3(2)	-0.3(1)	4.4(2)	1.8(2)
O(4)	9.1(2)	4.4(1)	7.6(2)	-0.8(2)	0.3(2)	3.5(2)
O(5)	7.8(2)	6.4(2)	3.6(1)	-0.5(2)	2.1(1)	0.6(1)
O(6)	3.2(1)	9.6(2)	8.4(2)	-1.6(1)	0.6(2)	4.2(2)
O(7)	7.9(2)	3.9(1)	4.6(1)	-0.6(1)	2.4(1)	0.9(1)
O(8)	6.1(2)	5.6(2)	5.4(2)	0.5(1)	-0.4(1)	2.8(1)
O(9)	5.0(1)	5.9(2)	9.2(2)	-1.5(1)	3.1(2)	2.8(2)
O(10)	5.4(1)	3.5(1)	8.4(2)	-0.2(1)	1.6(2)	2.2(1)
O(11)	7.2(2)	6.4(2)	7.3(2)	-2.5(2)	3.6(2)	-2.2(2)
O(12)	5.3(2)	10.0(2)	5.7(2)	-1.6(2)	-0.3(1)	4.4(2)
O(13)	5.1(2)	5.4(2)	8.4(2)	-1.6(1)	3.8(2)	0.1(1)

parameter, die Atomabstände und Winkel wiedergegeben; die Fig. 2 zeigt die Molekülstruktur von $(CO)_9Co_3Si-Co(CO)_4$.

Diskussion

Die Röntgenstrukturanalyse von $(CO)_9Co_3Si-Co(CO)_4$ beweist die vermutete Struktur, deren wesentlicher Bestandteil die Co_3Si -Clustereinheit darstellt. Durch eine isolierte $Co(CO)_4$ -Gruppe wird die Koordinationszahl 4 des verzerrt tetraedrisch umgebenen Siliciums erreicht. Damit ist zum erstenmal der Strukturbeleg für einen "Silylidin-trikobaltnonacarbonyl-Cluster" gelungen, gleichzeitig die erste Si-Verbindung, in der das Silicium an 4 Übergangsmetalle gebunden ist. Mit Sicherheit ist bei der Entstehung des Clusters, wie schon angedeutet, die primäre Bildung von $(CO)_9Co_3Si-J$ anzunehmen, das wir präparativ noch nicht isolieren, jedoch eindeutig massenspektroskopisch nachweisen konnten.

Bei Betrachtung der Tetraedereinheit Co_3Si fallen die gegenüber Co_3C längeren $Co-Co$ -Abstände auf: ≈ 2.5 Å in $(CO)_9Co_3C-Y$, 2.60 Å in $(CO)_9Co_3Si-Co(CO)_4$. Diese Abstände entsprechen somit weitgehend denen im $(CO)_9Co_3S$ [2] bzw.

TABELLE 4

ZUSAMMENSTELLUNG DER WICHTIGSTEN ATOMABSTÄNDE (Å)^a UND WINKEL (°)

<i>Abstände (Å)</i>			
Co(1)—Co(2)	2.604	Co(1)—Si(1)	2.217
Co(1)—Co(3)	2.611	Co(2)—Si(1)	2.222
Co(2)—Co(3)	2.596	Co(3)—Si(1)	2.216
	2.604		2.218
Co(1)—(3)/C(1)—(9)	1.774	Co(4)—Si(1)	2.288
C(1)—(9)/O(1)—(9)	1.148		
Co(4)—C(10)	1.771	C(10)—(13)/O(10)—(13)	1.149
Co(4)—C(11)	1.763		
Co(4)—C(12)	1.777		
Co(4)—C(13)	1.811		
<i>Winkel (°)</i>			
Co—Co—Co	60	Si(1)—Co(4)—C(10)	81.7
Co(1)—Si(1)—Co(2)	71.9	Si(1)—Co(4)—C(11)	34.1
Co(1)—Si(1)—Co(3)	72.2	Si(1)—Co(4)—C(12)	87.0
Co(2)—Si(1)—Co(3)	71.6	Si(1)—Co(4)—C(13)	175.2
	71.9		
Co(1)—Si(1)—Co(4)	136.9	C(11)—Co(4)—C(12)	114.4
Co(2)—Si(1)—Co(4)	138.1	C(11)—Co(4)—C(10)	122.0
Co(3)—Si(1)—Co(4)	137.0	C(12)—Co(4)—C(10)	120.6
	137.3	C(10)—Co(4)—C(13)	94.4
		C(11)—Co(4)—C(13)	95.5
		C(12)—Co(4)—C(13)	97.6

^a Die Standardabweichungen liegen für Co—Co und Co—Si bei 0.001 Å, sonst bei 0.004 bis 0.006 Å.

