

*Journal of Organometallic Chemistry*, 424 (1992) 353–370  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22261

## Heteronucleare Komplexverbindungen mit Metall–Metall-Bindungen

VII \*. Umsetzungen von  $(\text{NH}_3)_x\text{CuCo}(\text{CO})_4$   
 mit Methylendiaminen. Die Strukturen  
 von  $[(\text{NH}_3)(\eta^2, \mu_2\text{-Me}_3\text{triaz})\text{Cu}_2\{\mu\text{-Co}(\text{CO})_4\}]\{\text{Co}(\text{CO})_4\}$   
 ( $\text{Me}_3\text{triaz} = 1,3,5\text{-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan}$ ),  
 $[\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$ ,  
 $[\{\text{nPrN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$ ,  $[\{(\text{Me}_2\text{NH})\text{CuCo}(\text{CO})_4\}_2]$   
 und  $[(\mu\text{-N:N'}\text{-hmt})\text{Cu}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]_{n/n} \cdot \text{THF}$   
 (hmt = Hexamethylentetramin)

Ralf Fuchs und Peter Klüfers \*

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Engesserstraße, Gebäude 30.45,  
 W-7500 Karlsruhe 1 (Deutschland)*

(Eingegangen den 12. Juli 1991)

### Abstract

The reaction of  $[(\text{NH}_3)_2\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**1a**) with 1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexane ( $\text{Me}_3\text{triaz}$ ) yields the tetranuclear compound  $[(\text{NH}_3)(\eta^2, \mu_2\text{-Me}_3\text{triaz})\text{Cu}_2\{\mu\text{-Co}(\text{CO})_4\}]\{\text{Co}(\text{CO})_4\}$  with  $\text{Me}_3\text{triaz}$ - and  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -bridged  $\text{Cu}_2$ -dumbbells. Similar methylenediamine ligands react in a Mannich-type manner: **1a** and *N,N,N',N'*-tetramethylmethylenediamine (tmmd) react to give  $[\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  with the bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)amine ligand formed by a twofold aminomethylation of  $\text{NH}_3$ ; substitution of  $\text{NH}_3$  by *n*-propylamine in **1a** and reaction with tmmd yields the analogous compound with the *N,N*-bis(*N',N'*-dimethylaminomethyl)-*n*-propylamine ligand. Dimethylamine, the by-product of the aminomethylation, is detected as a coordination compound with  $\text{CuCo}(\text{CO})_4$ . The reaction of **1a** with methylenediamine dihydrochloride yields a linear polymer with tetranuclear  $\text{Cu}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2$  units and bridging *N:N'*-hexamethylenetetramine ligands. All new coordination compounds are characterized by single crystal X-ray structure analysis.

### Zusammenfassung

$[(\text{NH}_3)_2\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**1a**) reagiert mit 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan ( $\text{Me}_3\text{triaz}$ ) zur vierkernigen Verbindung  $[(\text{NH}_3)(\eta^2, \mu_2\text{-Me}_3\text{triaz})\text{Cu}_2\{\mu\text{-Co}(\text{CO})_4\}]\{\text{Co}(\text{CO})_4\}$ , in der eine  $\text{Cu}_2$ -Hantel von

\* VI. Mitteilung: P. Klüfers und U. Wilhelm, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.

einem  $\text{Me}_3\text{triaz}$ -Ligand und einer  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe überbrückt ist. Andere Liganden mit dem Methylendiamin-Grundgerüst reagieren im Sinne einer Mannich-Reaktion: **1a** und  $N,N,N',N'$ -Tetramethylmethylendiamin (tmmd) bilden  $[\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{CuCo}(\text{CO})_4\}]$ , das den durch zweifache Aminomethylierung von  $\text{NH}_3$  entstandenen Bis( $N,N$ -dimethylaminomethyl)amin-Ligand enthält; Austausch von  $\text{NH}_3$  durch  $n$ -Propylamin in **1a** und Reaktion mit tmmd ergibt die analoge Verbindung mit dem  $N,N$ -Bis( $N',N'$ -dimethylaminomethyl)- $n$ -propylamin-Ligand. Das bei der Aminomethylierung entstehende Dimethylamin wird als Komplex mit  $\text{CuCo}(\text{CO})_4$  nachgewiesen. Die Umsetzung von **1a** mit Methylendiamindihydrochlorid ergibt ein lineares Polymer, in dem vierkernige  $\text{Cu}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2$ -Einheiten von  $N:N'$ -Hexamethylentetraminliganden verbrückt sind. Alle neuen Komplexverbindungen sind durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen charakterisiert.

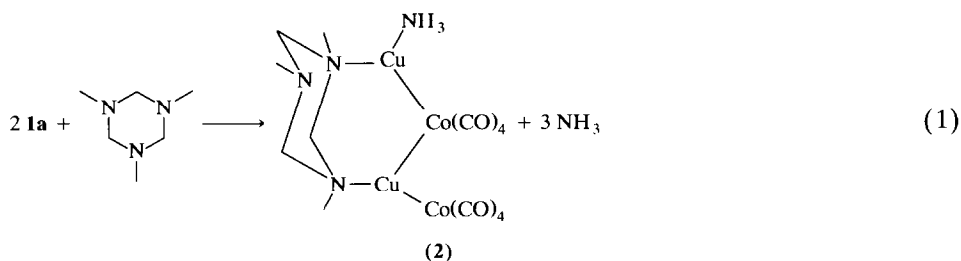
## Einleitung

Aufgrund der substituierbaren Amminliganden ist  $[(\text{NH}_3)_2\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**1a**) ein geeignetes Edukt für die Herstellung weiterer zwei- und mehrkerniger Verbindungen mit Cu–Co-Bindungen [1,2]. Besonders leicht gelingt die Synthese von Fünfringchelaten an Kupfer mit Ethylendiamin (en), 1,10-Phenanthrolin (phen) und Diethylentriamin (dien) [2]. Mit  $N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin (tmed) und 2,2'-Bipyridyl (bpy) wurden auch auf anderem Weg Verbindungen dieses Typs hergestellt [3,4].

Wir berichten nun über Umsetzungen, in denen wir anstelle eines *Ethylendi*aminderivats den *Methylendi*amin-Grundkörper eingesetzt haben. Wir haben dabei keine Verbindungen mit einem ungünstigen Vierringchelate gefunden; wie auch bei anderen Liganden mit 1,3-ständigen Ligatortomen wie Carboxylat oder 1,1-Diphosphinomethanen finden wir vielmehr Verbrückung von Metallatomhanteln durch die Methylendiaminliganden. Eine Verbindung dieses Typs haben wir mit  $[(\text{NH}_3)(\mu\text{-Me}_3\text{triaz})\text{Cu}_2\{\mu\text{-Co}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}]$  (**2**) ( $\text{Me}_3\text{triaz} = 1,3,5$ -Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan) isoliert, während wir mit den reaktiveren Liganden  $N,N,N',N'$ -Tetramethylmethylendiamin (tmmd) und Methylendiamin (md) nur Folgeprodukte solcher Komplexe hergestellt haben.

## Ergebnisse

1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan ( $\text{Me}_3\text{triaz}$ ) reagiert mit **1a** unter Ammoniakverdrängung zur vierkernigen Verbindung **2** (Gl. 1). In den orangenen Kristallen



von **2** befindet sich der  $\text{Me}_3\text{triaz}$ -Ligand im  $\eta^2, \mu_2$ -Bindungsmodus. Die Struktur läßt sich von der ebenfalls vierkernigen Verbindung  $[(\text{NH}_3)_2\text{CuCo}(\text{CO})_4]_2$  (**1b**) herleiten, in der zwei Amminkupfer-Reste durch zwei  $\mu\text{-Co}(\text{CO})_4$ -Gruppen überbrückt sind [2]. Der  $\text{Me}_3\text{triaz}$ -Ligand verdrängt nun einen Amminliganden aus

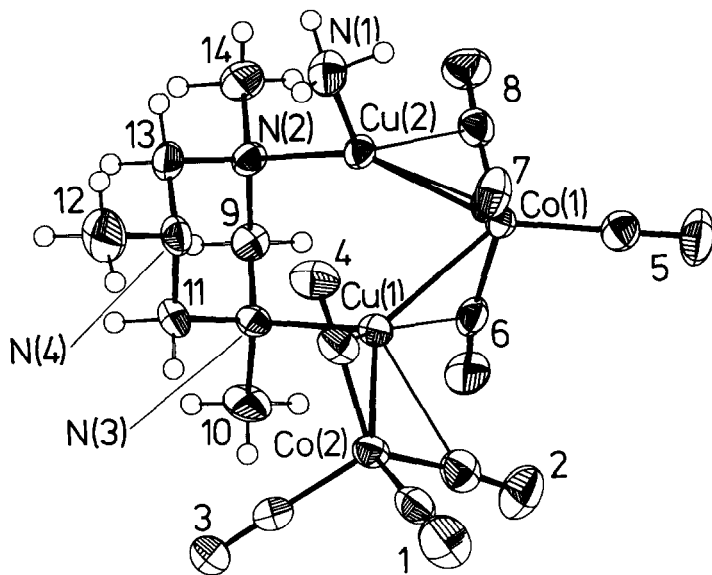
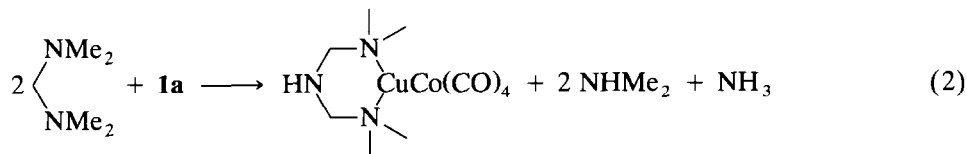


Fig. 1.  $[(\text{NH}_3)(\eta^2, \mu_2\text{-Me}_3\text{triaz})\text{Cu}_2(\mu\text{-Co}(\text{CO})_4)]\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2$ . Molekülstruktur im Kristall.

