

Journal of Organometallic Chemistry, 102 (1975) 109–117
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DIE KRISTALL- UND MOLEKULARSTRUKTUR VON $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{-N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

VOLKER BÄTZEL*, ULRICH MÜLLER und RUDOLF ALLMANN

Sonderforschungsbereich 127 — Kristallstruktur und Chemische Bindung in den Fachbereichen Chemie und Geowissenschaften der Universität Marburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 5. Juni 1975)

Summary

The title compound crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with 4 molecules per unit cell with the lattice parameters: $a = 1357$, $b = 1352$, $c = 1333$ pm, $\alpha = 90.50^\circ$, $\beta = 94.44^\circ$ and $\gamma = 85.83^\circ$. Using X-ray diffraction data collected on a four circle diffractometer, the structure was solved by means of three-dimensional Patterson- and Fourier-syntheses. The refinement by the method of least-squares with a block-diagonal matrix led to a reliability index of $R = 5.9\%$ for the 2724 observed reflections. The structure is built up from molecules having the characteristic structure of methylidynetricobaltnonacarbonyl cluster compounds with a triangular cluster unit of cobalt atoms (mean distance Co—Co: 247 pm) each coordinated by three terminal carbonyl groups (mean distance Co—CO: 175; C—O: 116 pm). The three cobalt atoms are bound with an apical CO-group (mean distance Co—CO: 189; C—O: 133 pm), which carries the $\text{BCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -ligand on the oxygen atom.

Zusammenfassung

Die Titelverbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 4 Molekülen pro Elementarzelle mit den Gitterkonstanten: $a = 1357$, $b = 1352$, $c = 1333$ pm, $\alpha = 90.50^\circ$, $\beta = 94.44^\circ$, $\gamma = 85.83^\circ$. Mit Röntgenbeugungsdaten, die auf einem Vierkreisdiffraktometer gesammelt wurden, konnte die Struktur mittels dreidimensionaler Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst werden. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit einer Blockdiagonal-Matrix führte zu einem Zuverlässigkeitsindex von $R = 5.9\%$ für die 2724 beobachteten Reflexe. Die Struktur ist aus Molekülen aufgebaut, welche die charakteristische Struktur der Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Clusterverbindungen aufweisen, mit einem Clusterdreieck von Kobaltatomen (mittlerer Abstand: Co—Co: 247 pm), die jeweils von drei endständigen Carbonylgruppen koordiniert sind (mittlerer Abstand Co—CO: 175, C—O: 116 pm). Die drei Kobaltatome sind an eine apikale Carbonylgruppe gebunden

(mittlerer Abstand Co—CO: 189, C—O: 133 pm), welche den Liganden $\text{BCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ am Sauerstoffatom trägt.

Einleitung

Seit der Synthese der ersten Methylidyntrikobalt-nonacarbonyl-Clusterverbindungen [1] ist eine Vielzahl von Komplexen des Typs $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CR}$ bekannt geworden. Die erste kristallographische Strukturaufklärung dieser Substanzklasse wurde von Sutton und Dahl am Methyl-substituierten Komplex $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{CCH}_3$ durchgeführt [2]. Das gleiche Strukturprinzip wurde sowohl in Systemen $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{S}$ [3], Se [4]), in denen das in der trigonalen Pyramide Co_3C befindliche Kohlenstoffatom durch ein anderes Hauptgruppenelement ersetzt ist, als auch im $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [5] gefunden. Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit den Aminaddukten von Bor- und Aluminiumhalogeniden, $\text{X}_3\text{MN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, führen nach Schmid et al. [6,7] zu Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COMX}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{B}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ und $\text{M} = \text{Al}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), deren analog zum $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [5] formulierter Strukturvorschlag im folgenden anhand der Röntgenstrukturanalyse von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bestätigt wird.

Experimentelles und Kristalldaten

$(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ wurde nach dem von Schmid und Bätzel [6] beschriebenen Verfahren aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Cl}_3\text{BN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ dargestellt. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Pentanlösung erhalten, die 2 Wochen bei -10°C stehengelassen worden war. Die zum Teil dünnen Plättchen erscheinen im auffallenden Licht schwarz und im durchfallenden Licht rot. Für die Messung wurde ein Kristall der Grösse $0.125 \times 0.45 \times 0.4$ mm zum Schutz vor Feuchtigkeit in eine dünnwandige Kapillare aus Quarzglas eingeschmolzen.

