

Journal of Organometallic Chemistry, 391 (1990) 247–257
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 20816

Komplexchemie perhalogenerter Cyclopentadiene und Alkine

VI *. Reaktion von Dichlorethin mit $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$. Strukturen von $(\text{CpCo})(\eta^4\text{-C}_7\text{Cl}_6\text{O})$, $[\text{CpCo}]_2[\mu\text{-(}\eta^1, \eta^2\text{)}_2\text{-C}_5\text{Cl}_4\text{O}]$ und $[\eta^4\text{-(CpCo-CCl=CCl-CCl=CCl)}](\text{CoCp})$

Karlheinz Sünkel *

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstr.1, D-8000 München 2 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 13. Februar 1990)

Abstract

The reaction of $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ with $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ gives hexachlorobenzene in addition to at least six different products, three of which were characterized by X-ray crystallography: The first π -complex of hexachlorotropone, $(\text{CpCo})(\eta^4\text{-C}_7\text{Cl}_6\text{O})$, shows η^4 -coordination of the two non-conjugated double bonds, which has not been previously observed in other complexes having cycloheptatrienone ligands. The structure of a 1,2-dicobaltacycloheptadienone is also described for the first time. Finally, the structure of a bimetallic tetrachlorocobaltacyclopentadiene has been verified by XRD methods.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{CO})_2$ mit $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ ergibt neben Hexachlorbenzol mindestens sechs verschiedene Produkte, von denen drei durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten: Der erste π -Komplex von Hexachlortropon, $(\text{CpCo})(\eta^4\text{-C}_7\text{Cl}_6\text{O})$ weist η^4 -Koordination zweier nicht benachbarter Doppelbindungen auf, was bisher in anderen Komplexen mit Cycloheptatrienon-Liganden nicht beobachtet wurde. Ebenfalls zum erstenmal wird die Struktur eines 1,2-Dikobaltacycloheptadienons beschrieben. Schließlich konnte die Struktur eines bimetalischen Tetrachlorocobaltacyclopentadienons kristallographisch bestätigt werden.

Einleitung

Mit wohl keinem anderen Metallkomplex wurde eine solche Vielzahl von Produkttypen bei der Reaktion mit Alkinen erhalten wie mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$: einfache ein-

* V. Mitteilung siehe Ref. 1.

und mehrkernige π -Komplexe, Kobaltole, Cyclobutadien-, η^4 -Benzol-, Alkylidin- und Cyclopentadienon-Komplexe, Metallacyclobutenone, schließlich sogar Cycloadditionsprodukte des koordinierten Cyclopentadienylrings mit dem Alkin [2–11]. Trotz – oder wegen – seiner hohen Reaktivität [12] ist die Reaktion von Dichlorethin mit Übergangsmetall-Komplexen nur vereinzelt untersucht worden. Dabei zeigte sich jedoch ein durchaus normales Verhalten sowohl gegenüber Carbonyl-Komplexen [13–15] als auch Metallhalogeniden in hohen Oxidationsstufen [16]. Wir haben kürzlich die Umsetzung mit $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ beschrieben [17]. In Fortführung dieser Arbeiten berichten wir hier über die Umsetzung von $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$.

Ergebnisse und Diskussion

$\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ reagieren nach einer gewissen Induktionszeit unter starkem Aufschäumen zu einer schwarzen Masse, aus der nach chromatographischer Aufarbeitung neben C_6Cl_6 sechs Reaktionsprodukte isoliert werden konnten. Das Auffinden von Hexachlorbenzol in verschiedenen Fraktionen der chromatographischen Trennung legt nahe, daß sich dieses als Zersetzungsprodukt verschiedener Komplexe erst auf der Säule bildet. Die spektroskopischen Daten der übrigen Produkte (siehe Tab. 1) zeigen die folgenden Verbindungstypen auf:

(a) Die beiden IR-Banden von **1** zwischen 1600 und 2100 cm^{-1} weisen auf einen carbonylverbrückten Komplex mit zusätzlicher Ketofunktion hin. Das Auftreten zweier eng benachbarter Cyclopentadienyl-Signale sowohl im ^1H - als auch ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt kleine Unterschiede in der chemischen Umgebung der Kobalt-Atome auf. Ein zweikerniger Komplex mit einer Kobaltacyclobuten-Struktureinheit – wie sie schon früher einmal postuliert wurde [11] – könnte diese spektroskopischen Befunde erklären.