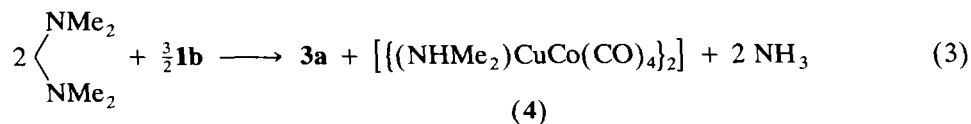
dem Komplex und einen der beiden  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Reste aus der verbrückenden in die endständige Position. Das Methylendiamin-Derivat nimmt dabei eine Sesselkonformation mit all-äquatorialen Methylgruppen (Fig. 1) ein.

In **2** bleibt das Donorvermögen eines N-Atoms des  $\text{Me}_3\text{triaz}$ -Liganden ungenutzt, nur ein Methylendiamin-Fragment des triaz-Ringes koordiniert an die  $\text{Cu}_2$ -Hantel. tmmd enthält eben dieses koordinierende Diaminfragment; bei der Reaktion von **1a** mit der doppelstmolaren Menge tmmd bleibt die Reaktion jedoch nicht bei der Bildung eines zu **2** analogen Mehrkernkomplexes stehen, sondern durch  $\text{NH}_3$ -Angriff auf das reaktive Methylendiaminderivat entsteht der neue Ligand Bis(*N,N*-dimethylaminomethyl)amin in Form des zweikernigen Komplexes  $[\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**3a**) (Gl. 2, Fig. 2).



(3a)

Die Produktseite wird durch die Entfernung von Ammoniak aus dem Reaktionsgleichgewicht begünstigt. Daß Ammoniak die Umsetzung inhibiert, zeigt sich vor allem, wenn gemäß Gl. 3 durch den Einsatz von **1b** anstelle von **1a** eine



geringere Anfangskonzentration an Ammoniak eingestellt wird. In Gl. 3 ist außerdem das Verhältnis Cu/Amin gegenüber Gl. 2 auf das Dreifache erhöht.

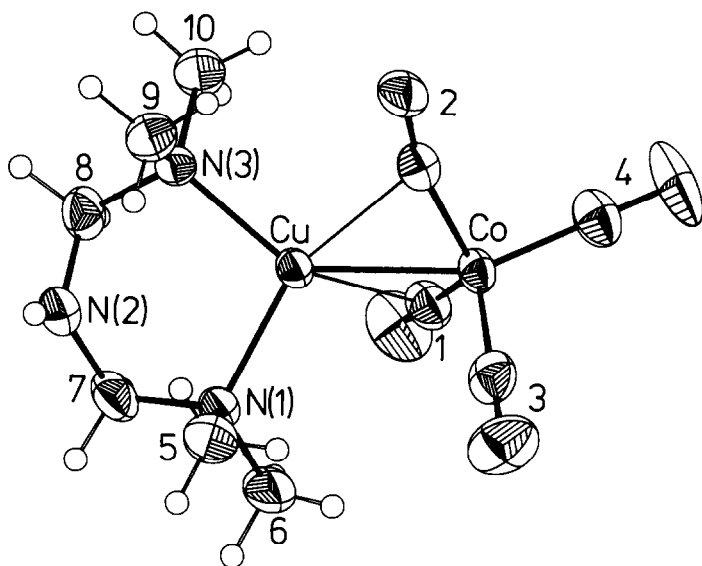


Fig. 2.  $[\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**3a**). Molekülstruktur im Kristall.

Unter diesen Bedingungen wird das entstehende Dimethylamin in größerer Menge als Kupferkomplex gebunden, so daß  $[\{(\text{Me}_2\text{NH})\text{CuCo}(\text{CO})_4\}_2]$  (**4**) bereits in der ersten Kristallfraktion in Form orangefarbener Kristalle neben hellgelbem **3a** ausfällt. Der Aufbau von **4** entspricht dem von **1b** mit Dimethylaminliganden anstelle der Amminliganden in **1b** (Fig. 3).

Die Herkunft des mittleren N-Atoms im neu gebildeten Chelatligand von **3a** aus einem Ammoniak-Molekül läßt sich durch ein Markierungsexperiment belegen.

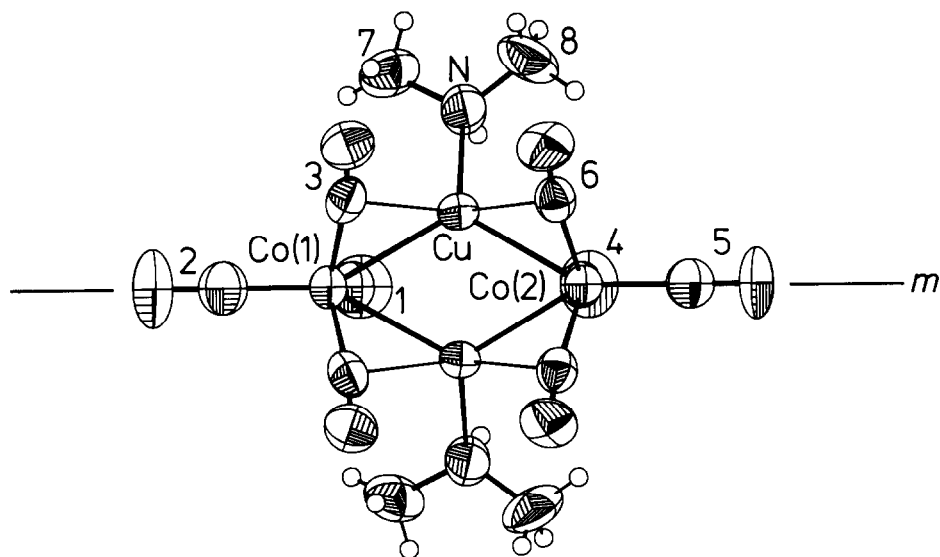


Fig. 3.  $[\{(\text{Me}_2\text{NH})\text{CuCo}(\text{CO})_4\}_2]$  (**4**). Molekülstruktur im Kristall.  $m$  ist die Spur der kristallographischen Spiegelebene.

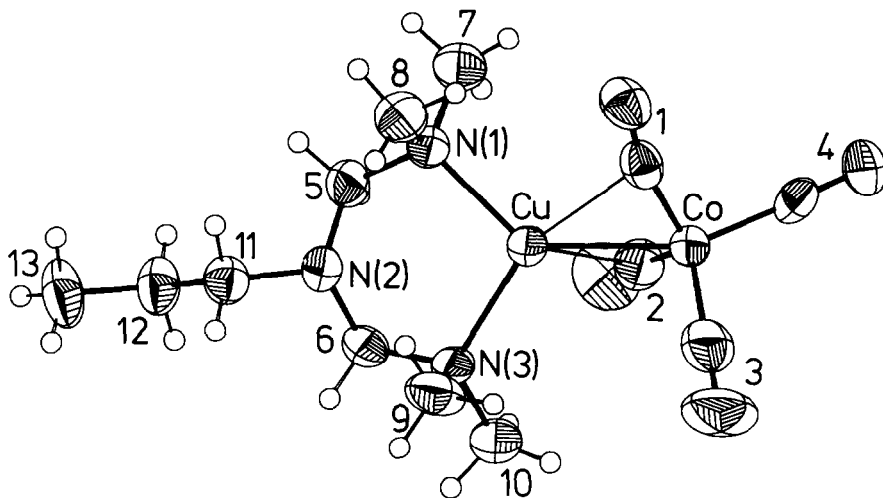


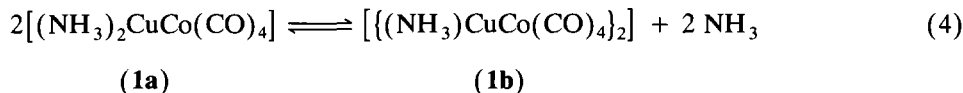
Fig. 4.  $[(^n\text{PrN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2)_2\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**3b**). Molekülstruktur im Kristall.