Die Interpretation von mehreren zunächst angefertigten Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen führte zu einer triklinen Elementarzelle. Die genauere Berechnung der Gitterkonstanten erfolgte mit den Beugungswinkeln von 15 Reflexen, die am Vierkreisdiffraktometer mit Mo-K_α -Strahlung vermessen wurden. Die Zellaufstellung wurde so gewählt, dass alle Winkel nahe bei 90° liegen. Die Zellenabmessungen bei Raumtemperatur betragen: $a = 1357$, $b = 1352$, $c = 1333$ pm; $\alpha = 90.50^\circ$, $\beta = 94.44^\circ$, $\gamma = 85.83^\circ$; $V = 2433 \times 10^{-30}$ m³.

Die Röntgendiagramme zeigen, wie bei trikliner Symmetrie zu erwarten, keine systematischen Auslöschungen. Auffällig ist hingegen, dass alle Reflexe hkl mit $k + l = 2n + 1$ nur eine geringe Intensität aufweisen, was auf ein pseudozentriertes A -Gitter hindeutet. Welche der beiden möglichen Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ die zutreffende ist, konnte im weiteren Verlauf der Strukturbestimmung zugunsten der letzteren entschieden werden. Die pyknometrisch bestimmte Dichte der Substanz beträgt 1.84 g cm⁻³; daraus ergibt sich, dass vier Formeleinheiten $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in der Elementarzelle enthalten sind (berechnete Dichte: 1.76 g cm⁻³).

Die Interferenzintensitäten von 2819 kristallographisch unabhängigen Reflexen wurden mittels eines automatischen Vierkreisdiffraktometers der Firma Enraf Nonius (CAD 4) mit monochromatischer Mo-K_α -Strahlung

(Graphit-Monochromator) nach der ω -scan-Methode bis zu $2\theta = 44^\circ$ gemessen. 95 Reflexe, deren Intensität geringer als der statistische Messfehler war, wurden als unbeobachtet behandelt ($F_o = 0$) und später bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Nach jeweils 22 Reflexen wurde die Intensität zweier Standardreflexe gemessen, die jedoch keine signifikante Veränderung des Kristalls während der Messung anzeigten. Im Anschluss an die Lorentz- und Polarisationsfaktor-korrektur [8] wurde eine Absorptionskorrektur nach dem Gauss'schen Näherungsverfahren für die Integration gerechnet [9,10] mit $5 \times 4 \times 6$ Stützpunkten und dem Wert $\mu = 22.0 \text{ cm}^{-1}$ [11] für den linearen Absorptionskoeffizienten.

Strukturbestimmung

Die Ortskoordinaten der Kobaltatome wurden aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese abgeleitet [12]. Eine erste Verfeinerung dieser Koordinaten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme [13] führte zwar nur auf einen Zuverlässigkeitsindex $R = (\sum |F_o| - |F_c|) / \sum |F_o|$ von 49.5%, trotzdem konnten einer anschließenden Fourier-Synthese eindeutig die Lagen der Carbonylgruppen, sowie die ungefähren Positionen der Bor- und Stickstoffatome entnommen werden.

Dagegen zeigten sich für die Chloratome doppelt so viele Peaks wie erwartet, und mit keiner Kombination der Besetzung dieser Positionen konnte der Zuverlässigkeitsindex unter 32% gedrückt werden. Wie sich dann herausstellte, war dies eine Folge des falsch gewählten Ursprungs, verursacht durch die oben erwähnte Pseudo-A-Zentrierung. Eine Zelle der Raumgruppe $A\bar{1}$ hat nämlich doppelt so viele Symmetriezentren wie eine Zelle der Raumgruppe $P\bar{1}$; handelt es sich aber nur um eine Pseudo-A-Zentrierung, so sind die zusätzlichen Zentren nur Pseudosymmetriezentren. In der Patterson-Synthese war der Unterschied dieser Zentren nicht erkennbar, da die Kobaltatome mit ihren Carbonylliganden für sich betrachtet diese Zentrierung recht gut erfüllen.