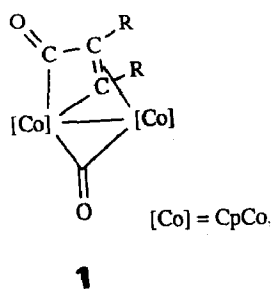


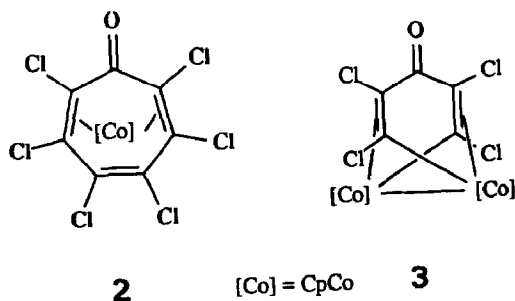
Tabelle 1

Spektroskopische Daten von 1–6 ^a

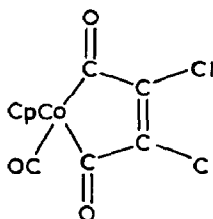
Verbindung	IR($\nu(\text{C}\equiv\text{O}, \text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{C})$)	^1H -NMR: $\delta(\text{CP})$	^{13}C -NMR: $\delta(\text{Cp})$
1	1840, 1620	4.62, 4.58	96.7, 94.9
2	1645	4.49	
3	1700	4.43	
4	2038, 1778, 1729	4.19	89.5
5		4.53, 4.56	88.2, 88.0
6		4.68, 4.53	86.1, 84.4

^a NMR-Spektren in C_6D_6 , IR-Spektren in Nujol.

(b) Die beiden Komplexe **2** und **3** enthalten nach ihren IR-Spektren ketonische Carbonylgruppen, aber keine terminalen oder verbrückenden CO-Liganden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit nur einem Cyclopentadienyl-Signal sprechen für einkernige oder symmetrische zweikernige Komplexe. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte **2** als einkerniger Komplex mit Hexachlortropon und **3** als zweikerniges Dimetallacycloheptadienon charakterisiert werden.

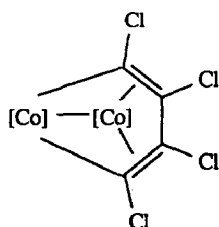


(c) Die drei IR-Banden zwischen 2100 und 1700 cm^{-1} im Spektrum von **4** lassen auf eine Struktur mit einem Dichlormaleoyl-Liganden schließen [18]:



(d) **5** besteht möglicherweise aus einem Produktgemisch aus einer Cycloaddition zwischen $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$ und C_5H_5 -Liganden, wie sie schon einmal beschrieben wurde [8]. $^{13}\text{C-NMR}$ -Untersuchungen zeigen sowohl vinyliche C-Cl- als auch C-H-Gruppen sowie eine Vielzahl sekundärer CH_2 - und tertiärer CH-Gruppen auf; eine eindeutige Zuordnung erscheint nicht möglich. Die Lage einiger ^{13}C -Signale läßt auf den Einbau einer oder mehrerer Diethylether-Einheiten schließen. Dies könnte als Folge einer Radikal-induzierten Zersetzung von $\text{ClC}\equiv\text{CCl} \cdot \text{OEt}_2$ eingetreten sein [12].

(e) Bei **6** sollte es sich um einen zweikernigen Komplex mit verschiedener Umgebung der Kobalt-Atome ohne Metallcarbonyl- oder Ketogruppen handeln; dies konnte auch durch Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (siehe unten).



6 [Co] = CpCo.

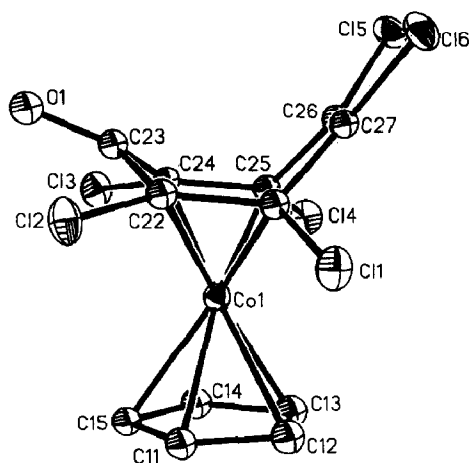


Fig. 1. Struktur von **2** im Kristall (H-Atome weggelassen).

Kristallstrukturanalyse von **2**

Die Struktur von **2** im Kristall ist in Fig. 1 gezeigt. Auffälligstes Merkmal ist die Koordination des Hexachlortropons über zwei nicht benachbarte Doppelbindungen, im Unterschied zu den wenigen bisher bekannten Strukturen von Tropon-Komplexen [19].