Werden in **1a** die Amminliganden durch *n*-Propylamin ersetzt und wird anschließend mit tmmd umgesetzt, so entsteht in einer analogen Reaktion  $[(^n\text{PrN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2)_2\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**3b**) (Fig. 4).

Auch die Stammverbindung Methylendiamin (md) selbst tritt bei der Umsetzung mit **1a** nicht unverändert als Ligand in einen Kupferkomplex ein. Bei der Reaktion von  $\text{md} \cdot 2 \text{HCl}$  mit **1a** in  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entsteht aus dem eingesetzten md vielmehr Hexamethylentetramin (hmt), das als Ligand an einen vierkernigen  $\text{Cu}_2\text{Co}_2$ -Cluster bindet, wie er auch in **1b** und **4** vorliegt. In  $[(\mu\text{-}N:N'\text{-hmt})\{\text{CuCo}(\text{CO})_4\}_2]_{n/n} \cdot \text{THF}$  (**5**) bauen  $\mu\text{-}N:N'\text{-hmt}$ -Liganden mit  $\{\text{CuCo}(\text{CO})_4\}_2$ -Fragmenten ein lineares Polymer auf (Fig. 5). Auch diese Reaktion wird durch  $\text{NH}_3$  inhibiert. Die Bindung der Amminliganden von **1a** durch  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Bildung ist für die Bildung von **5** notwendig. Die Umsetzung von **1b** mit hmt in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  ergibt keinen Hinweis auf die Bildung eines  $\text{hmt-CuCo}(\text{CO})_4$ -Addukts.

## Diskussion

Der Aufbau von **2** und die schnellere Reaktion von tmmd mit dem ammoniakärmeren **1b** machen es wahrscheinlich, daß der erste Schritt im Aufbau der neuen Liganden die Bildung eines mehrkernigen Komplexes ist, in dem der Methylendiamin-Ligand zwei Cu-Atome verbrückt. Das von der  $\text{NH}_3$ -Konzentration abhängige Lösungsgleichgewicht (Gl. 4), durch das mit **1b** eine Spezies mit



einer  $\text{Cu}_2$ -Hantel zur Verfügung gestellt wird, könnte für diesen ersten Schritt von Bedeutung sein, zumal die Molekülstruktur von **2** zeigt, daß sich eine  $\mu\text{-Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe durch einen Methylendiaminligand in eine endständige Stellung verschieben läßt.

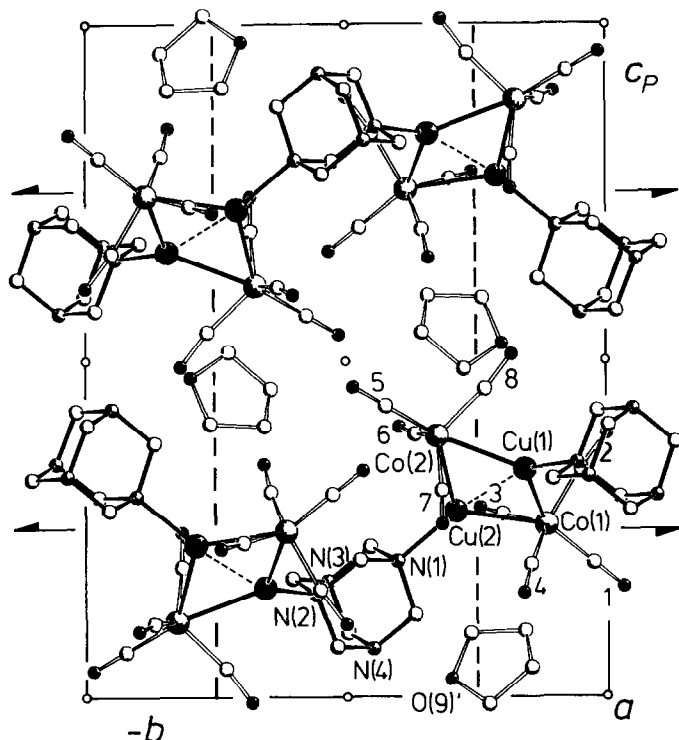


Fig. 5.  $[(\mu\text{-}N:N'\text{-hmt})(\text{CuCo}(\text{CO})_4)_2]_{n/n} \cdot \text{THF}$  (5). Elementarzelle, Projektion entlang [100]. Große Kreise: Cu (dunkel), Co (hell); kleine Kreise: O (dunkel), N (mittel), C (hell). Die laufenden Nummern der THF- und hmt-C-Atome sind nicht angegeben.  $c_p$  bezeichnet die Projektion von  $c$ ; O(9)' ist durch  $-x, y-1/2, 1/2-z$  mit der tabellierten Lage von O(9) verbunden. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe sind den Konventionen der Internationalen Tabellen folgend wiedergegeben. Die Faltungslinie der  $\text{Cu}_2\text{Co}_2$ -Rhomben ist gestrichelt eingezeichnet.

Ein weiterer Hinweis für die Bildung einer  $\text{Cu}_2$ -Spezies als notwendigem ersten Schritt ist die Beobachtung, daß es weder mit  $[(\text{en})\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  [2] (Stabilisierung des monomeren Zweikernkomplexes durch Chelatbildung) noch mit  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNH}_2)_3\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  [11] (Begünstigung des zweikernigen Komplexes durch Überschuß eines schwerflüchtigen Liganden) unter den mit **1a** angewendeten Bedingungen zur einer Reaktion kommt.

In Schema 1 ist am Beispiel der Bildung von **3a** ein möglicher Ablauf der zweifachen Aminomethylierung des Ammoniaks formuliert; mangels tieferer Einsicht ist das Schema durchgängig mit nichtkomplexiertem Nucleophil und komplexiertem Elektrophil formuliert.

tmmd bindet in einer zu Gl. 1 analogen Reaktion unter  $\text{NH}_3$ -Verdrängung an ein  $\text{Cu}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2$ -Fragment, anschließend erfolgt nucleophiler Angriff durch Ammoniak. Nach dem Austausch eines Protons liegt  $N,N$ -Dimethylmethylen-diamin neben Dimethylamin vor. Die gleiche Abfolge wiederholt sich anschließend mit  $N,N$ -Dimethylmethylen-diamin als Nucleophil. Unter Abspaltung eines zweiten Moleküls Dimethylamin entsteht der neue Ligand Bis( $N,N$ -dimethylaminomethyl)-amin.



Tabelle 1

$[(\text{NH}_3)_x\eta^2, \mu_2\text{-Me}_3\text{triaz}]\text{Cu}_2\{\mu\text{-Co}(\text{CO})_4\}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}$  (2). Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und  $U_{\text{eq}}$ -Werte in  $\text{pm}^2$  der Nichtwasserstoffatome (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Cu(1)	4266.5(4)	1995.8(2)	2748.9(3)	264(1)
Cu(2)	6398.4(4)	920.2(2)	3153.5(3)	257(1)
Co(1)	3903.2(5)	812.0(3)	3815.8(3)	240(2)
Co(2)	3982.7(5)	3453.1(3)	2976.3(4)	294(2)
O(1)	3733(4)	4833(2)	4161(2)	644(13)
O(2)	1107(3)	2717(2)	3421(2)	563(11)
O(3)	3834(3)	4070(2)	1087(2)	543(11)
O(4)	7091(3)	2954(2)	3447(2)	422(9)
O(5)	1987(3)	578(2)	5376(2)	588(11)
O(6)	1446(3)	1075(2)	2444(2)	427(10)
O(7)	6025(3)	1810(2)	4899(2)	405(9)
O(8)	4839(3)	-792(2)	3347(2)	475(10)
N(1)	8507(4)	1140(3)	3707(3)	411(13)
N(2)	6514(3)	616(2)	1750(2)	276(9)
N(3)	4725(3)	1651(2)	1336(2)	270(9)
N(4)	7360(3)	1928(2)	1568(2)	316(10)
C(1)	3855(4)	4286(2)	3695(3)	393(14)
C(2)	2280(4)	2956(2)	3230(3)	393(12)
C(3)	3887(4)	3813(2)	1821(3)	379(14)
C(4)	5828(4)	3091(2)	3247(3)	341(11)
C(5)	2742(4)	669(2)	4767(3)	368(14)
C(6)	2508(4)	1039(2)	2939(3)	306(11)
C(7)	5300(4)	1426(2)	4390(3)	319(11)
C(8)	4538(4)	-149(2)	3518(3)	335(11)
C(9)	5104(4)	813(2)	1227(3)	305(11)
C(10)	3364(5)	1831(3)	737(3)	446(16)
C(11)	6007(4)	2134(2)	1026(3)	342(12)
C(12)	8612(6)	2454(3)	1344(4)	584(19)
C(13)	7738(4)	1116(2)	1399(3)	322(11)
C(14)	6876(5)	-224(3)	1587(3)	432(16)

bindet nur ein Co-Atom, der Cu(2)–Co(1)-Abstand kommt mit 244.5 pm daher den Abständen in den zweikernigen Verbindungen **3a** und **3b** nahe. Cu(1) bindet an zwei Co-Atome, die beiden Cu(1)–Co-Abstände sind dementsprechend größer; der Cu(1)–Co(1)-Abstand, an dem die  $\mu\text{-Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe beteiligt ist, ist dabei der größte.