Nach Verschiebung des Ursprungs um 0, 1/4, 1/4 ergaben Fourier- und Differenzen-Fourier-Synthesen ein eindeutiges Molekülmodell. Dieses wurde dann durch Minimalisieren von $\sum (|F_o| - |F_c|)^2$ solange verfeinert, bis alle Parameterverschiebungen kleiner als die zugehörigen Standardabweichungen waren (allen Reflexen wurde gleiches Gewicht beigemessen). Zur Berechnung der Werte F_c dienten die Atomformfaktoren der neutralen Atome [14]. Unter Berechnung anisotroper Temperaturfaktoren für die Kobalt- und Chloratome und isotroper für alle übrigen Atome konnte ein R -Wert von 5.9% für die 2724 beobachteten Reflexe erreicht werden. Auf die Bestimmung der Wasserstofflagen wurde verzichtet.

Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 1-4 zusammengefasst.

Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ist aus diskreten Molekülen aufgebaut, von denen sich zwei in der asymmetrischen Einheit befinden. Beide haben das gleiche Bauprinzip: drei Kobaltatome bilden ein innerhalb der Fehlergrenzen gleichseitiges Dreieck, über dem sich eine dreifach

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN ^a UND ISOTROPE TEMPERATURPARAMETER ^b

Molekül I										Molekül II									
Atom	x	y	z	B	$\sigma(xyz)$	C	B	Atom	x	y	z	$\sigma(xyz)$	C	B					
Co(1)	1125	7384	4306	4.1 ^d	2	2	4.1 ^d	Co(21)	1066	2360	- 869	2	2	4.5 ^d					
Co(2)	1557	6367	5834	4.0 ^d	2	2	4.0 ^d	Co(22)	1714	1357	608	2	2	3.9 ^d					
Co(3)	1186	8176	5985	3.9 ^d	2	2	3.9 ^d	Co(23)	1383	3165	784	2	2	3.8 ^d					
Cl(1)	3570	8799	3904	7.5 ^d	4	4	7.5 ^d	Cl(21)	4473	1905	1167	5	5	9.7 ^d					
Cl(2)	3934	6609	3811	6.5 ^d	4	4	6.5 ^d	Cl(22)	3963	4036	711	6	6	11.6 ^d					
C(1)	218	744	530	3.5(3)	12	12	3.5(3)	C(21)	225	244	- 002	12	12	3.9(3)					
C(2)	111	847	359	7.2(4)	17	17	7.2(4)	C(22)	086	344	- 157	18	18	8.7(5)					
C(3)	153	656	338	5.8(4)	15	15	5.8(4)	C(23)	148	160	- 179	17	17	7.6(4)					
C(4)	- 015	719	421	6.6(4)	16	16	6.6(4)	C(24)	- 020	210	- 088	16	16	7.1(4)					
C(5)	212	536	525	6.3(4)	16	16	6.3(4)	C(25)	227	038	- 001	16	16	6.9(4)					
C(6)	225	621	699	5.6(4)	15	15	5.6(4)	C(26)	241	114	174	14	14	5.4(4)					
C(7)	040	594	610	6.1(4)	16	16	6.1(4)	C(27)	056	090	094	14	14	6.1(4)					
C(8)	183	833	715	6.9(4)	16	16	6.9(4)	C(28)	207	332	194	13	13	5.1(3)					
C(9)	125	939	559	6.9(4)	16	16	6.9(4)	C(29)	142	437	040	17	17	7.5(4)					
C(10)	- 006	818	629	5.7(4)	15	15	5.7(4)	C(30)	016	315	117	15	15	5.7(4)					
C(11)	506	712	625	13.1(7)	25	25	13.1(7)	C(31)	482	187	- 136	23	23	13.1(7)					
C(12)	495	598	609	8.7(5)	19	19	8.7(5)	C(32)	510	100	- 103	25	25	15.9(9)					
C(13)	495	886	587	11.7(7)	23	23	11.7(7)	C(33)	484	369	- 143	25	25	11.9(7)					
C(14)	417	928	639	8.7(5)	19	19	8.7(5)	C(34)	367	378	- 199	29	29	13.3(8)					
C(15)	573	777	461	9.7(5)	20	20	9.7(5)	C(35)	592	290	- 014	21	21	10.6(6)					
C(16)	674	798	506	9.1(6)	19	19	9.1(6)	C(36)	672	298	- 087	23	23	11.8(7)					
O(1)	315	757	539	4.0(2)	8	8	4.0(2)	O(21)	313	254	- 035	8	8	4.1(2)					
O(2)	110	919	312	9.0(3)	12	12	9.0(3)	O(22)	092	419	- 199	13	13	10.6(4)					
O(3)	175	601	276	7.8(3)	12	12	7.8(3)	O(23)	187	109	- 239	13	13	11.0(4)					
O(4)	- 100	705	416	8.6(3)	12	12	8.6(3)	O(24)	- 101	189	- 087	13	13	10.1(4)					
O(5)	251	468	487	8.0(3)	12	12	8.0(3)	O(25)	271	- 024	- 042	13	13	10.0(4)					
O(6)	274	613	774	8.1(3)	12	12	8.1(3)	O(26)	285	096	252	13	13	7.1(3)					
O(7)	- 036	567	628	8.4(3)	12	12	8.4(3)	O(27)	- 015	061	118	11	11	7.9(3)					
O(8)	231	841	790	8.9(3)	12	12	8.9(3)	O(28)	253	343	270	10	10	6.9(3)					
O(9)	132	1019	533	8.6(3)	12	12	8.6(3)	O(29)	145	521	019	12	12	9.1(3)					
O(10)	- 088	814	649	7.4(3)	12	12	7.4(3)	O(30)	- 064	311	140	11	11	7.5(3)					
N(1)	490	776	535	5.2(3)	11	11	5.2(3)	N(21)	485	276	- 069	11	11	5.7(3)					
B(1)	385	769	467	5.2(3)	16	16	5.2(3)	B(21)	404	280	015	16	16	5.8(4)					

