

ÜBERGANGSMETALL–METHYLEN-KOMPLEXE

LIII*. SYNTHESE UND STRUKTUR EINES DREIFACH VERBRÜCKTEN COBALT-KOMPLEXES DER μ -ALKYLIDEN-REIHE

WOLFGANG A. HERRMANN*, JOHN M. HUGGINS **, CHRISTINE BAUER

*Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität, Niederrurser Hang,
D-6000 Frankfurt am Main 50 (Deutschland)*

MANFRED L. ZIEGLER und HEIKE PFISTERER

*Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270,
D-6900 Heidelberg 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. September 1983)

Summary

The μ -ethylidene complex $(\mu\text{-CHCH}_3)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ (Me = CH₃) accessible along the diazoalkane route from $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ and diazoethane exhibits both in solution (IR spectroscopy) and in the crystalline state (X-Ray diffraction) a nearly C_v-symmetrical structure with a triply bridged metal–metal bond. This compound thus differs from the parent μ -methylene complex of analogous composition, which latter compound exists as a mixture of the isomers **A** and **B** with terminal and edge-bridging carbonyl ligands, respectively (IR spectra, X-Ray diffraction). A structural comparison with closely related alkylidene- and carbonyl-bridged derivatives reveals a striking lack of correlation between metal–metal bond lengths and formal bond orders as they result from the EAN rule.

Zusammenfassung

Der nach dem Diazo-Verfahren aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ und Diazoethan zugängliche zweikernige μ -Ethyliden–Cobalt-Komplex $(\mu\text{-CHCH}_3)[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ (Me = CH₃) weist sowohl in Lösung (Infrarotspektroskopie) als auch kristallin (Röntgenstrukturanalyse) die Struktur eines annähernd C_v-symmetrischen Moleküls mit dreifacher Ligandverbrückung der Metall–Metall-Bindung auf. Er unterscheidet sich damit vom Grundkörper dieser Verbindungsklasse, welcher

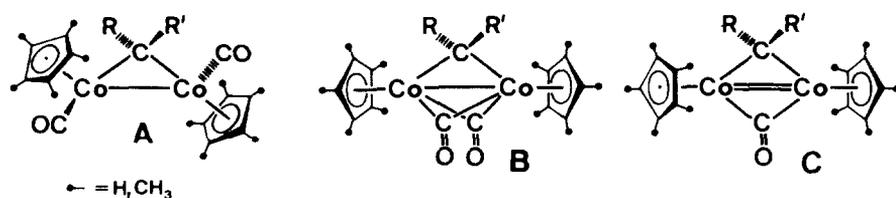
* LII. Mitteilung vgl. Lit. 1.

** Alexander von Humboldt-Stipendiat (1980/82). Neue Anschrift: University of South Carolina, Department of Chemistry, Columbia, S.C. 29205 (U.S.A.).

anstelle der Ethylden- eine Methylen-Brücke besitzt und in Lösung sowie im kristallinen Zustand als Gemisch der Isomeren **A** und **B** mit endständigen bzw. verbrückenden Carbonyl-Liganden auftritt (Infrarotspektroskopie, Röntgenstrukturanalyse). Ein Strukturvergleich mit eng verwandten Alkylden- und Carbonyl-verbrückten Derivaten weist nach, dass die Metall-Metall-Bindungslängen mit formalen EAN-Bindungsordnungen nicht korrelieren.

Einleitung

Alkylden-Liganden bevorzugen in Zwei- und Mehrkernkomplexen den metallverbrückenden Koordinationstyp, indem sie häufig elektronisch und koordinationschemisch analogen Molekülgruppen (z.B. Kohlenmonoxid, Schwefeldioxid) terminale Positionen zuweisen [2]. Ausnahmen von dieser Regel sind selten [3,4]. In vorangehenden Veröffentlichungen dieser Reihe hatten wir den konstitutionsbestimmenden Einfluss der Alkylden-Substituenten R und R', der Stützliganden (π -Cyclopentadienyl, π -Pentamethylcyclopentadienyl, Carbonyl, Nitrosyl) sowie der Metallzentren erfasst und miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass elektronenschiebende sowie sterisch anspruchsvolle Carben-Brücken den dreifach verbrückten Strukturtypus **B** im Vergleich zu den einfach verbrückten Konstitutionsisomeren **A** (Schema 1) ebenso begünstigen wie elektronenschiebende Ringliganden (π -Pentamethylcyclopentadienyl vs. π -Cyclopentadienyl). Erwartungsgemäss neigen Cobalt-Derivate stärker zur Dreifachverbrückung (Typ **B**) als die Rhodium-Derivate gleicher Zusammensetzung. Ein eindrucksvolles Beispiel für Substituenteneffekte elektronischer Natur bietet in der Cobalt-Serie der Vergleich zwischen der μ -Ethylden-Verbindung **1** (R = H, R' = CH₃) und ihrem μ -1.1.1-Trifluorethylden(2)-Derivat: Ausgewiesen durch die Infrarotspektren, bildet letzteres sowohl in Lösung als auch im festen Zustand ausschliesslich das Isomer **A** mit