In den bisher beschriebenen zweikernigen Verbindungen  $[\text{N}_2\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  ( $N$  = Stickstoffligandatom) variiert der Cu–Co-Abstand in einem Bereich von 6 pm. Die kürzesten Cu–Co-Bindungen werden in Fünfringchelaten gefunden (en: 236.9, phen: 239.4 [2], tmed: 237.9 [3], bpy: 240.4 [4], *N*-Benzyl-*N',N'*-dimethylethylendiamin: 241.4 pm [7]). Die hier beschriebenen Sechsringchelate liegen ebenso am oberen Ende dieses Bereichs (**3a**: 241.1, **3b**: 240.6 pm) wie auch Verbindungen mit zwei einzähnigen Stickstoffliganden ( $\text{NH}_3$ : 242.9, Morpholin: 241.6 pm [2]).

**3a** und **3b** haben mit den übrigen zweikernigen Stickstoffbase-Addukten an  $\text{CuCo}(\text{CO})_4$  zwei typische Strukturmerkmale gemeinsam: (a) Das  $\text{N}_2\text{Cu}$ -Fragment bindet geometrisch nicht scharf definiert zwischen einer  $\text{C}_3$ - und einer  $\text{S}_4$ -Achse eines  $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Tetraeders, das durch die Anbindung des fünften Substituenten an



Tabelle 2

$[(\text{NH}_3)(\eta^2, \mu_2\text{-Me}_3\text{triaz})\text{Cu}_2\{\mu\text{-Co}(\text{CO})_4\}]\{\text{Co}(\text{CO})_4\}$  (2). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

Cu(1)–Cu(2)	266.5(2)	Cu(1)–Co(1)	256.0(2)	Cu(1)–Co(2)	250.3(2)
Cu(2)–Co(1)	244.5(1)	Cu(1)–N(3)	218.4(3)	Cu(1)–C(2)	251.0(4)
Cu(1)–C(4)	240.2(4)	Cu(1)–C(6)	226.7(4)	Cu(2)–N(1)	202.8(4)
Cu(2)–N(2)	210.5(3)	Cu(2)–C(7)	224.3(4)	Cu(2)–C(8)	251.4(4)
Co(1)–C(5)	176.9(4)	Co(1)–C(6)	177.3(4)	Co(1)–C(7)	179.0(4)
Co(1)–C(8)	177.9(4)	Co(2)–C(1)	176.0(4)	Co(2)–C(2)	177.3(4)
Co(2)–C(3)	178.1(4)	Co(2)–C(4)	176.8(4)	O(1)–C(1)	115.3(5)
O(2)–C(2)	115.5(5)	O(3)–C(3)	114.8(5)	O(4)–C(4)	116.2(5)
O(5)–C(5)	113.8(5)	O(6)–C(6)	115.7(5)	O(7)–C(7)	115.6(5)
O(8)–C(8)	115.0(4)	N(2)–C(9)	146.7(5)	N(2)–C(13)	147.8(5)
N(2)–C(14)	147.9(6)	N(3)–C(9)	146.8(4)	N(3)–C(10)	148.3(5)
N(3)–C(11)	148.0(5)	N(4)–C(11)	144.4(5)	N(4)–C(12)	146.6(6)
N(4)–C(13)	143.7(5)				
Cu(1)–Co(1)–Cu(2)	64.30(3)	C(5)–Co(1)–C(6)	100.4(2)		
C(5)–Co(1)–C(7)	97.3(2)	C(5)–Co(1)–C(8)	105.2(2)		
C(6)–Co(1)–C(7)	130.6(2)	C(6)–Co(1)–C(8)	103.9(2)		
C(7)–Co(1)–C(8)	115.2(2)	C(1)–Co(2)–C(2)	100.5(2)		
C(1)–Co(2)–C(3)	106.3(2)	C(1)–Co(2)–C(4)	103.2(2)		
C(2)–Co(2)–C(3)	110.5(2)	C(2)–Co(2)–C(4)	124.7(2)		
C(3)–Co(2)–C(4)	109.5(2)	Co(1)–C(5)–O(5)	179.6(4)		
Co(1)–C(6)–O(6)	167.1(3)	Co(1)–C(7)–O(7)	167.1(4)		
Co(1)–C(8)–O(8)	174.6(3)	Co(2)–C(1)–O(1)	178.3(3)		
Co(2)–C(2)–O(2)	172.1(3)	Co(2)–C(3)–O(3)	177.8(3)		
Co(2)–C(4)–O(4)	171.1(3)	N(1)–Cu(2)–N(2)	110.3(1)		
Cu(2)–N(2)–C(9)	111.7(2)	Cu(2)–N(2)–C(13)	105.0(2)		
Cu(2)–N(2)–C(14)	114.1(2)	Cu(1)–N(3)–C(9)	114.3(2)		
Cu(1)–N(3)–C(10)	108.5(2)	Cu(1)–N(3)–C(11)	108.1(2)		
C(9)–N(2)–C(13)	107.9(3)	C(9)–N(2)–C(14)	108.6(3)		
C(13)–N(2)–C(14)	109.2(3)	C(9)–N(3)–C(10)	108.5(3)		
C(9)–N(3)–C(11)	108.7(3)	C(10)–N(3)–C(11)	108.6(3)		
C(11)–N(4)–C(12)	110.2(3)	C(11)–N(4)–C(13)	109.3(3)		
C(12)–N(4)–C(13)	111.2(3)	N(2)–C(9)–N(3)	110.8(3)		
N(3)–C(11)–N(4)	109.0(3)	N(2)–C(13)–N(4)	108.1(3)		

Cobalt nicht stärker verzerrt wird als in Verbindungen mit dem  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ -Ion [8]; (b) es bilden sich halbverbrückende Carbonylgruppen vom Typ bent semibridging carbonyl [9] aus; die kleinsten Cu–C-Abstände gehören dabei zu den am stärksten von der Linearität abweichenden Co–C–O-Gruppen (kleinste Werte von Cu–C/Co–C–O: **3a**: 220.6 pm/165.3°, **3b**: 224.4 pm/167.8°).

Die Sechsringschelate **3a** und **3b** sind gespannt. In **3a** sind die endocyclischen Winkel der die  $\text{N}_2\text{Cu}$ -Einheit überbrückenden C–N–C-Gruppe gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet; in **3b** ist die Verzerrung schwächer, da der Chelatring hier etwas stärker gewellt ist. Die Umgebung des nicht an Kupfer koordinierten N-Atoms (N(2)) ist in beiden Verbindungen im Vergleich zum Pseudotetraeder der  $sp^3$ -Hybridisierung eingeebnet. In **3a** entsprechen die Winkel um N(2) vielmehr einer  $sp^2$ -Hybridisierung (C–N–C: 120.3(3), H–N–C: 120(3) und 116(3)°) und auch die N–C-Abstände sind gegenüber einer  $\text{N}(sp^3)\text{--C}(sp^3)$ -Bindung im erwarteten Umfang [10] verkürzt: N(2)–C(7) = N(2)–C(8) = 141.2 pm; vgl. den mittleren Abstand zwischen C und nichtkoordiniertem N in **5** von 146.2 pm).

Tabelle 3

$[\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{CuCo}(\text{CO})_4\}]$  (**3a**). Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und  $U_{\text{eq}}$ -Werte in  $\text{pm}^2$  der Nichtwasserstoffatome (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu	3494.6(4)	673.3(3)	6233.0(2)	306(1)
Co	4775.8(4)	-93.6(3)	4940.2(2)	327(1)
O(1)	2897(3)	1845(2)	4276(2)	711(10)
O(2)	6695(2)	236(2)	6485(1)	486(8)
O(3)	3313(3)	-2445(2)	4977(2)	755(9)
O(4)	7192(3)	-269(3)	3688(2)	888(13)
N(1)	1257(2)	271(2)	6345(2)	424(8)
N(2)	1198(3)	1651(3)	7628(2)	450(11)
N(3)	3846(3)	1785(2)	7326(2)	319(8)
C(1)	3618(4)	1070(3)	4553(2)	447(10)
C(2)	5792(3)	173(3)	5940(2)	381(9)
C(3)	3872(3)	-1522(3)	4962(2)	469(10)
C(4)	6235(3)	-192(3)	4187(2)	501(11)
C(5)	1161(5)	-850(4)	6863(3)	663(17)
C(6)	461(4)	109(6)	5488(3)	787(19)
C(7)	480(4)	1249(4)	6845(2)	510(13)
C(8)	2446(4)	2404(3)	7561(3)	456(11)
C(9)	4339(4)	1078(3)	8108(2)	485(11)
C(10)	4964(5)	2721(3)	7136(3)	587(16)