^a Koordinaten für Co und Cl: ($\times 10^4$), sonst: ($\times 10^3$), ^b Isotroper Temperaturfaktor: $\exp(-\text{h}^2 \sin^2 \theta / \lambda^2)$, Zahlenwerte als 10^{20} -fache in m^2 , Standardabweichungen in Klammern, ^c $\sigma(xyz)$ ist die über die drei Koordinaten gemittelte absolute Standardabweichung ($\times 10^{-1}$ pm), ^d Berechnet aus den anisotropen Temperaturparametern [15].

TABELLE 2

ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER

Anisotroper Temperaturfaktor: $\exp [-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^{*}b^{*} + 2B_{13}hla^{*}c^{*} + 2B_{23}klb^{*}c^{*})]$. Zahlenwerte B_{ij} als 10^{20} -fache in m^2 . Die in Klammern stehenden Standardabweichungen beziehen sich auf die jeweils letzte Stelle der Zahlenwerte

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Co(1)	3.74(9)	5.18(13)	3.49(9)	-0.67(9)	-0.34(7)	-0.25(8)
Co(2)	3.73(9)	3.71(12)	4.60(9)	-0.55(9)	0.38(8)	0.07(8)
Co(3)	4.25(9)	3.74(12)	3.78(9)	-0.12(9)	0.35(8)	-0.08(8)
Co(21)	4.88(9)	5.15(13)	3.45(9)	-0.51(9)	-0.75(8)	0.07(8)
Co(22)	3.92(9)	3.71(12)	4.12(9)	-0.66(9)	-0.28(8)	0.16(8)
Co(23)	4.18(9)	3.63(12)	3.58(9)	-0.15(9)	0.07(8)	0.19(8)
Cl(1)	6.9 (3)	7.0 (3)	8.6 (3)	-1.6 (2)	-1.3 (2)	3.9 (2)
Cl(2)	5.6 (2)	7.6 (3)	6.4 (2)	-1.5 (2)	1.2 (2)	-2.3 (2)
Cl(21)	6.0 (3)	16.8 (5)	6.4 (3)	-2.3 (3)	-0.9 (2)	3.5 (3)
Cl(22)	8.5 (3)	9.8 (4)	16.7 (5)	-4.9 (3)	6.3 (3)	-8.2 (4)

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE

Abstände in pm. Die Standardabweichungen liegen bei 0.3 pm für Co—Co, bei 3 bis 4 pm für N—C und C—C, sonst bei 1 bis 2 pm.