Hier liegt nun eher ein Cyclopentadienylkobalt-Komplex mit zwei Monoolefinen vor. Die vier koordinierten C-Atome liegen exakt in einer Ebene, die mit der Cyclopentadienyl-Ringebene einen Winkel von 5.3° einschließt, also nahezu parallel zu dieser ist. Bedingt durch die zwischen den beiden koordinierten Doppelbindungen liegenden CO- und ClC=CCl-Gruppen werden die vier Chlor-Substituenten unter diese Ebene in Richtung auf das Co-Atom gedrückt, wobei der Effekt auf der Carbonylseite erwartungsgemäß mit etwa 31 pm deutlich geringer ist als auf der anderen Seite mit durchschnittlich 51 pm. Die C–C-Bindungslängen im Siebenring sind in drei Gruppen unterteilt. Die koordinierten Doppelbindungen sind mit durchschnittlich 141.5(10) pm im üblichen Rahmen und gut 10 pm länger als die unkoordinierte C=C-Bindung. Ein umgekehrter Trend ist bei den zugehörigen C–Cl-Bindungslängen angedeutet, wenn auch nicht so deutlich ausgeprägt. Die übrigen Bindungslängen entsprechen typischen Einfachbindungen (Tab. 2) [20*].

2 ist unseres Wissens der erste Komplex mit Hexachlortropon, das auch bis vor kurzem schwierig darstellbar war und dessen Reaktivität nur wenig untersucht wurde [21].

Kristallstrukturanalyse von **3** [22*]

Wie man Fig. 2 entnehmen kann, handelt es sich bei **3** um ein recht komplexes Molekül. Ein Tetrachlorpentadien-3-on verbrückt die beiden Kobalt-Atome in einer

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 2

Wichtige Bindungslängen (pm) und Winkel (°) in **2**

Co(1)–C(21)	203.2(7)	Co(1)–C(22)	202.6(8)	Co(1)–C(24)	201.6(7)
Co(1)–C(25)	201.2(8)	C(21)–C(22)	141.8(9)	C(22)–C(23)	149.1(10)
C(23)–C(24)	149.8(12)	C(24)–C(25)	141.0(10)	C(25)–C(26)	151.2(9)
C(26)–C(27)	131.0(11)	C(21)–Cl(1)	177.2(7)	C(22)–Cl(2)	174.9(9)
C(23)–O(1)	122.8(9)	C(24)–Cl(3)	174.4(7)	C(25)–Cl(4)	176.5(9)
C(26)–Cl(5)	172.5(9)	C(27)–Cl(6)	172.8(7)		
C(22)–C(23)–C(24)	108.4(6)	C(22)–C(23)–O(1)	124.2(8)	C(24)–C(23)–O(1)	123.9(6)
C(25)–C(26)–C(27)	117.0(7)	C(25)–C(26)–Cl(5)	119.0(6)	C(27)–C(26)–Cl(5)	123.6(6)
C(21)–C(27)–C(26)	117.8(6)	C(21)–C(27)–Cl(6)	118.8(6)	C(26)–C(27)–Cl(6)	123.0(6)

Weise, daß jedes Co-Atom mit drei C-Atomen dieses Brückenliganden verbunden ist. Durch die Co–Co-Bindung (241 pm) erhält jedes Co-Atom die 18-Elektronenschale. Verbindungen dieses Typs sind als Produkte der Reaktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit inneren Alkinen seit langem bekannt [23]; auch einige Cyclopentadienrhodium-derivate [10a,24,25] sowie Ruthenium-Komplexe [26] sind beschrieben worden; mit Kobalt sind derartige Verbindungen bisher noch nicht