Verb.	1	2	3	4	5	6	7	7e ^{***})
R	H	H	H	H	C ₉ H ₄ O ₂ **)	H	CO statt CRR'	CO statt CRR'
R'	CH ₃	H	H	CO ₂ C ₂ H ₅	C ₉ H ₄ O ₂ **)	H	CO statt CRR'	CO statt CRR'
\leftarrow	CH ₃	CH ₃	H/CH ₃ *)	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃
Strukturtyp Kristall	B	A/B	A	A	A	C	C	C

*) η^5 -C₅H₄CH₃

***) 1,3-Dioxoindanylden(2)-Brücke

****) Anion von 7, Kation: [As(C₆H₅)₄]⁺

SCHEMA 1. Ausgewählte Beispiele strukturverwandter zweikerniger Cobalt-Komplexe mit Alkylden- und Carbonyl-Brückenliganden (vgl. Tab. 4).

terminalen Carbonyl-Liganden; die vorliegende Arbeit weist dagegen für das μ -Ethyli-
 liden-Derivat **1** (H statt F) den Strukturtyp **B** nach. Der Methylen-Grundkörper **2**
 nimmt eine Mittelstellung ein: Seine beiden Isomere **A** und **B** sind spektroskopisch
 belegt, die dreifach verbrückte Form zusätzlich durch Einkristall-Röntgen-
 strukturanalyse [5].

Da die Cobalt-Verbindung **1** die erste ihrer Serie war, bei der uns die Gewinnung
 von Einkristallen gelang, sollte durch eine Röntgenstrukturanalyse nicht nur die
 spektroskopisch abgeleitete Konstitution für den kristallinen Zustand bewiesen,
 sondern auch die strukturchemischen Konsequenzen der zusätzlichen Carbonyl-
 verbrückung im Vergleich zur homologen Verbindung **2** (Typ **A**) systematisch erfasst
 werden. Nach einer gängigen aber heftig umstrittenen Korrelation zwischen formalen
 Metall-Metall-Bindungsordnungen und Metall-Metall-Abständen [6] sollten
 die Verbindungen **1–5** erheblich längere Cobalt-Cobalt-Abstände aufweisen
 (Strukturtypen **A** und **B**; formale Bindungsordnung 1) als die Derivate **C**, die sich
 hiervon durch Decarbonylierung ableiten und der formalen Bindungsordnung 2
 entsprechen (Schema 1).

Kristall- und Molekülstruktur

Durch Umkristallisation des μ -Ethyli-
 liden-Komplexes **1** aus Diethylether/Methy-
 lenchlorid (10/1 Vol.-Proz; +25...–35°C) konnten für eine Röntgenbeugungs-
 analyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Die röntgenographischen Daten sind
 in Tab. 1 zusammengefasst, während in Tab. 2 und 3 die Strukturparameter sowie