Co(1)—Co(2)	247.6	Co(21)—Co(22)	246.9
Co(1)—Co(3)	247.1	Co(21)—Co(23)	247.1
Co(2)—Co(3)	247.0	Co(22)—Co(23)	246.5
Co(1)—C(1)	188	Co(21)—C(21)	190
Co(2)—C(1)	190	Co(22)—C(21)	191
Co(3)—C(1)	190	Co(23)—C(21)	187
Co(1)—C(2)	175	Co(21)—C(22)	173
Co(1)—C(3)	174	Co(21)—C(23)	170
Co(1)—C(4)	177	Co(21)—C(24)	178
Co(2)—C(5)	172	Co(22)—C(25)	171
Co(2)—C(6)	175	Co(22)—C(26)	174
Co(2)—C(7)	178	Co(22)—C(27)	181
Co(3)—C(8)	174	Co(23)—C(28)	176
Co(3)—C(9)	174	Co(23)—C(29)	172
Co(3)—C(10)	177	Co(23)—C(30)	178
C(2)—O(2)	116	C(22)—O(22)	118
C(3)—O(3)	116	C(23)—O(23)	119
C(4)—O(4)	117	C(24)—O(24)	115
C(5)—O(5)	116	C(25)—O(25)	115
C(6)—O(6)	116	C(26)—O(26)	116
C(7)—O(7)	115	C(27)—O(27)	114
C(8)—O(8)	116	C(28)—O(28)	116
C(9)—O(9)	116	C(29)—O(29)	118
C(10)—O(10)	117	C(30)—O(30)	116
C(1)—O(1)	133	C(21)—O(21)	133
O(1)—B(1)	142	O(21)—B(21)	142
B(1)—N(1)	163	B(21)—N(21)	164
B(1)—Cl(1)	183	B(21)—Cl(21)	186
B(1)—Cl(2)	185	B(21)—Cl(22)	182
N(1)—C(11)	148	N(21)—C(31)	149
N(1)—C(13)	164	N(21)—C(33)	160
N(1)—C(15)	156	N(21)—C(35)	159
C(11)—C(12)	157	C(31)—C(32)	128
C(13)—C(14)	140	C(33)—C(34)	146
C(15)—C(16)	149	C(35)—C(36)	153

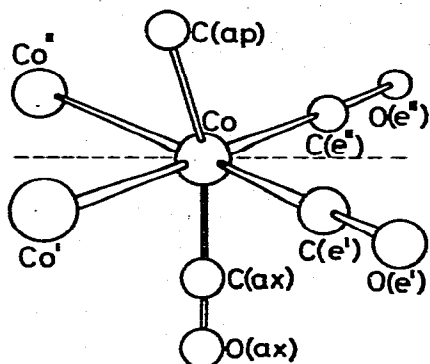
TABELLE 4
 BINDUNGSWINKEL (°)

 Gemittelte Winkel um Co^a

C(e'')—Co—C(e')	95.9
C(e)—Co—C(ax)	101.6
C(e)—Co—C(ap)	103.5
Co'(Co'')—Co—C(ax)	99.5
Co''(Co')—Co—C(e'')(e')	98.8
Co'—Co—Co''	60.0
C(ax)—Co—C(ap)	142.0
C(ap)—Co—Co'(Co'')	49.3
Co'(Co'')—Co—C(e'')(e')	151.5
Co—C—O	177.3
Co—C(ap)—Co	81.5

Co(1)—C(1)—O(1)	140.1
Co(2)—C(1)—O(1)	126.1
Co(3)—C(1)—O(1)	126.3
C(1)—O(1)—B(1)	132.7
O(1)—B(1)—N(1)	104.0
Cl(1)—B(1)—Cl(2)	107.7
Cl(1)—B(1)—N(1)	110.5
Cl(2)—B(1)—N(1)	110.2
O(1)—B(1)—Cl(1)	112.8
O(1)—B(1)—Cl(2)	111.7
C(13)—N(1)—C(11)	100.4
C(13)—N(1)—C(15)	101.0
C(11)—N(1)—C(15)	118.8