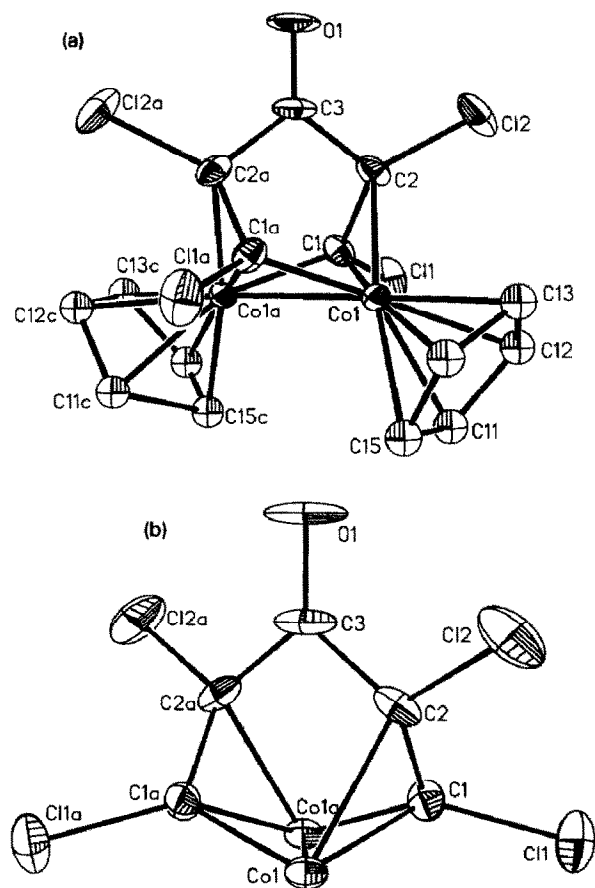


Fig. 2. Zwei Ansichten der Struktur von **3** im Kristall (H-Atome weggelassen): (a) mit (b) ohne Cyclopentadienyl-Ringe.

Tabelle 3

Wichtige Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in **3**

Co(1)–C(1)	193.5(11)	Co(1)–C(2)	204.6(11)	Co(1)–C(1A)	187.7(9)
Co(1)–Co(1A)	241.1(4)	C(1)–C(2)	142.1(16)	C(2)–C(3)	148.5(12)
C(1)–Cl(1)	174.6(9)	C(2)–Cl(2)	174.8(10)	C(3)–O(1)	120.1(16)
Co(1)–C(1)–Cl(1)	126.5(6)	Co(1)–C(1)–C(2)	73.3(7)	Co(1)–C(1)–Co(1A)	78.4(4)
Co(1A)–C(1)–Cl(1)	126.5(7)	Co(1A)–C(1)–C(2)	113.1(6)	Cl(1)–C(1)–C(2)	119.2(7)
Co(1)–C(2)–Cl(2)	121.0(6)	Co(1)–C(2)–C(1)	64.9(6)	Co(1)–C(2)–C(3)	107.4(6)
C(3)–C(2)–Cl(2)	116.0(7)	C(3)–C(2)–C(1)	112.6(8)	Cl(2)–C(2)–C(1)	124.2(7)
C(2)–C(3)–O(1)	125.7(6)	C(2)–C(3)–C(2A)	108.7(11)	C(1)–Co(1)–C(1A)	90.4(4)

strukturell charakterisiert worden. In **3** sind die drei Co–C-Bindungen unterschiedlich lang, wobei die beiden Abstände zu den symmetrieäquivalenten C(1)-Atomen noch im Rahmen der üblichen Co–C- σ -Bindungslängen bleiben, während Co–C(2) im selben Bereich wie die Co–Cp-Abstände liegt. Diese Abstände entsprechen den in $(\text{CpRh})_2[(\text{CF}_3\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CCH}_3)]$ gefundenen Werten [24]. Die Bindung C(1)–C(2) ist gleich lang wie die koordinierten Doppelbindungen in **2**; dasselbe gilt für die Einfachbindung C(2)–C(3) (Tab. 3).

Kristallstrukturanalyse von **6**

Wie man aus Fig. 3 ersieht, handelt es sich hierbei um ein Cobaltol [2]. Eine Metallacyclopentadien-Einheit dient als π -Ligand für ein weiteres Kobalt-Atom,

