

[9] T. M. Duncan, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 2663.

[10] a) Raumtemperatur-Pulver-Röntgenbeugungsdaten (20–100°, 2θ, Cu_{Kα1}-Strahlung) von BaC₂ (Raumgruppe 14/mmm; $a = 4.3991(5)$, $c = 7.1024(10)$ Å) wurden von uns bestimmt, um Hinweise auf orientierungsfehlgeordnete C₂-Einheiten zu finden. Die Daten wurden unter Benutzung mehrerer Modelle der Verteilung der Kohlenstoff-Atome verfeinert [10b]. Für die Annahme einer perfekten Struktur konvergiert dies nach Absorptionskorrektur zu $R_p = 3.98$, $R_{wp} = 4.56$ und $R_{Bragg} = 23.9$. Der R_{Bragg} -Wert und die extrem großen isotropen thermischen Parameter für die Kohlenstoff-Atome [10.0(1) Å² vgl. mit 4.1(2) Å² für Ba] zeigen, daß dieses Modell nicht paßt (auch nicht bei Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren), wohl als Folge der orientierungsfehlgeordneten C₂-Einheiten. Leider läßt sich kein verlässlicher Wert für $d_{C=C}$ angeben (Spanne von 1.1 bis 1.5 Å), so daß wir dieses Problem erst durch Neutronenbeugung lösen werden können; b) D. B. Wiles, R. A. Young, *J. Appl. Crystallogr.* 14 (1981) 149.

[11] a) Für eine Übersicht vgl. [11b] und für Cyanide als Beispiel vgl. [11c–e]; b) N. G. Parsonage, L. A. K. Staveley: *Disorder in Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1978, S. 926; c) D. L. Price, J. M. Rowe, J. J. Rush, E. Prince, D. G. Hinks, S. Susman, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 3697; d) J. M. Rowe, D. G. Hinks, D. L. Price, S. Susman, J. J. Rush, *ibid.* 58 (1973) 2039; e) K.-D. Ehrhardt, W. Press, G. Heger, *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 171.

[12] a) Der Einfluß des Kations auf die C-C-Bindung des C₂⁺-Ions zeigt sich auch in den unterschiedlichen Schwingungsfrequenzen der C≡C-Streckenschwingung (aus Raman-Spektren): $\tilde{\nu} = 1847$ cm⁻¹ (SrC₂ [12b]) und 1831 cm⁻¹ (BaC₂ [1b]); b) P. Pykkö (Helsinki), persönliche Mitteilung.

[13] R. M. Dickson, M. S. McKinnon, J. F. Britten, R. E. Wasylissen, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 941.

[14] a) H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984; b) B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, im Druck.

[15] a) Beispiele für Verbindungspaare in dieser $\delta^{13}\text{C}/\delta^{15}\text{N}$ -Korrelation: C≡N⁰/N≡N; Bu-C≡C⁰/Bu-C≡N; H-C≡C-H/H-C≡N-H⁰; Me-C≡C-H/Me-C≡N-H⁰; C≡O/NO⁰; CO₂/NO₂⁰; N=C=O⁰/N=N=O; Ph-C≡N/Ph-N≡N⁰; Ph-N≡C/Ph-N≡N⁰; $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus [14a, 15b, c], zit. Lit.; $\delta^{15}\text{N}$ -Werte aus [15d, e, 17]; b) $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$ für C≡N⁰; R. E. Wasylissen, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 2194; c) $\delta^{13}\text{C}$ für Bu-C≡C⁰; D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 308; d) M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 18 (1986) 1; e) G. J. Martin, M. L. Martin, J. P. Gouesnard, *NMR Basic Princ. Prog.* 18 (1981) 1.

[16] A. J. Beeler, A. M. Orendt, D. M. Grant, P. W. Cutts, J. Michl, K. W. Zilm, J. W. Downing, J. C. Facelli, M. S. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7672.

[17] J. Mason in J. Mason (Hrsg.): *Multinuclear NMR*, Plenum, London 1987, S. 338.

Ein Bicyclo[1.1.1]pentasilan-Derivat: Synthese, Struktur und Anmerkungen zur Strukturhomologie **

Von *Yoshio Kabe, Takeshi Kawase, Joji Okada, Osamu Yamashita, Midori Goto und Satoru Masamune**

Wir haben in den letzten Jahren eine Fülle von Aktivitäten zum Aufbau gespannter polycyclischer Systeme mit den Elementen der Gruppe 14, Si, Ge und Sn, erlebt: So sind mittlerweile Bicyclo[1.1.0]tetrasilan^[1a], Bicyclo[2.2.0]hexasilan^[1b], Octasilacuban^[1c], Hexagermaprisman^[1d], Bicyclo[2.2.0]hexastannan^[1e], Pentastanna[1.1.1]propellellan^[1f], Tricyclo[2.2.0.0^{2,5}]hexasilan^[1g], Tetracyclo[3.3.0.0^{2,7}.0^{3,6}]octa-

[*] Prof. Dr. S. Masamune, Dr. T. Kawase

Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)