B—N—C(Äthyl)	Mittelwert: 111.3
N—C—C(Äthyl)	Mittelwert: 117.7



Co(21)—C(21)—O(21)	124.4
Co(22)—C(21)—O(21)	131.7
Co(23)—C(21)—O(21)	136.6
C(21)—O(21)—B(21)	132.0
O(21)—B(21)—N(21)	106.6
Cl(21)—B(21)—Cl(22)	107.8
Cl(21)—B(21)—N(21)	108.8
Cl(22)—B(21)—N(21)	108.9
O(21)—B(21)—Cl(21)	111.2
O(21)—B(21)—Cl(22)	113.4
C(33)—N(21)—C(31)	105.4
C(33)—N(21)—C(35)	104.9
C(31)—N(21)—C(35)	113.6

^a e = äquatorial, ax = axial, ap = apikal.

verbrückende apikale Carbonylgruppe befindet. Jedes Kobaltatom trägt drei terminale Carbonylgruppen, so dass für das Kobalt eine stark verzerrte oktaedrische Umgebung resultiert (Fig. 1). Innerhalb der Fehlergrenzen ist das Clustergerüst Co₃C mit den endständigen CO-Gruppen bei beiden Molekülen gleich und erfüllt die Punktsymmetrie 3m. Die Bindungsabstände und -winkel dieser Baueinheit stimmen mit denen anderer Kobalt-Clusterverbindungen desselben Typs überein; eine detaillierte Diskussion wurde bereits von anderer Seite angestellt [2,3].

Der Sauerstoff der apikalen Carbonylgruppe trägt die —BCl₂N(C₂H₅)₃-Gruppe, die bei beiden Molekülen gleichartig aufgebaut ist. Dagegen unterscheiden sich die zwei Moleküle in der Konformation dieser Gruppe relativ zum Clustergerüst. Wie in Fig. 2 erkennbar ist, liegt die BCl₂-Gruppe im Molekül I ziemlich genau ekliptisch zu den CO-Gruppen am Atom Co(1), bei Molekül II ist sie in eine *gauche*-Konformation verdreht. Der Konformationswinkel um die Bindung C(1)—O(1) beträgt 3.8°, um C(21)—O(21) 47.6°. Während Molekül I näherungsweise die Punktsymmetrie *m* erfüllt (Pseudospiegelebene