Die Kristallstrukturen der hier vorgestellten Verbindungen sind mit Ausnahme von **5** aus Einzelmolekülen aufgebaut. **5** ist ein lineares Polymer aus zweibindigen  $\text{Cu}_2\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2$ -Gruppen, die durch  $\mu\text{-N} : \text{N}'$ -Hexamethylentetramin-Liganden

Tabelle 4

$[\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{CuCo}(\text{CO})_4\}]$  (**3a**). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

Cu-Co	241.1(1)	Cu-N(1)	209.0(2)	Cu-N(3)	207.0(3)
Cu-C(1)	255.2(3)	Cu-C(2)	220.6(3)	Co-C(1)	176.3(4)
Co-C(2)	178.1(3)	Co-C(3)	178.4(3)	Co-C(4)	174.4(3)
O(1)-C(1)	115.7(4)	O(2)-C(2)	115.9(3)	O(3)-C(3)	114.2(4)
O(4)-C(4)	114.9(4)	N(1)-C(5)	146.6(5)	N(1)-C(6)	148.2(5)
N(1)-C(7)	149.4(5)	N(3)-C(8)	148.9(5)	N(3)-C(9)	147.7(4)
N(3)-C(10)	148.0(5)	N(2)-C(7)	141.2(4)	N(2)-C(8)	141.2(5)
C(1)-Co-C(2)	117.7(1)	C(1)-Co-C(3)	112.3(2)		
C(1)-Co-C(4)	106.8(1)	C(2)-Co-C(3)	111.8(1)		
C(2)-Co-C(4)	99.0(1)	C(3)-Co-C(4)	107.9(1)		
Co-C(1)-O(1)	117.5(3)	Co-C(2)-O(2)	165.3(2)		
Co-C(3)-O(3)	179.0(3)	Co-C(4)-O(4)	179.3(3)		
Cu-Co-C(4)	155.1(1)	N(1)-Cu-N(3)	102.4(1)		
Cu-N(1)-C(5)	106.3(2)	Cu-N(1)-C(6)	115.6(2)		
Cu-N(1)-C(7)	110.2(2)	C(5)-N(1)-C(6)	108.9(3)		
C(5)-N(1)-C(7)	108.8(3)	C(6)-N(1)-C(7)	106.8(3)		
Cu-N(3)-C(8)	109.2(2)	Cu-N(3)-C(9)	110.8(2)		
Cu-N(3)-C(10)	111.8(2)	C(8)-N(3)-C(9)	108.5(3)		
C(8)-N(3)-C(10)	108.0(2)	C(9)-N(3)-C(10)	108.3(3)		
C(7)-N(2)-C(8)	120.0(3)	N(1)-C(7)-N(2)	115.1(3)		
N(3)-C(8)-N(2)	115.6(3)				

verbrückt werden. Bei dieser Anordnung nutzt weder das Kupfer sein in zweikernigen Verbindungen mit  $\text{CuCo}(\text{CO})_4$ -Fragment gezeigtes Bindungsvermögen für Stickstoffliganden aus, noch werden alle N-Atome des Hexamethylentetramins zur Ausbildung von N–Cu-Bindungen herangezogen. Es scheinen sterische Gründe zu sein, die die Bindung von mehr als einem tertiären Monaminliganden an Kupfer verhindert.

Die heteronuclearen Vierkerncluster in **4** und **5** sind nicht wie in **1b** planar, sondern sie sind entlang der Cu–Cu-Achse gefaltet, wodurch eine ekliptische Anordnung einander gegenüberliegender CO-Gruppen möglich wird. Besonders augenfällig ist die ekliptische Anordnung bei **4**, wo eine durch die Raumgruppe  $Pmn2_1$  vorgegebene Spiegelebene durch eine nichtkristallographische Spiegelebene ergänzt wird, so daß sich angenähert die Molekülsymmetrie  $C_{2v}$  ergibt.

## Experimentelles

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Die gebildeten Verbindungen sind bei  $-40^\circ\text{C}$  und unter Sauerstoffausschluß haltbar. IR- bzw.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auf den Spektrometern Perkin–Elmer 883 bzw. Bruker WH 300 aufgenommen. Die bei den einzelnen Verbindungen angegebenen Wellenzahlen beziehen sich auf den Bereich der CO-Valenzschwingungen. **1a** und **1b** werden nach der in [2] angegebenen Methode hergestellt.

*Ammin-( $\mu$ -tetracarbonylcobaltio)-(tetracarbonylcobaltio)- $\mu$ -( $\eta^2$ -1,3,5-trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan)dikupfer( $3\text{Cu-Co}$ ),  $[(\text{NH}_3)(\eta^2, \mu_2\text{-Me}_3\text{triaz})\text{Cu}_2\{\mu\text{-Co}(\text{CO})_4\}]_2$  (**2**)*

Zu einer Lösung von 0.523 g (1.95 mmol) **1a** in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-30^\circ\text{C}$  0.146 ml (1.02 mmol) 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan ( $\text{Me}_3\text{triaz}$ ) gegeben. Das Lösemittel wird nach 1 h Rühren bei  $-20^\circ\text{C}$  abgezogen und der Rückstand in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen. Einengen auf  $\approx 5$  ml, Überschichten mit 50 ml n-Pentan und Kristallisation bei  $-40^\circ\text{C}$  ergeben 0.540 g **2** = 90%. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2026\text{m}, 1938\text{s}, 1876\text{Sch}$ ; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2037\text{m}, 2029\text{m}, 1961\text{Sch}, 1941\text{s}, 1912\text{Sch}, 1873\text{Sch}$ . Für die Kristallstrukturbestimmung wurden Kristalle aus einem Ansatz **1a**/ $\text{Me}_3\text{triaz} = 1/2$  verwendet. Die Identität mit **2** wurde durch Bestimmung der Gitterkonstanten und durch Vergleich der IR-Daten überprüft.

*$\{\eta^2\text{-Bis}(\text{dimethylaminomethyl})\text{amin}\}\text{cupriotetracarbonylcobalt}(\text{Cu-Co}), [\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**3a**)*

(a) 0.389 g (1.45 mmol) **1a** werden bei  $-20^\circ\text{C}$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und 0.375 ml (2.75 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylmethyldiamin (tmmd) zugegeben. Es wird 1 h gerührt, zur Trockene eingengt, in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und das Lösemittel erneut abgezogen, dann wird der Rückstand in 5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 50 ml n-Pentan überschichtet. Bei  $-40^\circ\text{C}$  wird 0.140 g = 26.4% **3a** in Form hellgelber Nadeln erhalten.

(b) 0.503 g (1.00 mmol) **1b** werden bei  $-25^\circ\text{C}$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.136 ml (1.00 mmol) tmmd umgesetzt. Nach Abziehen des Lösemittels, Aufnehmen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Überschichten mit der zehnfachen Menge an n-Pentan kristallisiert

Tabelle 5

$[\{\eta^2\text{-PrN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**3b**). Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und  $U_{\text{eq}}$ -Werte in  $\text{pm}^2$  der Nichtwasserstoffatome (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Cu	762.1(2)	8119.8(4)	3701.0(4)	414(1)
Co	1947.7(3)	8158.8(6)	2500	421(1)
O(1)	1720(2)	10953(3)	3559(2)	607(9)
O(2)	504(2)	6622(4)	1588(2)	877(14)
O(3)	3069(2)	6263(4)	3735(3)	1143(18)
O(4)	2910(2)	9249(4)	734(2)	862(14)
N(1)	-251(2)	9509(3)	4010(2)	443(9)
N(2)	-837(2)	7537(3)	5018(2)	475(10)
N(3)	431(2)	6218(3)	4511(3)	486(10)
C(1)	1742(2)	9766(5)	3200(3)	475(13)
C(2)	1086(2)	7240(5)	1976(3)	650(14)
C(3)	2617(3)	7018(5)	3238(3)	700(16)
C(4)	2535(3)	8789(4)	1424(3)	562(14)
C(5)	-1020(2)	8624(5)	4239(3)	498(13)
C(6)	-519(2)	6173(4)	4621(3)	497(12)
C(7)	-454(3)	10428(6)	3088(4)	720(19)
C(8)	-78(3)	10465(5)	4916(3)	643(17)
C(9)	824(3)	6312(6)	5553(4)	693(17)
C(10)	697(3)	4832(5)	4033(5)	820(20)
C(11)	-1412(3)	7447(5)	5930(3)	513(14)
C(12)	-2300(3)	6864(6)	5717(3)	610(16)
C(13)	-2843(3)	6889(7)	6695(4)	790(20)

**3a** zusammen mit **4** und **1b** aus. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu} = 2019\text{m}, 1930\text{s}, 1902\text{Sch}, 1867\text{s}$ ; IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu} = 2020\text{m}, 1935\text{s}, 1900\text{Sch}, 1860\text{m}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2.49$  (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.84 (t,  $^3J$  4.4 Hz, 1H, NH); 3.56 (d,  $^3J$  4.4 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

$\{\eta^2\text{-N,N-Bis(dimethylaminomethyl)-n-propylamin}\}\text{cupriotetracarbonylcobalt}(\text{Cu-Co)$ ,  $[\{\eta^2\text{-PrN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**3b**)

Zu 0.212 g (0.82 mmol) **1a** in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden bei  $-25^\circ\text{C}$  0.335 ml (4.1 mmol) n-Propylamin gegeben und die Lösung bei gleicher Temperatur eingengt. Nach Zugabe von 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.55 ml (4.1 mmol) tmmd wird auf wenige ml eingengt und mit 100 ml n-Pentan überschichtet. Bei  $-40^\circ\text{C}$  kristallisieren nach einigen Wochen aus einem Öl Kristalle von **3b** aus. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\bar{\nu} = 2018\text{m}, 1926\text{s}, 1900\text{Sch}, 1865\text{s}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 0.85$  (t,  $^3J$  7.3 Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.4–1.5 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 2.45 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.79 (t,  $^3J$  7.8 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.46 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ).