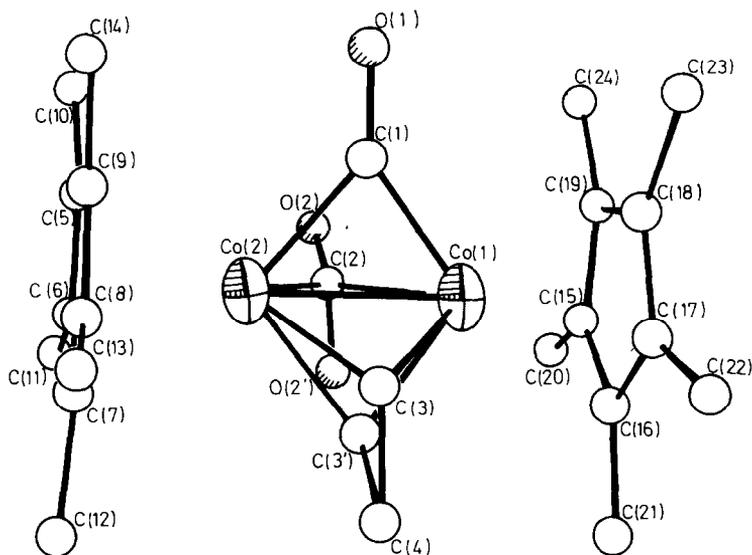


Fig. 1. Molekülstruktur des dreifach verbrückten μ -Ethyli-
 den-Cobalt-Komplexes **1** (ohne Wasserstoff-
 atome). Kohlenmonoxid-Brücken: C(1)–O(1) und C(2)–O(2) bzw. C(2)–O(2') mit statistischer Verteilung
 von O(2) und O(2'); Ethyliden-Brücke: C(3)–C(4) und C(3')–C(4) mit statistischer Verteilung von C(3)
 und C(3').

TABELLE 1

RONTGENOGRAPHISCHE DATEN DES μ -ETHYLIDEN-COBALT-KOMPLEXES I UND
AUSWERTUNG DER MESSERGEBNISSE

Molmasse: 458 a.m.u.	
Kristallgröße: $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm	Farbe: schwarz
Kristallsystem: triklin; $Z = 2$	Raumgruppe: $C_1^1-P\bar{1}$
Gitterkonstanten:	
<i>a</i> 892.2(2) pm	α 89.78(2)°
<i>b</i> 980.1(2) pm	β 85.08(2)°
<i>c</i> 1396.8(3) pm	γ 69.33(2)°
	V 1138×10^6 pm ³
Lin. Absorptionskoeffizient: μ 14.65 cm ⁻¹ ; t_{ideal} 0.137 cm	
d_{rontg} 1.34 Mg m ⁻³	
$F(000) = 484$	
Messmethode. Dreiwertmessung, Theta-Scan, P3-Diffraktometerprogramm mit Absorptionskorrektur (empirisch, ψ -scans von sechs Reflexen). Mo- K_α -Strahlung (λ 71.069 pm), Messbereich $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$; 2186 unabhängige, von Null verschiedene Reflexe; $R_{isotrop} = 0.10$, $R_{anisotrop} = 0.057$, $R_w = 0.054$.	

TABELLE 2

BINDUNGSPARAMETER DES μ -ETHYLIDEN-COBALT-KOMPLEXES I

Bindungslängen (pm)

Co(1)–Co(2)	232.7(2)	Co(2)–C(1)	191.0(8)
Co(1)–C(1)	189(1)	Co(2)–C(2)	204(2)
Co(1)–C(2)	204(2)	Co(2)–C(3)	203(2)
Co(1)–C(3)	203(2)	C(3')–C(4)	146(3)
C(3)–C(4)	134(2)	Co(2)–C(3')	193(2)
Co(1)–C(3')	192(2)	C(2)–O(2')	111(2)
C(1)–O(1)	119.7(13)	C(3')–O(2')	168(3)
C(2)–O(2)	123.5(20)		
C(3)–C(3')	113.8(25)		
Co(1)–C(15)	210.4(9)	Co(2)–C(5)	212.6(10)
Co(1)–C(16)	209.2(10)	Co(2)–C(6)	211.8(9)
Co(1)–C(17)	211.4(10)	Co(2)–C(7)	209.0(7)
Co(1)–C(18)	211.7(7)	Co(2)–C(8)	211.1(9)
Co(1)–C(19)	212.0(8)	Co(2)–C(9)	211.7(9)
C(5)–C(6)	141.8(11)	C(15)–C(16)	141.4(13)
C(6)–C(7)	141.5(13)	C(16)–C(17)	144.7(11)
C(7)–C(8)	144.2(12)	C(17)–C(18)	140.1(13)
C(8)–C(9)	139.5(12)	C(18)–C(19)	143.4(12)
C(9)–C(5)	144.3(12)	C(19)–C(15)	141.8(11)
C(5)–C(10)	152.1(14)	C(15)–C(20)	155.2(13)
C(6)–C(11)	153.0(12)	C(16)–C(21)	150.0(11)
C(7)–C(12)	151.1(11)	C(17)–C(22)	150.4(14)
C(8)–C(13)	150.9(14)	C(18)–C(23)	150.4(11)
C(9)–C(14)	151.1(11)	C(19)–C(24)	151.1(13)

Bindungswinkel (grad)