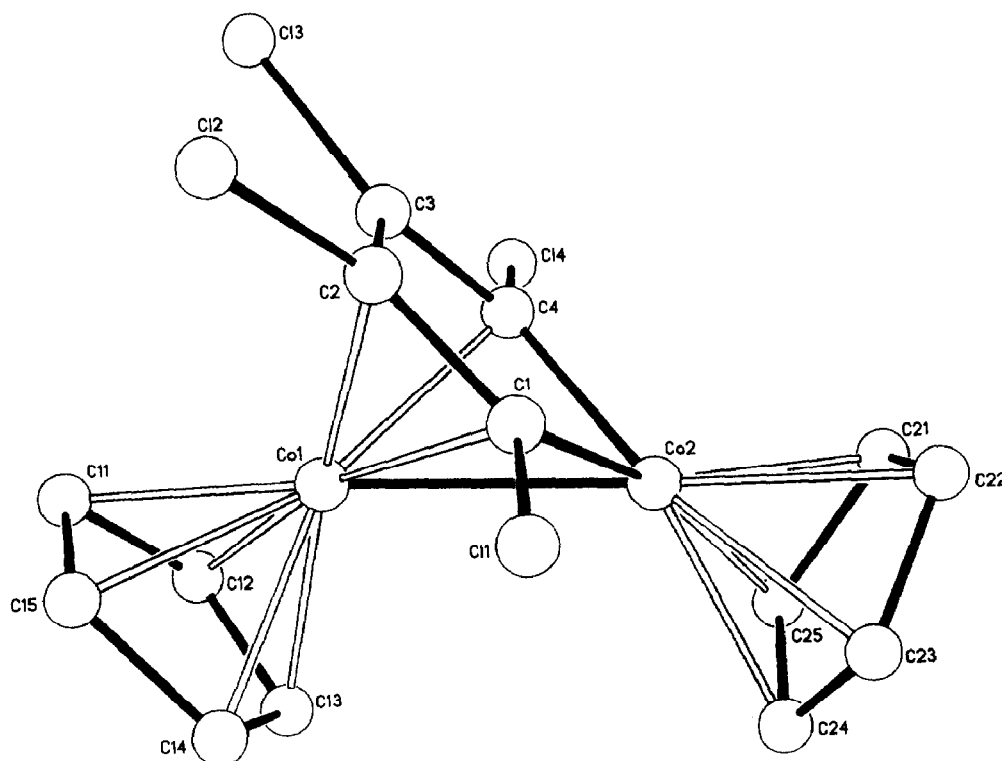


Fig. 3. Struktur von **6** im Kristall (H-Atome weggelassen).

Tabelle 4

Wichtige Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$) in **6**

Co(1)–Co(2)	243.0(2)	Co(1)–C(1)	208.6(11)	Co(1)–C(2)	204.3(12)
Co(1)–C(3)	204.0(12)	Co(1)–C(4)	205.1(12)	Co(1)–C(11)	205.0(11)
Co(1)–C(12)	203.1(13)	Co(1)–C(13)	201.7(12)	Co(1)–C(14)	202.6(11)
Co(1)–C(15)	204.7(10)	Co(2)–C(1)	187.1(12)	Co(2)–C(4)	185.2(12)
C(1)–Cl(1)	174.6(12)	C(2)–Cl(2)	170.3(12)	C(3)–Cl(3)	172.3(12)
C(4)–Cl(4)	176.1(12)				
C(1)–Co(2)–C(4)	82.3(5)	Co(2)–C(1)–C(2)	118.2(8)	Co(2)–C(4)–C(3)	118.4(9)
C(1)–C(2)–C(3)	110.0(10)	C(2)–C(3)–C(4)	111.0(10)		

das auf diese Weise sandwichartig von zwei Fünfringen, die einen Winkel von 1.1° miteinander einschließen, koordiniert wird. Dabei sind die Abstände zur C_5H_5 -Ringebene und der C_4Cl_4 -Ebene identisch; das zweite Kobalt-Atom und die vier Chlor-Substituenten sind im Mittel mit 6.2 pm nur unwesentlich aus der letzteren Ebene herausgehoben. Der Co–Co-Abstand (243 pm) ist dem in **3** gefundenen praktisch gleich (Tab. 4). Die Abstände von Co(2) zu den benachbarten C-Atomen im Fünfring entsprechen normalen Co–C- σ -Bindungen, wie es auch für die kurze Co–C(1)-Bindung in **3** gefunden wurde.

Komplexe wie **3** und **6** werden als Vorstufen für Cyclopentadienon- bzw. Cyclobutadien-Komplexe angesehen [2,23,27], die hier aber nicht nachgewiesen werden konnten. Ob dies daran liegt, daß sie nicht gebildet wurden, oder bei der Aufarbeitung zersetzt wurden, muß weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden unter trockenem Stickstoff in nach den üblichen Verfahren absolutierten und mit Stickstoff gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Dichlorethin [28] und Dicarboxylcyclopentadienyl-kobalt [29] wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die chromatographischen Trennungen wurden in einer wassergekühlten Säule von 5 cm Durchmesser und 100 cm Länge an Kieselgel 60 (Merck) durchgeführt. Die Kristallstrukturanalysen wurden an einem Syntex-Nicolet-Diffraktometer R3 (Mo- K_{α} -Strahlung, Graphit-Monochromator, ω -Scan) durchgeführt (Tab. 5–8). Die zur Struktur-Lösung verwendeten Programme waren SHELXS 76, SHELXTL 4.1 und SHELXTL Plus [30*].