#### Weitere Umsetzungen mit tmmd

Bei analog geführten Umsetzungen von tmmd mit (Ethylendiamin)cupriotetracarbonylcobalt(Cu-Co),  $[(\text{cn})\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  [2], und mit Tris(N-aminopiperidin)cupriotetracarbonylcobalt(Cu-Co),  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNH}_2)_3\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  [11], wurden lediglich die Ausgangsverbindungen zurückerhalten. Auch  $\text{NH}_3$  bzw. Propylamin allein reagieren mit tmmd in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Temperaturen bis  $0^\circ\text{C}$  bzw. bei RT nicht.

Tabelle 6

$[\{^n\text{PrN}(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\}\text{CuCo}(\text{CO})_4]$  (**3b**). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

Cu–Co	240.6(1)	Cu–N(1)	207.0(3)	Cu–N(3)	209.4(3)
Cu–C(1)	224.4(4)	Cu–C(2)	240.2(4)	Co–C(1)	175.5(4)
Co–C(2)	172.4(4)	Co–C(3)	175.5(5)	Co–C(4)	175.2(4)
O(1)–C(1)	118.3(5)	O(2)–C(2)	118.1(5)	O(3)–C(3)	117.5(6)
O(4)–C(4)	114.0(5)	N(1)–C(5)	147.9(5)	N(1)–C(7)	148.4(6)
N(1)–C(8)	147.8(5)	N(2)–C(5)	143.8(5)	N(2)–C(6)	143.9(5)
N2–C(11)	147.4(5)	N(3)–C(6)	149.1(4)	N(3)–C(9)	146.9(6)
N(3)–C(10)	147.1(6)	C(11)–C(12)	151.1(7)	C(12)–C(13)	151.1(7)
Co–Cu–N(1)	134.50(8)	Co–Cu–N(3)	121.20(8)		
N(1)–Cu–N(3)	103.3(1)	Cu–Co–C(1)	63.0(1)		
Cu–Co–C(2)	68.9(1)	Cu–Co–C(3)	96.1(1)		
Cu–Co–C(4)	155.4(1)	C(1)–Co–C(2)	117.8(2)		
C(1)–Co–C(3)	109.7(2)	C(1)–Co–C(4)	102.6(2)		
C(2)–Co–C(3)	112.5(2)	C(2)–Co–C(4)	105.4(2)		
C(3)–Co–C(4)	107.9(2)	Cu–Co–C(4)	115.4(1)		
Cu–N(1)–C(5)	108.7(2)	Cu–N(1)–C(7)	111.2(2)		
Cu–N(1)–C(8)	112.0(2)	C(5)–N(1)–C(7)	107.2(3)		
C(5)–N(1)–C(8)	108.6(3)	C(7)–N(1)–C(8)	108.9(3)		
C(5)–N(2)–C(6)	115.3(3)	C(5)–N(2)–C(11)	117.8(3)		
C(6)–N(2)–C(11)	116.1(3)	Cu–N(3)–C(6)	108.4(2)		
Cu–N(3)–C(9)	107.2(3)	Cu–N(3)–C(10)	116.5(3)		
C(6)–N(3)–C(9)	109.4(3)	C(6)–N(3)–C(10)	107.2(3)		
C(9)–N(3)–C(10)	108.1(4)	Co–C(1)–O(1)	167.8(3)		
Co–C(2)–O(2)	178.0(3)	Co–C(3)–O(3)	179.5(4)		
Co–C(4)–O(4)	177.5(4)	N(1)–C(5)–N(2)	110.9(3)		
N(2)–C(6)–N(3)	110.7(3)	N(2)–C(11)–C(12)	115.9(3)		
C(11)–C(12)–C(13)	111.1(4)				

*Bis*( $\mu$ -dimethylamincuprio)-*bis*(tetracarbonylcobalt)(4Cu–Co),  $[\{(Me_2NH)\text{-CuCo}(\text{CO})_4\}_2]$  (**4**)

Die Mutterlauge der Kristallisation von **3a**, Reaktion a, wird bis auf wenige ml eingeeengt und mit der zehnfachen Menge n-Pentan überschichtet. Es fällt ein Gemisch aus Kristallen von hellgelbem **3a** und orangefarbenem **4**. Bei der Herstellung von **3a** nach Methode b wird dieses Gemisch bereits bei der ersten Kristallisation erhalten. Zusätzlich findet man bei der zweiten Methode Kristalle von **1b**. **4**: IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2046\text{Sch}$ ,  $2027\text{m}$ ,  $1926\text{Sch}$ ,  $1891\text{s}$ . **2**: IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu = 2027\text{m}$ ,  $1928\text{s}$ .

*catena-di- $\mu$ - $\{\mu'$ -N : N'-hexamethylentetramin-dikupfer(Cu : Cu') $\}$ -bis*(tetracarbonylcobalt)(4Cu–Co)-Tetrahydrofuran,  $[(\mu\text{-N : N'-hmt})\{\text{CuCo}(\text{CO})_4\}_2]_{n/n} \cdot \text{THF}$  (**5**)

Zu 0.441 g (1.64 mmol) in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöstem **1a** und 0.391 g (3.28 mmol)  $\text{md} \cdot 2\text{HCl}$  werden bei  $-20^\circ\text{C}$  20 ml entgastes, bidest.  $\text{H}_2\text{O}$  geben und die Lösung auf  $1^\circ\text{C}$  aufgetaut. Nach 2 h Rühren wird ein gelber Feststoff unter Kühlung abfiltriert (aus der Dichlormethan-Phase des Filtrats läßt sich nach dem Trocknen, Einengen und Überschichten mit n-Pentan 0.161 g = 39% kristallines **1b** gewinnen). Der Feststoff wird mit 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Lösen in THF und Überschichten mit n-Pentan werden 0.124 g = 22.6%

Tabelle 7

$[(\text{Me}_2\text{NH})\text{CuCo}(\text{CO})_4]_2$  (**4**). Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und  $U_{\text{eq}}$ -Werte in  $10 \text{ pm}^2$  der Nichtwasserstoffatome (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Cu	1072.8(4)	7169(1)	3249(1)	49.2(2)
Co(1)	0	6736(2)	5000	47.0(3)
Co(2)	0	5859(2)	1630(1)	40.7(3)
O(1)	0	10942(8)	4454(5)	90(3)
O(2)	0	7110(10)	7323(4)	123(4)
O(3)	2050(4)	4236(7)	4787(3)	82(2)
O(4)	0	10192(9)	1441(5)	91(3)
O(5)	0	4960(10)	-644(4)	113(3)
O(6)	2003(4)	3450(6)	2182(3)	79(2)
N	2541(4)	8724(9)	3123(5)	100(2)
C(1)	0	9270(20)	4620(7)	63(3)
C(2)	0	6960(10)	6393(7)	77(3)
C(3)	1260(5)	5267(8)	4789(4)	57(2)
C(4)	0	8490(10)	1595(7)	55(3)
C(5)	0	5320(10)	229(7)	65(3)
C(6)	1237(5)	4476(8)	2031(4)	54(2)
C(7)	3066(6)	9410(10)	4083(5)	87(3)
C(8)	3245(6)	8370(10)	2270(5)	101(3)

gelbe Kristalle von **5** erhalten. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\tilde{\nu} = 2043\text{Sch}$ ,  $2032\text{s}$ ,  $1990\text{m}$ ,  $1959\text{s}$ ,  $1933\text{Sch}$ ,  $1917\text{s}$ ,  $1879\text{s}$ .

Bei der Verwendung von konz.  $\text{NH}_3$ -Lösung anstelle des Wassers fällt kein Niederschlag aus; ebenso wurde bei Umsetzungen von Hexamethylentetramin mit **1b** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  keine Reaktion beobachtet.