C(1)–Co(1)–Co(2)	52.6(3)	C(2)–Co(1)–C(3)	104.7(6)
C(1)–Co(2)–Co(1)	51.9(3)	C(2)–Co(2)–C(3)	104.6(7)
C(2)–Co(1)–Co(2)	55.2(4)	C(2)–Co(1)–C(3')	82.1(8)
C(2)–Co(2)–Co(1)	55.1(5)	C(2)–Co(2)–C(3')	81.8(8)
C(3)–Co(1)–Co(2)	55.0(5)	C(3)–C(4)–C(3')	46.9(10)
C(3)–Co(2)–Co(1)	55.0(5)	C(3)–Co(1)–C(3')	33.4(7)
C(3')–Co(1)–Co(2)	53.0(7)	C(3)–Co(2)–C(3')	33.3(8)

TABELLE 2 (Fortsetzung)

C(3')-Co(2)-Co(1)	52.6(6)	O(2)-C(2)-O(2')	149.7(15)
Co(1)-C(1)-O(1)	140.9(9)	Co(2)-C(3')-C(4)	126.6(15)
Co(2)-C(1)-O(1)	139.1(10)	Co(1)-C(1)-Co(2)	75.5(3)
Co(1)-C(2)-O(2)	135.0(11)	Co(1)-C(2)-Co(2)	69.7(5)
Co(2)-C(2)-O(2)	135.0(14)	Co(1)-C(3)-Co(2)	70.0(6)
Co(1)-C(2)-O(2')	66.2(10)	Co(1)-C(3')-Co(2)	74.4(7)
Co(2)-C(2)-O(2')	66.5(10)	C(1)-Co(1)-C(3)	82.8(6)
Co(1)-C(3)-C(4)	123.8(12)	C(1)-Co(2)-C(3)	82.3(5)
Co(2)-C(3)-C(4)	123.9(10)	C(1)-Co(1)-C(2)	76.6(5)
Co(1)-C(3')-C(4)	127.0(14)	C(1)-Co(2)-C(2)	76.2(5)
		C(1)-Co(1)-C(3')	101.1(8)
		C(1)-Co(2)-C(3')	100.0(7)
C(9)-C(5)-C(6)	108.3(8)	C(19)-C(15)-C(16)	109.3(7)
C(5)-C(6)-C(7)	107.3(7)	C(15)-C(16)-C(17)	106.8(7)
C(6)-C(7)-C(8)	108.5(7)	C(16)-C(17)-C(18)	108.3(8)
C(7)-C(8)-C(9)	107.9(8)	C(17)-C(18)-C(19)	108.5(7)
C(8)-C(9)-C(5)	108.0(7)	C(18)-C(19)-C(15)	107.1(8)
C(9)-C(5)-C(10)	126.8(7)	C(19)-C(15)-C(20)	125.8(7)
C(6)-C(5)-C(10)	124.9(8)	C(16)-C(15)-C(20)	124.8(7)
C(5)-C(9)-C(14)	124.4(8)	C(15)-C(19)-C(24)	126.0(8)
C(8)-C(9)-C(14)	127.3(8)	C(18)-C(19)-C(24)	126.8(7)
C(5)-C(6)-C(11)	126.6(9)	C(15)-C(16)-C(21)	125.5(8)
C(7)-C(6)-C(11)	125.9(8)	C(17)-C(16)-C(21)	127.3(9)
C(6)-C(7)-C(12)	125.5(8)	C(16)-C(17)-C(22)	127.5(8)
C(8)-C(7)-C(12)	125.7(9)	C(18)-C(17)-C(22)	124.2(7)
C(9)-C(8)-C(13)	126.1(8)	C(19)-C(18)-C(23)	124.0(8)
C(7)-C(8)-C(13)	125.9(8)	C(17)-C(18)-C(23)	127.4(8)

ausgewählte Ebenen, Beste Ebenen und die zugehörigen Interplanarwinkel aufgelistet sind*.

Ein Blick auf Fig. 1 lässt die angenäherte C_5 -Symmetrie des Moleküls erkennen. Die Abstände der beiden Metallatome von den verbrückenden Kohlenstoff-Atomen C(1), C(2), C(3) sowie C(3') weichen jeweils nicht signifikant voneinander ab (Tab. 2). Alle Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atome der drei Brückenliganden liegen mit nur geringen Abweichungen in einer gemeinsamen, den Metall-Metall-Vektor halbierenden Ebene (Ebenen E und I; Tab. 3), die zu den beiden zentrisch gebundenen, innerhalb der Standardabweichungen planaren Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden parallel verläuft (Ebenen E, I, L und M; Interplanarwinkel $< 2.5^\circ$, Tab. 3). Letztere schliessen mit dem Metall-Metall-Vektor Winkel zwischen 74 und 89° ein (vgl. Ebenenpaare C/L, C/M, D/L, D/M, G/L und G/M; Tab. 3). Die gleichen Strukturmerkmale hatten wir bei der Rhodium-Verbindung $(\mu-C_5Br_4)[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(\mu-CO)]_2$ beobachtet, die den sterisch anspruchsvollen Tetra-bromcyclopentadienyliden-Liganden in Brückenposition enthält und ebenfalls insgesamt drei verbrückende Liganden besitzt [2b,7,8]; die angenäherte Orthogonalität der Ringliganden in Bezug auf die Metall-Metall-Bindung scheint ein inhärentes