Umsetzung von $CpCo(CO)_2$ mit $ClC\equiv CCl$

4.02 g $CpCo(CO)_2$ (22.3 mmol) werden in 40 ml Et_2O gelöst und mit 6.6 ml einer etherischen Lösung von $ClC\equiv CCl$ (ca. 23.1 mmol) versetzt. Nach etwa 1.5 h bei Raumtemperatur ist plötzliche starke Gasentwicklung unter Verfärbung nach braunschwarz zu beobachten. Nach 24 h wird abgefrittet und der Niederschlag mit 100 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden bis auf 50 ml eingengt und dann auf $-78^{\circ}C$ gekühlt. Nach 4 d bei dieser Temperatur wird von Niederschlag (C_6Cl_6) abdekantiert und die Lösung im Vakuum vollständig eingengt, wobei ein schwarzes Öl zurückbleibt. Dieses wird sechsmal mit je 20 ml Hexan jeweils über Nacht extrahiert.

Tabelle 5

Kristallographische Angaben zu den Strukturuntersuchungen

	2	3	6
Molekülformel	$C_{12}H_5Cl_6CoO$	$C_{15}H_{10}Cl_4Co_2O$	$C_{14}H_{10}Cl_4Co_2$
Molmasse	436.81	465.91	437.89
Kristallgröße (mm)	$0.38 \times 0.35 \times 0.01$	$0.35 \times 0.40 \times 0.45$	$0.45 \times 0.35 \times 0.28$
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/c$	$Pna2_1$
a (pm)	1459.7(5)	1667.3(6)	1430.2(4)
b (pm)	737.6(2)	816.8(3)	910.3(3)
c (pm)	2793.1(11)	1249.6(3)	1174.7(3)
α (°)			
β (°)	107.98(3)	110.45(2)	
γ (°)			
V (pm ³)	2.860(2)	1.594(1)	1.5294(7)
Z	8	4	4
μ (Mo- K_α)(cm ⁻¹)	23.2	27.5	28.57
Absorptionskorrektur			
minimale Transmission	0.115	0.068	0.082
maximale Transmission	0.163	0.095	0.110
gemessene Reflexe	4403	2767	1404
2θ -Bereich	4–45°	4–50°	4–50°
Indexbereich	+ h , + k , + l	± h , + k , + l	+ h , + k , + l
davon unabhängig	1819	1253	1245
davon beobachtet	1345	896	1173
Anzahl verfeinerter Parameter	119	70	92
Lösungsmethode	direkte	direkte	direkte
anisotrope Atome	Co, Cl	Co, Cl, C(1–3), O	Co, Cl
H-Atome berechnet	ja	ja	ja
R	0.0497	0.0654	0.0544
R_w	0.0497	0.0653	0.0585
maximale Restelektronendichte	0.45	0.79	1.00

Der Rückstand wird in wenig Et₂O aufgenommen und an Silicagel chromatographiert. Mit Ether eluiert man zunächst eine braunschwarze Bande, die nach Abziehen des Lösungsmittels ein schwarzes Pulver hinterläßt: 1. Dies ist in Benzol sowie polaren Lösungsmitteln wie Methanol, Aceton oder Essigester löslich. Aus Benzol scheidet sich beim Stehen ein Gemisch aus einer glasartigen schwarzen Masse und orangen Kriställchen ab. Gef.: C, 41.90; H, 3.20. $C_{14}H_{10}Cl_2Co_2O_2$ (399.0) ber.: C, 42.14; H, 2.53%.

Mit mehr Ether läßt sich von der Säule eine weitere braunschwarze Bande eluieren, die beim Einengen im Vakuum ein ebenfalls schwarzes Pulver hinterläßt. Dieses stellt ein Gemisch von 2 und 3 dar. Beim Stehen einer Benzollösung kristallisieren orange und schwarze Kristalle nebeneinander aus, die mechanisch voneinander getrennt werden können. Bei den ersteren handelt es sich um 2, bei letzteren um 3. Die gesammelten Hexanextrakte werden bis auf etwa 60 ml eingeeengt und dann auf –78°C gekühlt. Beim Stehen über Nacht bildet sich ein Niederschlag, der isoliert und wegen seines Gehalts an C₆Cl₆ aus Hexan umkristallisiert wird: 4. Es handelt sich um ein gelbes Pulver, das sublimiert werden kann.