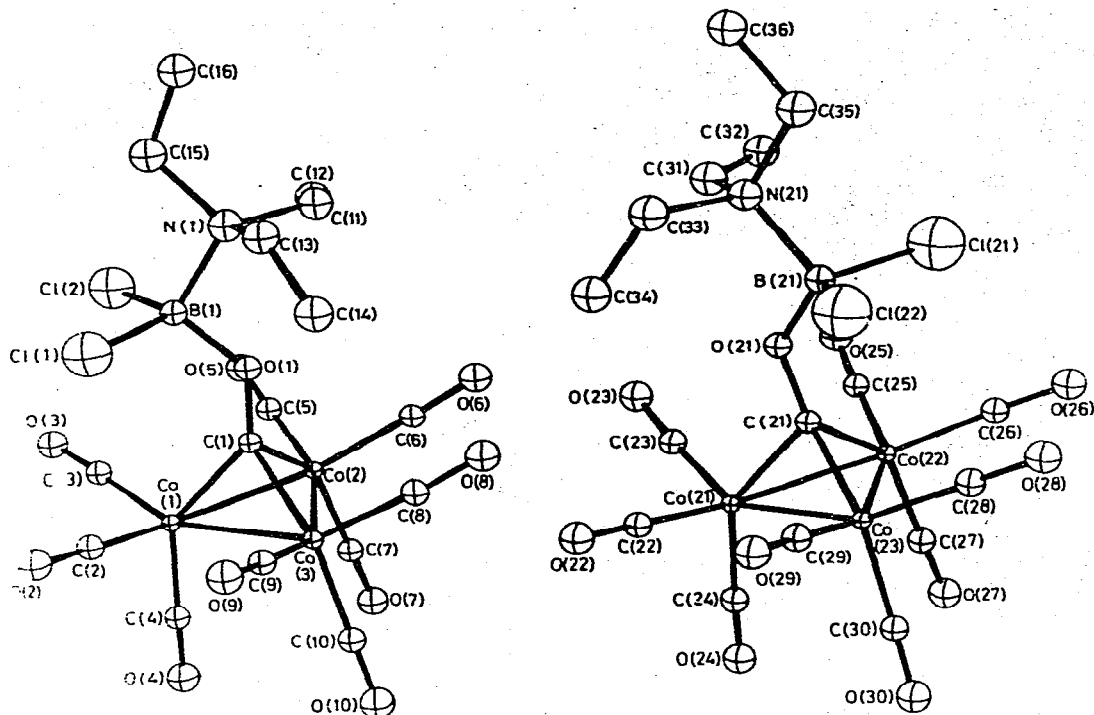


Fig. 1. Perspektivische Darstellung der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{-COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Die Numerierung der Atome bei Molekül II (rechts) entspricht der von Molekül I, erhöht um 20. Die Kugeln für die Atome geben nicht die thermische Schwingung wieder [18].

durch die Atome N(1), B(1), O(1), C(1), Co(1), C(4) und O(4)), ist das Molekül II asymmetrisch aufgebaut.

Ein weiterer Unterschied zwischen beiden Molekülen besteht darin, wie die apikale CO-Gruppe gegen die dreizählige Achse des $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ -Clusters geneigt ist; bei Molekül I ist sie um 7.5° in Richtung auf eine Fläche der Co_3C -Pyramide, bei Molekül II in Richtung auf eine Kante geneigt (vgl. hierzu die Bindungswinkel Co—C—O der apikalen Carbonylgruppe, Tab. 4). Trotzdem verläuft bei beiden Molekülen die Ebene durch die BCl_2 -Gruppe praktisch parallel zur Ebene der drei Kobaltatome (Abstand beider Ebenen im Molekül I: 362 pm und im Molekül II: 364 pm).

Die Unterschiede zwischen beiden Molekülen sind sicherlich eine Folge der Packungsbedingungen im Kristall. Die Packung ist so, dass die Clustereinheit $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{C}$ beider Moleküle in guter Näherung die A-Zentrierung erfüllen und fast als symmetrieäquivalent angesehen werden können (Fig. 2). Dagegen sind die Baueinheiten $-\text{OBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ im Kristall um etwa 160° gegeneinander verdreht. Das gleichzeitige Vorliegen zweier verschiedener Konformationen lässt erkennen, dass die Energiebarriere zwischen verschiedenen Molekülkonformationen bezüglich der apikalen CO-Bindung ziemlich niedrig sein muss und durch den Energiegewinn einer günstigeren Gesamtpackung kompensiert wird.