* Atomkoordinaten, thermische Parameter sowie vollständige Listen der berechneten und beobachteten Strukturparameter sind beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, hinterlegt und können unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50574, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 3

EBENEN, BESTE EBENEN UND INTERPLANARWINKEL DES ZWEIKERNIGEN μ -ETHYLIDEN-COBALT-KOMPLEXES **1**^a

<i>Ebene A</i>											
Atom	Co(1) *	C(1) *	Co(2) *	O(1)							
Abstand v.d Ebene	0.0	0.0	0.0	-47.79							
<i>Ebene B</i>											
	Co(1) *	C(1) *	O(1) *								
<i>Ebene C</i>											
	Co(1) *	Co(2) *	C(1) *	O(1) *							
	-0.86	1.01	17.94	-10.39							
<i>Ebene D</i>											
	Co(1) *	Co(2) *	C(2) *	O(2)	O(2')						
	0.0	0.0	0.0	-65.72	98.33						
<i>Ebene E</i>											
	C(2) *	O(2) *	O(2') *								
<i>Ebene F</i>											
	Co(1) *	Co(2) *	C(3) *	C(4)							
	0.0	0.0	0.0	-85.95							
<i>Ebene G</i>											
	Co(1) *	Co(2) *	C(3') *	C(4)							
	0.0	0.0	0.0	112.75							
<i>Ebene H</i>											
	Co(1) *	Co(2) *	C(3) *	C(3') *	C(4)						
	4.30	-17.08	58.83	-46.05	49.36						
<i>Ebene I</i>											
	C(3) *	C(3') *	C(4) *								
<i>Ebene K</i>											
	Co(2) *	C(3) *	C(4) *								
<i>Ebene L</i>											
	C(5) *	C(6) *	C(7) *	C(8) *	C(9) *	Co(2)					
	-0.44	0.05	0.37	-0.66	0.68	173.19					
<i>Ebene M</i>											
	C(15) *	C(16) *	C(17) *	C(18) *	C(19) *	Co(1)					
	0.8	-1.06	0.94	-0.47	-0.21	-172.79					
<i>Interplanarwinkel (grad)</i>											
	B	C	D	E	F	G	H	I	K	L	M
A	39.28	9.85	69.2	77.25	69.97	26.09	35.8	77.39	43.38	77.86	76.11
B		34.43	88.42	71.59	55.31	33.12	36.73	71.53	64.93	71.47	72.55
C			79.03	76.93	60.14	16.28	26.04	77.03	38.21	77.34	75.84
D				87.88	40.83	84.71	75.04	87.66	80.79	86.7	88.5
E					78.96	75.38	73.83	0.23	43.79	1.2	1.17
F						43.88	34.23	78.83	47.99	78.17	78.8
G							9.81	75.42	31.85	75.45	74.45
H								73.84	30.05	73.7	73.04
I									43.98	0.97	1.35
K										43.91	43.12
L											2.15

^a Eine Ebene definierende Atome sind mit * gekennzeichnet. Die Abstände der Atome von der Ebene sind in pm angegeben.

Merkmal der Konstitution **B** zu sein (Ebenenpaare D/L und D/M) und wurde darüber hinaus für sämtliche bisher untersuchte Moleküle vom Typ **C** beobachtet [9–12]. Im Gegensatz dazu findet man in den Dimetallacyclopropanen **A** eine beträchtliche Kippung der beiden Ringliganden bezüglich der durch die Metallatome und das verbrückende Alkylden-Kohlenstoffatom definierten Ebene (Interplanarwinkel 50–65°; [2,5,7,8,13–23]). Infolge Fehlordnung konnten in der Struktur des Komplexes **1** die Lagen der Atome C(3) und O(2) nicht eindeutig festgelegt werden.