Tabelle 6

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) (pm^2) von 2

	x	y	z	U
Co(1)	1502(1)	11634(1)	1081(1)	31(1)
C(11)	2044(7)	13732(11)	744(5)	38(3)
C(12)	2173	14146	1257	47(3)
C(13)	1251	14186	1328	49(3)
C(14)	552	13797	859	44(3)
C(15)	1042	13517	498	36(3)
C(11A)	2257(13)	13999(44)	1018(18)	5(10)
C(12A)	1756	14203	1377	3(10)
C(13A)	757	13992	1123	15(11)
C(14A)	640	13658	607	12(11)
C(15A)	1567	13662	542	33(13)
C(21)	2650(5)	10033(10)	1424(3)	33(2)
C(22)	2203(5)	9456(11)	922(3)	36(2)
C(23)	1241(5)	8558(11)	747(3)	35(2)
C(24)	574(5)	9538(10)	972(3)	31(2)
C(25)	840(5)	10130(10)	1477(3)	35(2)
C(26)	1579(5)	9071(10)	1878(3)	36(2)
C(27)	2460(5)	9052(10)	1853(3)	32(2)
O(1)	969(4)	7585(7)	373(2)	46(1)
Cl(1)	3826(1)	10956(3)	1574(1)	48(1)
Cl(2)	2831(1)	9356(3)	481(1)	51(1)
Cl(3)	-622(1)	9578(3)	589(1)	53(1)
Cl(4)	-56(1)	11100(3)	1700(1)	49(1)
Cl(5)	1204(2)	7782(3)	2298(1)	53(1)
Cl(6)	3366(2)	7738(3)	2243(1)	52(1)

Tabelle 7

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) (pm^2) von 3

	x	y	z	U
Co(1)	4327(1)	2143(2)	2658(1)	37(1)
Cl(1)	4092(2)	2010(5)	-65(2)	82(1)
Cl(2)	3328(2)	-963(4)	1047(3)	90(2)
C(1)	4602(6)	1416(13)	1354(8)	46(4)
C(2)	4297(6)	22(12)	1774(9)	49(4)
C(3)	5000	-1038(16)	2500	62(8)
O(1)	5000	-2508(11)	2500	108(9)
C(11)	3686(9)	4349(16)	2182(11)	53(2)
C(12)	3098	3024	1921	53(2)
C(13)	3193	2186	2954	53(2)
C(14)	3841	2993	3854	53(2)
C(15)	4146	4329	3377	53(2)
C(11A)	3352(24)	3770(46)	1863(19)	53(2)
C(12A)	2990	2348	2167	53(2)
C(13A)	3343	2173	3372	53(2)
C(14A)	3922	3486	3814	53(2)
C(15A)	3928	4474	2881	53(2)

Tabelle 8

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\times 10^{-1}$) (pm^2) von 6

	x	y	z	U
Co(1)	1162(1)	9157(2)	4608	35(1) ^a
Co(2)	864(1)	11604(2)	5351(2)	38(1) ^a
C(1)	1530(8)	10157(13)	6141(10)	39(3)
Cl(1)	2670(2)	10272(4)	6663(4)	66(1) ^a
C(2)	1091(8)	8770(12)	6318(10)	35(3)
Cl(2)	1507(3)	7268(4)	7020(3)	63(1) ^a
C(3)	165(8)	8769(12)	5813(11)	44(3)
Cl(3)	-589(2)	7295(4)	5886(4)	68(1) ^a
C(4)	-20(8)	10122(13)	5254(11)	40(3)
Cl(4)	-1087(2)	10266(4)	4514(5)	68(1) ^a
C(11)	1206(7)	7368(10)	3549(11)	74(5)
C(12)	894	8637	2958	60(4)
C(13)	1604	9722	3038	63(4)
C(14)	2355	9124	3678	83(5)
C(15)	2109	7669	3995	75(4)
C(21)	81(5)	13466(12)	5454(11)	77(4)
C(22)	806	13531	6277	74(5)
C(23)	1675	13457	5694	66(4)
C(24)	1486	13346	4511	73(4)
C(25)	501	13351	4362	81(5)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Die abdekantierte Lösung wird fast vollständig eingengt und an Al_2O_3 chromatographiert (3×10 cm, Hexan stationär). Zunächst wird mit reinem Hexan, dann unter Zugabe von Et_2O bis zu einem Verhältnis 1/1 eine orangegelbe Bande eluiert, dann mit zunehmendem Et_2O -Gehalt bis 100% eine dunkelrotbraune Zone. Erstere liefert beim Einengen im Vakuum ein hellgelbes Pulver, 5. Letztere ergibt fast schwarze Kristalle, 6. Gef. C, 39.56; H, 2.72. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{Co}_2$ (437.9) ber.: C, 38.40; H, 2.30%.

Der Rest auf der Säule läßt sich auch nicht mit polaren Lösungsmitteln wie THF oder Aceton eluieren.

Dank

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Beck für seine wohlwollende Unterstützung mit Institutsmitteln.