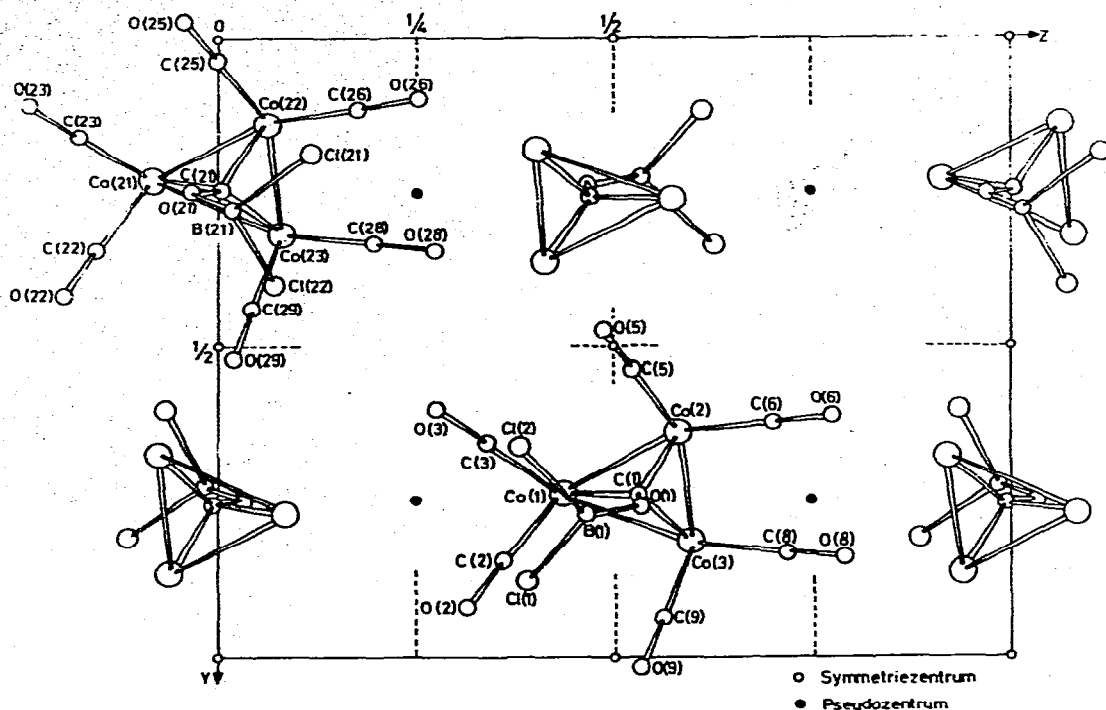


Fig. 2. Projektion der Molekülanordnung von $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBCl}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ in der Elementarzelle auf die y,z -Ebene. Zur besseren Übersicht sind zwei der unabhängigen Moleküle ohne die Amin- und axialen Carbonylgruppen dargestellt, alle anderen als $\text{Co}_3\text{COBCl}_2$ -Fragment.

Beim freien Molekül kann man eine dauernde Drehung um diese Bindung erwarten, und selbst im festen Zustand scheint noch einiger Bewegungsspielraum vorhanden zu sein, vor allem bei Molekül II. Dies kommt in den auffällig hohen Temperaturfaktoren der Chloratome und der Äthylgruppenatome zum Ausdruck.

Im ganzen ist die Molekularstruktur gleichartig wie bei der Verbindung $(\text{CO})_9\text{Co}_3\text{COBH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Auch die Bindungslängen und -winkel stimmen weitgehend überein. Nur die Bindung C—O der apikalen Carbonylgruppe und die Bindung B—O sind in der Chlorverbindung etwas länger; der Wert von 133 pm für den C—O-Abstand entspricht etwa der Bindungsordnung 1.5. Sowohl das Bor als auch der Stickstoff haben eine kaum verzerrte tetraedrische Umgebung, was die nahe bei 109.5° liegenden Bindungswinkel verdeutlichen. Die Abstände B—Cl und B—N entsprechen den auch sonst an vierfach koordinierten Bor beobachteten Werten [5,16,17].

Literatur

- 1 R. Markby, J. Wender, R.A. Friedel, F.A. Cotton und H.W. Sternberg, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 6529.
- 2 P.W. Sutton und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 261.
- 3 C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 6 (1967) 1229.
- 4 C.E. Strouse und L.F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 6032.

- 5 F. Klanberg, W.B. Askew und L.J. Guggenberger, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2265.
- 6 G. Schmid und V. Bätzel, *J. Organometal. Chem.*, 46 (1972) 149.
- 7 G. Schmid, V. Bätzel, G. Etzrodt und R. Pfeil, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 257.
- 8 U. Müller, CADLP, ein Algol-Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg, 1971.
- 9 W.R. Busing und H.A. Levy, *Acta Crystallogr.*, 10 (1957) 180.
- 10 A. Duisenberg, Algol-Programm zur Absorptionskorrektur, Labor. voor Kristalchemie der Rijksuniversiteit, Utrecht, 1966.
- 11 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 12 W. Fischer, Algol-Version des Programms zur Fourier-Synthese von Block und Holden, U.S. National Bureau of Standards.
- 13 F.R. Ahmed, R.S. Hall, M.E. Pippy und C.P. Huber, BLOCDIAG, World list of Crystallographic Programs, Second Edition, App. 52, 1966.
- 14 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr. A*, 24 (1968) 321.
- 15 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.
- 16 H. Hess, *Acta Crystallogr.*, B, 25 (1969) 2338, dort weitere Literaturangaben.
- 17 O. Glemser, B. Krebs, J. Wegener und E. Kindler, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 568.
- 18 C.K. Johnson, ORTEP, Fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations, Oak Ridge National Laboratory ORNL 3794.