(CO)₉Co₃Se [3] mit durchschnittlich 2.64 bzw. 2.62 Å und sind auf die gegenüber Kohlenstoff grösseren Elemente Silicium bzw. Schwefel und Selen zurückzuführen, die das Tetraeder aufweiten. Auffallend sind die unterschiedlichen Co—Si-Abstände. Während die im Cluster gebundenen Co-Atome einen durchschnittlichen Abstand von 2.218 Å zum Silicium aufweisen, zeigt das extern gebundene 4. Kobalt mit 2.288 Å einen signifikant grösseren Abstand. Dies mag für die ausstehenden chemischen Untersuchungen von Wichtigkeit sein, da die Reaktivität dieser Bindung grösser sein sollte als die der 3 übrigen Co—Si-Bindungen. Das Co(4)-Atom ist leicht verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert (vgl. Tab. 4). Die axiale CO-Gruppe ist mit einem Co—C-Abstand von 1.811 Å erwartungsgemäss geringfügig weiter entfernt als die äquatorial gelegenen CO-Gruppen mit einem durchschnittlichen Co—C-Abstand von 1.770 Å.

Der Co(CO)₄-Ligand ist praktisch nicht gegen die dreizählige Achse des (CO)₉Co₃Si-Clusters geneigt und ist so ausgerichtet, dass seine drei äquatorialen Carbonylgruppen in gestaffelter Form zu den äquatorialen CO-Gruppen des Kobaltdreiecks zu liegen kommen. Die Winkel am Siliciumatom (vgl. Tab. 4) zeigen eine starke Verzerrung der tetraedrischen Umgebung. Zu den Cluster-Co-Atomen sind sie im Mittel auf 71.9° verkleinert (Co(1)—Si(1)—Co(2), Co(1)—Si(1)—Co(3), Co(2)—Si(1)—Co(3)). Entsprechend vergrössern sich die übrigen

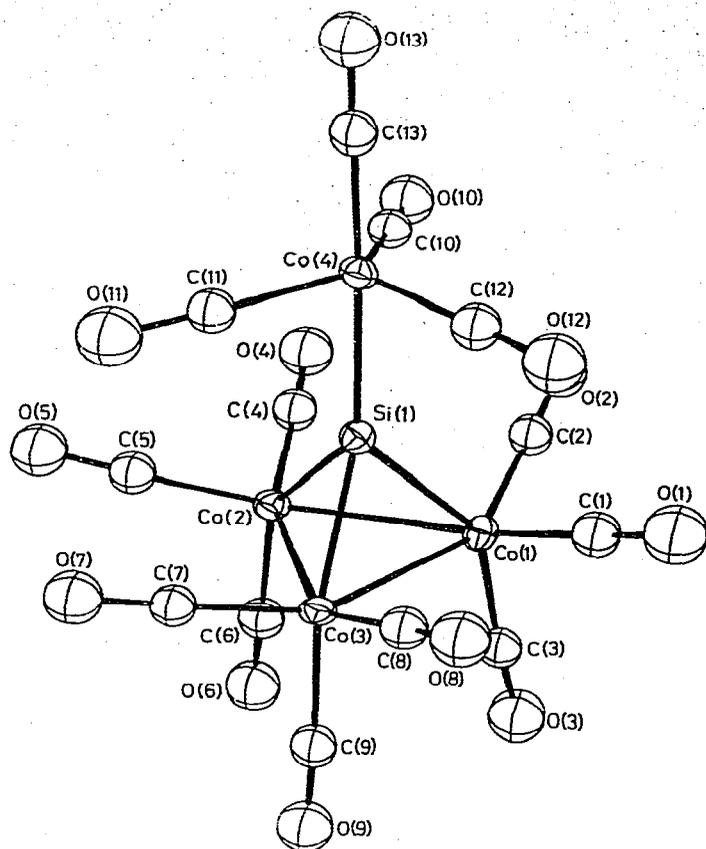


Fig. 2. Molekülstruktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{Si}-\text{Co}(\text{CO})_4$.

im Mittel auf 137.3° ($\text{Co}(1)-\text{Si}(1)-\text{Co}(4)$, $\text{Co}(2)-\text{Si}(1)-\text{Co}(4)$, $\text{Co}(3)-\text{Si}(1)-\text{Co}(4)$).