Tabelle 8

$[(\text{Me}_2\text{NH})\text{CuCo}(\text{CO})_4]_2$  (**4**). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle) *a*: Atom in  $-x, y, z$

Cu–Co(1)	253.8(1)	Cu–Co(2)	253.6(2)	Cu–Cu <i>a</i>	249.2(1)
Cu–N	200.7(5)	Cu–C(3)	232.5(5)	Cu–C(6)	237.7(5)
Co(1)–C(1)	177.1(10)	Co(1)–C(2)	174.9(9)	Co(1)–C(3)	178.6(6)
Co(2)–C(4)	177.4(8)	Co(2)–C(5)	179.0(9)	Co(2)–C(6)	178.4(6)
O(1)–C(1)	114.7(11)	O(2)–C(2)	116.9(10)	O(3)–C(3)	115.1(7)
O(4)–C(4)	116.2(10)	O(5)–C(5)	111.9(10)	O(6)–C(6)	114.2(7)
N–C(7)	142.3(9)	N–C(8)	136.5(9)		
Co(1)–Cu–Co(2)	114.11(3)	Cu–Co(1)–Cu <i>a</i>	58.80(2)		
Cu–Co(2)–Cu <i>a</i>	58.84(3)	C(1)–Co(1)–C(2)	100.7(4)		
C(1)–Co(1)–C(3)	119.6(2)	C(2)–Co(1)–C(3)	101.2(2)		
C(3)–Co(1)–C(3) <i>a</i>	110.0(3)	C(4)–Co(2)–C(5)	100.3(4)		
C(4)–Co(2)–C(6)	121.9(2)	C(5)–Co(2)–C(6)	99.8(2)		
C(6)–Co(2)–C(6) <i>a</i>	107.3(3)	Cu–N–C(7)	117.8(4)		
Cu–N–C(8)	118.7(5)	C(7)–N–C(8)	117.3(5)		
Co(1)–C(1)–O(1)	174.9(8)	Co(1)–C(2)–O(2)	179.6(9)		
Co(1)–C(3)–O(3)	171.1(5)	Co(2)–C(4)–O(4)	171.9(8)		
Co(2)–C(5)–O(5)	179.2(8)	Co(2)–C(6)–O(6)	171.7(5)		
Diederwinkel Co(1), Cu, Cu <i>a</i> –Cu <i>a</i> , Cu, Co(2)				148.88(5)	

Tabelle 9

$[(\mu\text{-}N:N'\text{-hmt})\{\text{CuCo}(\text{CO})_4\}_2]_{n/n'} \cdot \text{THF}$  (**5**). Lageparameter ( $\times 10^4$ ) und  $U_{\text{eq}}$ -Werte in  $\text{pm}^2$  der Nichtwasserstoffatome (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}}$
Cu(1)	4813.1(4)	-1566.7(3)	3382.0(2)	246(1)
Cu(2)	3281.0(4)	-2900.7(3)	2747.8(2)	239(1)
Co(1)	2619.2(4)	-1159.3(3)	2549.5(2)	230(1)
Co(2)	4938.2(5)	-3265.3(3)	3887.9(2)	242(1)
O(1)	1144(3)	327(2)	1636(1)	429(9)
O(2)	2968(3)	-3(2)	3926(1)	467(9)
O(3)	232(2)	-2423(2)	2803(2)	463(9)
O(4)	4836(3)	-1582(2)	1541(2)	490(10)
O(5)	6505(3)	-4863(2)	4612(2)	559(11)
O(6)	2082(3)	-3990(2)	4026(1)	553(10)
O(7)	6574(3)	-3167(2)	2561(1)	385(8)
O(8)	5044(3)	-1820(2)	5090(1)	450(9)
N(1)	2702(3)	-4026(2)	2016(1)	212(8)
N(2)	3546(3)	-5575(2)	1519(1)	211(7)
N(3)	1048(3)	-5349(2)	1720(2)	289(9)
N(4)	2080(3)	-4489(2)	708(1)	291(9)
C(1)	1714(3)	-256(2)	1988(2)	295(11)
C(2)	2940(3)	-504(2)	3409(2)	309(11)
C(3)	1230(3)	-1991(2)	2707(2)	316(11)
C(4)	3988(4)	-1451(2)	1958(2)	331(11)
C(5)	5891(4)	-4240(3)	4333(2)	344(11)
C(6)	3167(4)	-3691(3)	3912(2)	353(12)
C(7)	5886(4)	-3162(2)	3067(2)	301(11)
C(8)	5021(3)	-2328(2)	4580(2)	316(11)
C(9)	3866(3)	-4741(2)	2029(2)	231(10)
C(10)	1409(3)	-4547(2)	2228(2)	279(11)
C(11)	2217(3)	-6036(2)	1756(2)	270(10)
C(12)	2427(4)	-3684(2)	1218(2)	261(11)
C(13)	3231(4)	-5183(2)	739(2)	273(11)
C(14)	829(4)	-4977(3)	951(2)	375(11)
O(9)	1222(3)	2010(2)	4748(2)	654(11)
C(15)	1714(5)	2378(3)	4070(3)	555(17)
C(16)	1366(7)	3426(3)	4030(3)	640(20)
C(17)	258(7)	3555(4)	4582(3)	680(20)
C(18)	531(7)	2737(4)	5129(3)	651(19)

### Röntgenstrukturanalysen

Für die kristallographische Untersuchung wurde ein Siemens-Stoe AED oder ein Stoe-STADI-IV benutzt (Mo- $K_{\alpha}$ ,  $\omega/\vartheta$ -Abtastung). Die Untergrundintensität wurde vor und nach der Reflexintensität bestimmt. Die Intensitätsabnahme mit der Zeit wurde durch jeweils drei Reflexe, die alle 120 min gemessen wurden, bestimmt und entsprechend berücksichtigt. Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurde SHELXS-86 und SHELX-76 eingesetzt, Abstände und Winkel wurden mit PLATON berechnet, Strukturbilder wurden mit ORTEP gezeichnet. Die gemessenen Intensitäten wurden empirisch nach der Absorption korrigiert ( $\psi$ -Abtastung); alle Nicht-H-Atome wurden anisotrop verfeinert; bei **3b** und **4** wurden die H-Atome in berechneten Lagen (C-H = N-H = 96 pm) mit einem Temperaturfaktor (T.F.) für alle H-Atome einbezogen, bei **2**, **3a** und **5** wurden die H-Atome individuell isotrop

Tabelle 10

$[(\mu\text{-}N\text{:}N'\text{-hmt})\{\text{CuCo}(\text{CO})_4\}_2]_{n/n} \cdot \text{THF}$  (**5**). Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ( $^\circ$ ) (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle). *a*: Atom in  $1-x$ ,  $y-1/2$ ,  $1/2-z$ ; *b*: Atom in  $1-x$ ,  $y+1/2$ ,  $1/2-z$