Die beiden Metallatome bilden mit jedem Brückenliganden annähernd gleichseitige Dreiecksstrukturen, die einen interessanten Vergleich mit den Verbindungsklas-

sen **A** und **C** bieten. Erneut zeigt sich, dass die Abstände zwischen den Cobalt-Atomen und Alkylden-Brücken unabhängig vom Verbindungstyp geringen Schwankungen unterliegen (Tab. 4). Andererseits variieren die Metall-Metall-Abstände erheblich, passen sich aber keinesfalls in einfacher Weise den aus der Edelgasregel resultierenden formalen Bindungsordnungen an: So trifft man zwar bei den Dimetalacyclopropanen **A** (formale Bindungsordnung 1) die längsten Cobalt-Cobalt-Abstände an (247.5–250.2 pm); letztere sind in den formale MM-Doppelbindungen aufweisenden Verbindungen **C** erheblich kürzer (232.0–236.4 pm). In der dreifach verbrückten Struktur der μ -Ethylden-Verbindung **1**, nach der EAN-Regel eine MM-Einfachbindung enthaltend, nähern sich jedoch die beiden Metallatome einander ebenso stark wie im eng verwandten carbonylärmeren μ -Methylen-Komplex **6** (Typ C); die Cobalt-Cobalt-Abstände sind in beiden Molekülen praktisch identisch (vgl. Ref. 21). Die Stauchung dieser Bindungslänge zieht eine erhebliche Verkürzung des "internen Winkels" α nach sich, der durch die Atomsequenz M, C, M' definiert ist [2a,b]; bei **1** wurde er im Bereich 70.0–74.4°, bei **6** zu 74° gefunden, während er in den Dimetalacyclopropanen **2–5** im Bereich um 80° auftritt [14,20,21,24]. Da alle bisher verfügbaren Strukturdaten der Verbindungsklasse **A** praktisch konstante Cobalt-Cobalt-Abstände aufweisen, scheint die sukzessive Methyl-Substitution in den π -gebundenen Cyclopentadienyl-Liganden (4/5 \rightarrow 3 \rightarrow 2; Tab. 4) keinen Effekt auf die Metall-Metall-Bindung nach sich zu ziehen. Dennoch darf dieser Schluss nicht voreilig auf die Strukturen **B** und **C** übertragen werden, da dort die in Frage stehenden Ringliganden senkrecht auf den Metall-Metall-Vektoren stehen und damit die Bindungsverhältnisse zwischen den beiden Metallzentren deutlich stärker durch Substituenten der Ringliganden beeinflusst werden könnten.

Verantwortlich für den hier beobachteten Effekt der Abstandskompression beim Gang von **A** nach **B** könnten die Häufung verbrückender Liganden und/oder der elektronische Einfluss der Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden sein. Einen prinzipiell gleichartigen, wenngleich weniger deutlich ausgeprägten Effekt stellen wir auch bei der Durchsicht des Datenmaterials für stöchiometrisch analoge Rhodium-Komplexe mit den Strukturmerkmalen der Verbindungen **A**, **B** und **C** fest [2a,b,d,10]. Obwohl eine abschliessende Erklärung derzeit noch ausbleiben muss, so lassen es unsere Beobachtungen abermals angeraten erscheinen, von einer oberflächlichen Korrelation zwischen Metall-Metall-Bindungslängen und formalen Bindungsordnungen abzusehen. Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf die Ausführungen von Bernal [6a,b], Vahrenkamp [6c] und Cotton [6d].

Experimenteller Teil

Der μ -Ethylden-Komplex **1** wurde nach literaturbekanntem Verfahren aus Diazoethan und dem zweikernigen Cobalt-Komplex **7** dargestellt [21]. Die Gewinnung von Einkristallen gelang durch Kristallisation einer analysenreinen Probe aus Diethylether/Methylenchlorid (10/1 Vol.-Proz.) im Temperaturbereich +25... –35°C.

Zur Strukturbestimmung wurde der Kristall in der üblichen Weise auf einem Goniometerkopf befestigt; er war deutlich kleiner (0.2 \times 0.2 \times 0.2 mm) als die optimale Kristalldicke (0.137 cm; Mo- K_{α} 71.069 pm). Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte über eine Gittermatrix, berechnet aus den Einstellwinkeln von 25 diffraktometrisch zentrierten Reflexen (Syntex R3, monochromatisierte Mo- K_{α} -Strahlung), die der Reflexintensitäten durch θ -2 θ -Abtastung (3-Wertmessung; 2° \leq

TABELLE 4

STRUKTURVERGLEICH VERWANDTER μ -ALKYLIDEN- UND μ -CARBONYL-KOMPLEXE DER KONSTITUTIONSTYPEN A, B UND C (vgl. Schema 1)