Bei Betrachtung der Gesamtsymmetrie des Moleküls erkennt man 3 Pseudospiegelebenen, die jeweils die lineare Anordnung $\text{Si}(1)-\text{Co}(4)-\text{C}(13)-\text{O}(13)$ schneiden. Ebene 1 durch die Atome: $\text{O}(3)$, $\text{C}(3)$, $\text{Co}(1)$, $\text{Si}(1)$, $\text{Co}(4)$, $\text{C}(13)$, $\text{O}(13)$, $\text{C}(11)$, $\text{O}(11)$. Ebene 2: $\text{O}(6)$, $\text{C}(6)$, $\text{Co}(2)$, $\text{Si}(1)$, $\text{Co}(4)$, $\text{C}(13)$, $\text{O}(13)$, $\text{C}(12)$, $\text{O}(12)$. Ebene 3: $\text{O}(9)$, $\text{C}(9)$, $\text{Co}(3)$, $\text{Si}(1)$, $\text{Co}(4)$, $\text{C}(13)$, $\text{O}(13)$, $\text{C}(10)$, $\text{O}(10)$. Die Dreiecksfläche $\text{Co}(1)-\text{Co}(2)-\text{Co}(3)$ liegt nahezu parallel zu der Äquatorialebene der trigonalen Bipyramide um $\text{Co}(4)$. Innerhalb der Fehlergrenzen besitzt das Molekül C_{3v} -Symmetrie.

Beschreibung der Versuche

7.95 g $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ (40.98 mMol) und 3.32 g (6.19 mMol) SiJ_4 werden in einem 500 ml Stickstoffkolben vorgelegt und mit ca. 250 ml trockenem, stickstoffgesättigtem n-Hexan versetzt. Man verschliesst das Reaktionsgefäß über einen Rückflusskühler mit einem Quecksilberrückschlagventil und erhitzt unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung durch die Kolbenwand auf 50°C . Unter mechanischem Rühren lässt man 2 Wochen reagieren. Während dieser Zeit ist stetige Gas-

entwicklung zu beobachten. Das anfangs farblose Reaktionsgemisch nimmt eine tief dunkelrote Farbe an. Nach der angegebenen Zeit wird die erhaltene Lösung von Unlöslichem abgetrennt und das Filtrat auf -20°C abgekühlt. Der sich dadurch ausscheidende Niederschlag wird erneut abgetrennt. Die Lösung versetzt man mit etwa der gleichen Menge einer konzentrierten, wässrigen, sauerstofffreien Natriumhydrogencarbonatlösung und schüttelt kräftig, um restliches SiJ_4 zu zerstören. Man trennt anschliessend die organische Phase ab und engt diese im Vakuum zur Trockne ein. Der Rückstand wird im Hochvakuum bei 50°C sublimiert. Sollte hierbei noch farbloses SiJ_4 beobachtet werden, muss der Hydrolysevorgang wiederholt werden. Die Ausbeuten an sublimiertem Endprodukt betragen nur etwa 5% d. Th., bezogen auf eingesetztes SiJ_4 . Optimierungsversuche wurden jedoch nicht unternommen. (Gef.: C, 24.59; Co, 37.70; Si, 4.47. $\text{C}_{13}\text{Co}_4\text{O}_{13}\text{Si}$ ber.: C, 24.87; Co, 37.54; Si, 4.47%) Mol.-Gew. (massenspektrometrisch): gef. 628; ber.: 628.

Dank

Dem "Fonds der Chemischen Industrie" danken wir für die finanzielle Unterstützung. Dem Fachbereich Geowissenschaften sei für die Benutzung des Diffraktometers sowie der Rechenanlage gedankt.

Literatur

- 1 R. Markby, J. Wender, R.A. Friedel, F.A. Cotton und H.W. Sternberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80** (1958) 6529.
- 2 L. Markó, G. Bor, E. Klumpp, B. Markó und G. Almasy, *Chem. Ber.*, **96** (1963) 955; CH. Wei und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, **6** (1967) 1229.
- 3 C.E. Strouse und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93** (1971) 6032.
- 4 R. Ball, M.J. Bennet, E.H. Brooks, W.A.G. Graham, J. Hoyano und S.M. Illingworth, *Chem. Commun.*, (1970) 592.
- 5 K.E. Schwarzchans und H. Steiger, *Angew. Chem.*, **84** (1972) 587.
- 6 G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt und R. Pfeil, *J. Organometal. Chem.*, **86** (1975) 257.
- 7 B.R. Penfold und B.H. Robinson, *Acc. Chem. Res.*, **6** (1973) 73.
- 8 S.A. Kettle und J.A. Khan, *Proc. Chem. Soc.*, (1962) 82.
- 9 S.A. Fieldhouse, A.J. Cleland, B.H. Freeland, C.D. Mann und R.J. O'Brien, *J. Chem. Soc. (A)*, (1971) 2536.
- 10 W.M. Ingle, G. Preti und A.G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1973) 497.
- 11 B.K. Nicholson, B.H. Robinson und J. Simpson, *J. Organometal. Chem.*, **66** (1974) C3.
- 12 G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organometal. Chem.*, **81** (1974) 321.
- 13 G. Germain, P. Main und M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A*, **27** (1971) 368.
- 14 F.R. Ahmed, R.S. Hall, M.E. Pippy und C.P. Huber, *Bloctdiag, World list of Crystallographic Programs, Second Edition, 1966, App. 52.*
- 15 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr., A*, **24** (1968) 321.