Cu(1)–Cu(2)	256.8(1)	Cu(1)–Co(1)	254.4(1)	Cu(1)–Co(2)	251.7(1)
Cu(2)–Co(1)	251.0(1)	Cu(2)–Co(2)	253.62(9)	Cu(1)–C(2)	232.0(3)
Cu(1)–C(7)	251.4(3)	Cu(1)–C(8)	237.6(3)	Cu(1)–N(2) <i>b</i>	208.1(3)
Cu(2)–N(1)	208.0(3)	Cu(2)–C(3)	232.6(3)	Cu(2)–C(4)	256.8(3)
Cu(2)–C(6)	235.4(4)	Cu(2)–C(7)	254.0(4)	Co(1)–C(1)	178.6(3)
Co(1)–C(2)	178.8(3)	Co(1)–C(3)	179.4(3)	Co(1)–C(4)	178.3(4)
Co(2)–C(5)	178.1(4)	Co(2)–C(6)	179.5(4)	Co(2)–C(7)	178.0(4)
Co(2)–C(8)	178.8(3)	O(1)–C(1)	113.7(4)	O(2)–C(2)	115.1(4)
O(3)–C(3)	114.8(4)	O(4)–C(4)	115.1(5)	O(5)–C(5)	113.9(5)
O(6)–C(6)	114.7(5)	O(7)–C(7)	115.3(4)	O(8)–C(8)	114.8(4)
N(1)–C(9)	148.8(4)	N(1)–C(10)	150.2(4)	N(1)–C(12)	150.3(4)
N(2)–C(9)	148.8(4)	N(2)–C(11)	150.8(4)	N(2)–C(13)	150.2(4)
N(3)–C(10)	145.8(4)	N(3)–C(11)	146.4(4)	N(3)–C(14)	146.5(5)
N(4)–C(12)	146.1(4)	N(4)–C(13)	145.8(4)	N(4)–C(14)	146.5(5)
O(9)–C(15)	142.2(6)	O(9)–C(18)	140.4(6)	C(15)–C(16)	148.8(6)
C(16)–C(17)	150.6(9)	C(17)–C(18)	150.4(8)		
Co(1)–Cu(1)–Co(2)	115.59(4)	Co(1)–Cu(2)–Co(2)	116.14(4)		
Cu(1)–Co(1)–Cu(2)	61.07(4)	Cu(1)–Co(2)–Cu(2)	61.08(4)		
Cu(2)–Cu(1)–N(2) <i>b</i>	156.02(8)	Cu(1)–Cu(2)–N(1)	158.73(9)		
C(1)–Co(1)–C(2)	99.9(1)	C(1)–Co(1)–C(3)	101.7(1)		
C(1)–Co(1)–C(4)	100.0(2)	C(2)–Co(1)–C(3)	106.0(2)		
C(2)–Co(1)–C(4)	122.2(2)	C(3)–Co(1)–C(4)	121.9(2)		
C(5)–Co(2)–C(6)	101.2(2)	C(5)–Co(2)–C(7)	98.8(2)		
C(5)–Co(2)–C(8)	104.2(2)	C(6)–Co(2)–C(7)	125.6(2)		
C(6)–Co(2)–C(8)	102.6(2)	C(7)–Co(2)–C(8)	120.6(1)		
Co(1)–C(1)–O(1)	179.3(3)	Co(1)–C(2)–O(2)	169.6(3)		
Co(1)–C(3)–O(3)	171.3(3)	Co(1)–C(4)–O(4)	174.8(3)		
Co(2)–C(5)–O(5)	179.5(3)	Co(2)–C(6)–O(6)	170.9(3)		
Co(2)–C(7)–O(7)	173.6(3)	Co(2)–C(8)–O(8)	171.1(3)		
Cu(2)–N(1)–C(9)	108.8(2)	Cu(2)–N(1)–C(10)	112.9(2)		
Cu(2)–N(1)–C(12)	112.2(2)	C(9)–N(2)–Cu(1) <i>a</i>	109.8(2)		
C(11)–N(2)–Cu(1) <i>a</i>	110.0(2)	C(13)–N(2)–Cu(1) <i>a</i>	114.6(2)		
C(9)–N(1)–C(10)	107.7(2)	C(9)–N(1)–C(12)	107.7(2)		
C(10)–N(1)–C(12)	107.3(3)	C(9)–N(2)–C(11)	107.3(2)		
C(9)–N(2)–C(13)	107.7(2)	C(11)–N(2)–C(13)	107.1(3)		
C(10)–N(3)–C(11)	108.7(3)	C(10)–N(3)–C(14)	108.9(3)		
C(11)–N(3)–C(14)	109.1(3)	C(12)–N(4)–C(13)	109.9(3)		
C(12)–N(4)–C(14)	108.8(3)	C(13)–N(4)–C(14)	108.3(3)		
N(1)–C(9)–N(2)	112.7(2)	N(1)–C(10)–N(3)	111.9(3)		
N(2)–C(11)–N(3)	111.6(2)	N(1)–C(12)–N(4)	111.4(2)		
N(2)–C(13)–N(4)	112.0(3)	N(3)–C(14)–N(4)	111.9(3)		
C(15)–O(9)–C(18)	110.4(3)	O(9)–C(15)–C(16)	107.7(4)		
C(15)–C(16)–C(17)	104.4(4)	C(16)–C(17)–C(18)	103.7(5)		
O(9)–C(18)–C(17)	107.0(4)				
Diederwinkel Co(1), Cu(1), Cu(2)–Cu(1), Cu(2), Co(2)				159.3(2)	

mit freien Lageparametern verfeinert. Bei **2**, **3b** und **4** wurde nach der sekundären Extinktion korrigiert. Der größte Wert für Verschiebung/Fehler im letzten Verfeinerungszyklus war für alle Strukturbestimmungen  $\leq 0.001$ . Für die in der enan-



Tabelle 11

Kristallographische Daten für 2, 3a, 3b, 4 und 5

	2	3a	3b	4	5
Formel	$C_{14}H_{16}Co_2Cu_2N_4O_8$	$C_{10}H_{17}CoCuN_3O_4$	$C_{13}H_{23}CoCuN_3O_4$	$C_{12}H_{14}Co_2Cu_2N_2O_8$	$C_{18}H_{20}Co_2Cu_2N_4O_9$
Formelmasse	615,277	365,741	407,822	559,210	681,336
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1,2_1$	$Pca2_1$	$Pmn2_1$	$P2_1/c$
<i>a</i> (pm)	881,9(4)	909,7(5)	1561,7(8)	1161,3(4)	955,5(2)
<i>b</i> (pm)	1692,8(9)	1108,1(6)	917,8(5)	673,7(2)	1383,8(4)
<i>c</i> (pm)	1449,6(7)	1494,3(8)	1278,5(6)	1251,3(4)	1781,6(5)
$\beta$ (°)	92,42(3)	90	90	90	94,06(4)
<i>V</i> / <i>Z</i> (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> )	540,5(5)	376,6(4)	458,1(5)	489,5(3)	587,4(3)
<i>Z</i>	4	4	4	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$	1,8902(17)	1,6128(17)	1,4782(16)	1,8971(12)	1,9260(10)
Kristall (10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> )	15 × 20 × 40	25 × 35 × 53	55 × 43 × 30	13 × 19 × 53	10 × 15 × 43
Meßtemperatur (°C)	-74	-65	-65	-63	20
<i>N</i> ( <i>hkl</i> ) für Metrik	21	44	40	43	46
$\vartheta_{\text{min}} - \vartheta_{\text{max}}$ (Metrik)	12,2–25,4°	20–28,5°	22,3–30,6°	20,7–28,5°	10,4–22,6°
$\vartheta_{\text{min}} - \vartheta_{\text{max}}$ ( <i>I</i> <sub><i>hkl</i></sub> )	3–50°	3–54°	3–54°	3–50°	3–50°
<i>N</i> <sub><i>hkl</i></sub> mit <i>I</i> > 0	3565	3269	3911	1781	3834
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	35,0	24,3	20,8	37,2	32,3
<i>T</i> <sub>min</sub>	0,2252	0,3733	0,3241	0,3074	0,4769
<i>T</i> <sub>max</sub>	0,4951	0,4596	0,4794	0,4477	0,5912
<i>g</i>	0,00066(2)	-	0,00072(5)	0,00367(5)	-
<i>N</i> <sub>Parameter</sub>	344	240	249	140	396
<i>R</i>	0,032	0,026	0,033	0,030	0,032
<i>R</i> <sub>w</sub>	0,024	0,019	0,025	0,020	0,024
$\Delta F: (e/10^6 \text{ pm}^3)_{\text{max}}$	0,58	0,49	1,46	0,84	0,41
$\Delta F: (e/10^6 \text{ pm}^3)_{\text{min}}$	-0,35	-0,43	-0,73	-0,98	-0,35

tiomorphen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  kristallisierende Verbindung **3a** ergab die Aufstellung mit umgekehrter Polarität  $R = 0.027$  und  $R_w = 0.020$ . Die angegebenen  $R$ -Werte sind definiert durch  $R = \Sigma \Delta / \Sigma |F_o|$  und  $R_w = \{\Sigma (w\Delta^2) / \Sigma (wF_o^2)\}^{-1/2}$ ,  $\Delta = \|F_o\| - \|F_c\|$ , T.F. sind definiert durch  $\exp\{-2\pi^2(\Sigma_{i,j} U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*)\}$ . Einzelheiten der Kristallstrukturbestimmungen sind in Tabelle 11 zusammengefaßt; das Ergebnis der Strukturanalysen ist in den Tabellen 1 bis 10 zusammengestellt.

Die Figuren 1 bis 5 zeigen die ermittelten Strukturen (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei der Darstellung der Schwingungsellipsoide; bei den Carbonylgruppen  $C(n)-O(n)$  und bei weiteren Atomen  $C(n)$  ist nur  $n$  angegeben); Cu–C-Abstände  $< 260$  pm sind durch dünne Bindungsstriche hervorgehoben.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen ( $x, y, z, U_{ij}$  der Nicht-H-Atome  $U$ ; weitere Abstände und Winkel,  $F_o/F_c/\sigma(F_o)$ ) können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55681, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

### Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (KI 624/2-2) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

### Literatur

- 1 R. Fuchs und P. Klüfers, Z. Naturforsch., Teil B, 46 (1991) 507.
- 2 M. Achternbosch, H. Braun, R. Fuchs, P. Klüfers, A. Selle und U. Wilhelm, Angew. Chem., 102 (1990) 825; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 29 (1990) 783.
- 3 G. Doyle, K.A. Eriksen und D. van Engen, Organometallics, 4 (1985) 877.
- 4 D.J. Darensbourg, Chi-Shan Chao, C. Bischoff und J. Reibenspies, Inorg. Chem., 29 (1990) 4637.
- 5 J.M.Z. Gladych und D. Hartley, in D. Barton, W.D. Ollis (Hrsg.), Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1979, S. 82.
- 6 J.F. Walker, Formaldehyde, 3rd ed., Reinhold Publ. Corp., New York, 1964, S. 511.
- 7 M. Achternbosch und P. Klüfers, unveröffentlicht.
- 8 P. Klüfers, Z. Kristallogr., 167 (1984) 253.
- 9 H. Crabtree und M. Lavin, Inorg. Chem., 25 (1986) 805.
- 10 J.E. Huheey, Anorganische Chemie, de Gruyter, Berlin, 1988, S. 255f.
- 11 R. Fuchs und P. Klüfers, unveröffentlicht.