Verb	BO ^a	Struktur- typ	$d(\text{Co}-\text{Co})$ (pm)	$d(\text{Co}-\text{C})^b$ $d(\text{Co}'-\text{C})^b$ (pm)	$\angle\text{Co.CRR'.Co}'$ (grad)	$\angle\text{Co.CO.Co}'$ (grad)	Ref.
1	1	B	232.7(2)	203(2) [C(3)] 192(2), 193(2) [C(3')]	70 0(6) [C(3)] 74 4(7) [C(3')]	75 5(3) [C(1)] 69 7(5) [C(2)]	diese Arbeit
2	1	A	250.2(2)	190.7(10)/194.3(8)	81.0(3)	-	21
3	1	A	249.7(1)	192.0(2)/192.5(2)	81 02(9)	-	20
4	1	A	249.5(1)	194 4(7)/195.1(6)	79 6(2)	-	24
5	1	A	247.5(1)	191.6(4)/197.3(4)	79,0(1)	-	14
6	2	C	232.0(1)	190.9(9)	74(-)	70 0	11
7	2	C	233 8(2)	- ^d	-	78.4 ^e	9
7(-)'	1.5	C	236.4(2)	- ^e	-	81.3(4)	9

^a Durch Anwendung der Edelgasregel ermittelte formale Bindungsordnung. ^b Abstände zu den Alkyliden-Kohlenstoffatomen ^c Mittelwert. ^d Co-CO 184.4 pm Vgl. die Ergebnisse einer unabhängigen Kristallstrukturbestimmung N.E. Schore, C.S. Ilenda und R.G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 1781; ibid., 98 (1976) 256; C.S. Ilenda, N.E. Schore und R.G. Bergman, ibid., 98 (1976) 255 ^e Anion von 7, Co-CO 181.5 pm.

$2\theta \leq 50^\circ$). Nur die Reflexe mit einer Intensität $I > 2.5\sigma(I)$ wurden für die Rechnung herangezogen und mit Gewichtungsfaktoren $w = 1/\sigma^2(F)$ versehen. Es wurden LP- und Absorptionskorrekturen (empirisch, ψ -scans von sechs Reflexen) durchgeführt. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $C_1^1-P\bar{1}$ (triklin) mit $Z = 2$. Aus der $3d$ -Pattersonsynthese konnten keine eindeutigen Punktlagen für die beiden Cobaltatome gefunden werden. Durch Anwendung des Programmteils SOLV [25] ergab sich schliesslich ein Molekül, dessen Brückenliganden zum Teil statistisch verteilt sind und daher auch nicht anisotrop verfeinert werden konnten. Die Wasserstoffatome wurden mit dem Programm H-FIX festgelegt [25]. Das H-Atom an C(3)/C(3') konnte nicht ermittelt werden. Die H-Atome wurden isotrop mit einem gemeinsamen U -Wert ($U = B/8\pi^2$) verfeinert. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate. Alle Rechnungen basierten auf dem Programmsystem SHELXTL [25], die Atomformfaktoren wurden den International Tables for X-Ray Crystallography entnommen [26]. Die isotrope Verfeinerung in 12 Zyklen ergab $R = 0.10$, die anisotrope mit Gewichtung der Strukturamplituden $R_w = 0.054$.

$$R_w = \frac{\sum |F_c - F_{obs}| \sqrt{\text{wght}}}{\sum F_{obs} \sqrt{\text{wght}}}; \text{wght} = 1/\sigma^2(F).$$

Der "Goodness of fit"-Wert ($\{[\sum_w (|F_o| - |F_c|)^2]/(n - p)\}^{1/2}$) beträgt 3.528 mit $n = 2186$ und $p = 229$.

Dank

Unser Dank gilt der Alexander von Humboldt-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Chemischen Werken Hüls AG, der Degussa AG (Hanau) und dem Fonds der Chemischen Industrie für grosszügige Unterstützung unserer Arbeiten durch Sach- und Personalmittel.