Literatur

- 1 K. Sünkel, D. Steiner, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 67.
- 2 M.D. Rausch, R.A. Genetti, *J. Org. Chem.*, 35 (1970) 3888.
- 3 W.-S. Lee, H.H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 127 (1977) 93.
- 4 G.A. Ville, K.P.C. Vollhardt, M.J. Winter, *Organometallics*, 3 (1984) 1177.
- 5 H. Sakurai, J. Hayashi, *J. Organomet. Chem.*, 70 (1974) 85.
- 6 R.S. Dickson, G.R. Tailby, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 1531.
- 7 B. Eaton, J.M.O'Connor, K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, 5 (1986) 394.
- 8 M.B. Gomes de Lima, J.E. Guerchais, F.J. LeFloch-Perennou, P.L'Haridon, F.Y. Petillon, J. Talarmin, *Organometallics*, 6 (1987) 1930.
- 9 F. Serratosa, *Acc. Chem. Res.*, 16 (1981) 170, und dort zitierte Literatur.

- 10 (a) P.A. Corrigan, R.S. Dickson, G.D. Fallon, L.J. Michel, C. Mok, *Aust. J. Chem.*, 31 (1978) 1937; (b) U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 116.
- 11 (a) W.A. Herrmann, C. Bauer, J. Weichmann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983), C21; (b) R.S. Dickson, G.S. Evans, G.D. Fallon, *Aust. J. Chem.* 38 (1985) 273.
- 12 S.Y. Delavarenne, H.G. Viehe in H.G. Viehe (Ed.), *The Chemistry of Acetylenes*, Marcel Dekker, New York, 1969, S.651.
- 13 C.G. Krespan, *J. Org. Chem.*, 40 (1975) 261.
- 14 G. Varadi, G. Palyi, *Inorg. Chim. Acta*, 20 (1976) L33.
- 15 N.A. Ustynyuk, V.N. Vinogradova, D.N. Kravtsov, *Organomet. Chem. USSR*, 1 (1988) 45.
- 16 K. Stahl, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 533 (1986) 73.
- 17 K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.*, 348 (1988) C12.
- 18 R.S. Dickson, H.P. Kirsch, *Aust. J. Chem.*, 27 (1974) 61.
- 19 D.P. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.*, 86 (1964) 5429; D.L. Smith, L.F. Dahl, *ibid.*, 84 (1962) 1743; J. Klimes, E. Weiss, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2175.
- 20 Der Cyclopentadienylring zeigt eine Fehlordnung im Kristall, die nicht richtig aufgelöst werden konnte, was aber zur Interpretation der Struktur nicht von Bedeutung ist.
- 21 S. Drücke, P. Imming, T. Kämpchen, G. Seitz, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1595.
- 22 Bedingt durch die Lage der zentralen Carbonylgruppe auf einer zweizähligen Drehachse wird eine Molekülhälfte aus der anderen durch eine C(2)-Operation generiert. Da das reale Molekül sich aber nicht so ideal verhält, entsteht eine Unordnung im Cyclopentadienyl-Liganden, die sich nur schwierig behandeln ließ. Wir haben deshalb den Fünfring als starres regelmäßiges Fünfeck mit errechneten Wasserstoffpositionen und mit gemeinsamen Temperaturfaktoren fixiert und dann die Belegungs-faktoren und *U*-Werte verfeinert. Trotz dieses etwas willkürlichen Vorgehens glauben wir, daß sich dies auf die Ergebnisse im eigentlich interessierenden Teil des Moleküls nicht oder nur geringfügig auswirkt.
- 23 W. Hübel in I. Wender, P. Pino (Eds.), *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. I, Wiley-Interscience, 1968, S.273.
- 24 R.S. Dickson, F.I. McClure, R.J. Nesbit, *J. Organomet. Chem.* 349 (1988) 413.
- 25 (a) P.A. Corrigan, R.S. Dickson, S.H. Johnson, G.N. Pain, M. Yeoh, *Aust. J. Chem.*, 35 (1982) 2203; R.S. Dickson, B.M. Gatehouse, S.H. Johnson, *Acta Cryst. B*, 33 (1977) 319.
- 26 F. Muller, G.V. Koten, L.H. Palm, K. Vrieze, M.C. Zoutberg, D. Heijdenrijk, E. Kragten, C.H. Stam, *Organometallics*, 8 (1989) 1340.
- 27 B. Eaton, J.M.O'Connor, K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, 5 (1986) 394.
- 28 J. Pielichowski, R. Popielarz, *Synthesis*, (1984) 433.
- 29 W.P. Fehlhammer, K. Öfele, W.A. Herrmann in G. Brauer (Ed.), *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Bd. 3, 3. Aufl., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, S.1876.
- 30 Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54472, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.