Literatur

- 1 W.A. Herrmann, C.E. Barnes, R. Serrano und B. Koumbouris, *J. Organomet. Chem.*, 256 (1983) C30.
- 2 Übersichtsartikel: (a) W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 250 (1983) 319; (b) W.A. Herrmann, *Advan. Organometal. Chem.*, 20 (1982) 159; (c) W.A. Herrmann, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 117; (d) W.A. Herrmann, *Pure Appl. Chem.*, 54 (1982) 65.
- 3 (a) E.O. Fischer, E. Offhaus und D. Nöthe, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3027; vgl. dagegen: E.O. Fischer, T.L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich und F.R. Kreissl, *Z. Naturforsch. B*, 32 (1977) 648; (b) L. Messerle und M.D. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 104 (1982) 889.
- 4 Ein Beispiel für die reversible Ringöffnung von Dimetallacyclopropanen beschreiben Knox et al. (NMR-Nachweis): A.F. Dyke, S.A.R. Knox, K.A. Mead und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 861.
- 5 W.A. Herrmann, J.M. Huggins, Ch. Bauer, M. Smischek, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1982) C59.
- 6 (a) I. Bernal, J.D. Korp, M.G. Reisner und W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 139 (1977) 321; (b) I. Bernal, M. Creswick und W.A. Herrmann, *Z. Naturforsch. B*, 34 (1979) 1345; (c) Vgl. H. Vahrenkamp und E. Keller, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 1991; (d) F.A. Cotton, in M.H. Chisholm (Hrsgb.), *Inorganic Chemistry: Towards the 21st Century*, S. 216f., ACS Symposium Series No. 211, American Chemical Society, Washington, D.C. 1983.
- 7 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J. Plank, W. Kalcher, D. Speth und M.L. Ziegler, *Angew. Chem.*, 93 (1981) 212; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 20 (1981) 193.

- 8 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, G.W. Kriechbaum, H. Kunkely, M.L. Ziegler, D. Speth und E. Guggolz, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 878.
- 9 L.M. Cirjak, R.E. Ginsburg und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 940.
- 10 M. Green, D.R. Hankey, J.A.K. Howard, P. Louca und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1983) 757.
- 11 T.R. Halbert, M.E. Leonowicz und D.J. Maydonovitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5102. Die hier beschriebene Verbindung **6** ist einfacher und übersichtlicher nach Lit. 5.21 zugänglich.
- 12 Vergleichbare Beispiele: (a) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu\text{-NO})]_2$; J.L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer, V.W. Day und D.A. Iske, *J. Organomet. Chem.*, 64 (1974) C16; (b) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\mu\text{-NO})]_2$; Lit. 6a; (c) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\mu\text{-CO})]_2$; L.R. Byers und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 19 (1980) 680.
- 13 W.A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) C17
- 14 M. Creswick, I. Bernal, W.A. Herrmann und I. Steffl, *Chem. Ber.*, 113 (1980) 1377.
- 15 W.A. Herrmann, J. Plank, Ch. Bauer, M.L. Ziegler, E. Guggolz und R. Alt, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 487 (1982) 85.
- 16 W.A. Herrmann, C. Weber, M.L. Ziegler und C. Pahl, *Chem. Ber.*, im Druck
- 17 W. Kalcher, W.A. Herrmann, C. Pahl und M.L. Ziegler, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 18 W.A. Herrmann, C. Kruger, R. Goddard und I. Bernal, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977) 334; *J. Organomet. Chem.*, 140 (1977) 73.
- 19 F. Takusagawa, A. Fumagalli, T.F. Koetzle und W.A. Herrmann, *Inorg. Chem.*, 20 (1980) 3060
- 20 K.H. Theopold und R.G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 464
- 21 W.A. Herrmann, Ch. Bauer, J.M. Huggins, H. Pfisterer und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 258 (1983) 81; vgl. hierzu: W.A. Herrmann, J.M. Huggins, B. Reiter und Ch. Bauer, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) C19.
- 22 Ersetzt man dagegen im Verbindungstyp **B** die Alkyliden- durch mehrgliedrige Kohlenwasserstoff-Brücken (z.B. $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), so werden die π -gebundenen C_5H_5 -Liganden aus ihrer bezüglich des Co-Co-Vektors orthogonalen Stellung abgedrängt, vgl. K.H. Theopold und R.G. Bergman, *Organometallics*, 1 (1982) 1571.
- 23 W.A. Herrmann, J. Plank, J. Hubbard, G.W. Kriechbaum, W. Kalcher, B. Koumbouris, G. Ihl, A. Schäfer, M.L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, J.L. Atwood und R.D. Rogers, *Z. Naturforsch.*, B 38 (1983) 1392.
- 24 W.A. Herrmann, I. Schweizer, M. Creswick und I. Bernal, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) C17.
- 25 G.M. Sheldrick, SHELXTL Programm, Version 1980, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Göttingen.
- 26 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, S. 99, Kynoch Press, Birmingham 1974