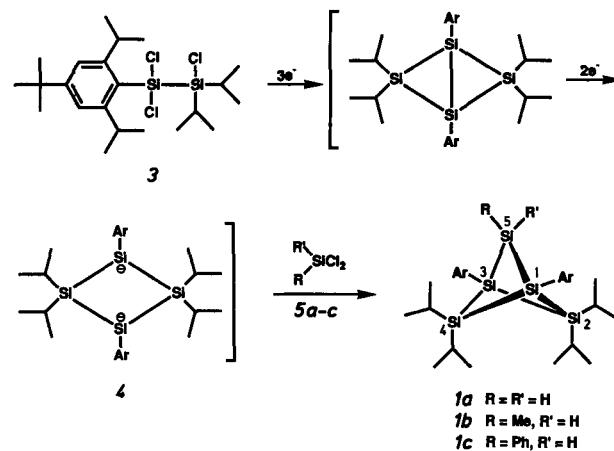
Dr. Y. Kabe, J. Okada, Dr. O. Yamashita
Institute for Fundamental Research and
Tochigi Research Laboratory, Kao Corporation
Ichikai-machi Haga-gun, Tochigi 321-34 (Japan)

Dr. M. Goto
National Chemical Laboratory for Industry
Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)

[**] Die Arbeit am Massachusetts Institute of Technology wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert (Grant CHE-8706760).

silan^[1g] und Octagerman^[1h, i] bekannt. Wir berichten hier über das Bicyclo[1.1.1]pentasilan-System **1**, das vor kurzem auch theoretisch untersucht wurde^[2a, b]. Ein Vergleich der Molekülstruktur von 1,3-Bis(4-*tert*-butyl-2,6-diisopropylphenyl)-2,2,4,4-tetraisopropylbicyclo[1.1.1]pentasilan **1a** mit den Strukturen von Kohlenstoff-Analoga **2** (Schema 2) ergab einen hohen Grad an Strukturhomologie. Diese Homologie gilt auch für andere Si-Ringsysteme, und sie kann genutzt werden, um Informationen über „nichtbindende“ Si · · · Si-Abstände in unbekannten Verbindungen zu erhalten.

Die Umsetzung des Trichlorsilans **3** mit fünf Äquivalenten Naphthalinlithium in THF bei –78 °C führte zur Bildung des Dianions **4**^[3] (Schema 1), das nach Addition der



Schema 1. Synthese von **1a–c** (Ar = Aryl).

entsprechenden Dichlorsilane **5a–c** im Überschuß **1a** mit 31%, **1b** mit 12% und **1c** mit 15% Ausbeute ergab. Die spektroskopischen Daten dieser Verbindungen (Tabelle 1) sind mit den vorgeschlagenen Strukturen in Einklang. Besonders aufschlußreich sind die ²⁹Si-NMR-Spektren, wobei die Molekülssymmetrie von **1a–c** eine einfache Zuordnung der Signale ermöglicht^[4].

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten von **1a–c**. ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆), ¹³C-NMR (67.9 MHz, C₆D₆), ²⁹Si-NMR (53.7 MHz, C₆D₆), Massenspektren (EI, 20 eV).

1a: Fp 200.4–202.8 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 1.27$ (s; 18H), 1.33 (d; 7.6 Hz; 12H), 1.40 (d; 7.6 Hz; 12H), 1.45 (d; 7 Hz; 24H), 1.85 (sept; 7.6 Hz; 2H), 2.05 (sept; 7.6 Hz; 2H), 4.13 (sept; 7 Hz; 4H), 4.32 (s; 2H), 7.37 (s; 4H); ¹³ C-NMR: $\delta = 16.74$ (d), 20.16 (d), 22.98 (q), 23.43 (q), 25.75 (q), 31.34 (s), 34.83 (d), 36.76 (s), 120.84 (d), 126.61 (s), 151.92 (s), 155.92 (s); ²⁹ Si-NMR: $\delta = -96.48$ [Si(1), Si(3)], –76.64 [Si(5)], 6.26 [Si(2), Si(4)]; MS: ber. <i>m/z</i> für C ₄₄ H ₈₀ Si: 748.5106, gef. 748.5062; IR: $\nu = 2116$ cm ⁻¹
1b: Fp 179.9–182.6 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 0.81$ (d; 4 Hz; 3H), 1.28 (s; 18H), 1.33 (d; 7.5 Hz; 12H), 1.38 (d; 7.5 Hz; 6H), 1.40 (d; 7.5 Hz; 6H), 1.44 (d; 6.5 Hz; 12H), 1.45 (d; 6.5 Hz; 12H), 1.83 (m; 7.5 Hz; 3H), 2.18 (sept; 7.5 Hz; 1H), 4.08 (sept; 6.5 Hz; 4H), 4.62 (q; 4 Hz; 1H), 7.38 (s; 4H); ¹³ C-NMR: $\delta = -3.60$ (q), 15.84 (d), 20.04 (d), 20.69 (d), 21.03 (d), 23.01 (q), 23.37 (q), 23.65 (q), 23.70 (q), 25.73 (q), 26.04 (q), 31.36 (q), 34.81 (s), 36.72 (d), 120.82 (d), 151.56 (s), 155.96 (s); ²⁹ Si-NMR: $\delta = -91.86$ [Si(1), Si(3)], –50.91 [Si(5)], –2.79, 9.37 [Si(2), Si(4)]; MS: <i>m/z</i> ber. für C ₄₅ H ₈₂ Si: 762.5256, gef. 762.5256; IR: $\nu = 2086$ cm ⁻¹
1c: Fp 174.6–177.4 °C; ¹ H-NMR: $\delta = 1.24$ (s; 18H), 1.3–1.5 (m; 48H), 1.8–2.0 (m; 3H), 2.40 (sept; 7.4 Hz; 1H), 4.13 (sept; 7 Hz; 4H), 5.34 (s; 1H), 7.00 (m; 2H), 7.36 (s; 4H), 7.84 (m; 3H); ¹³ C-NMR: $\delta = 15.98$ (d), 19.88 (d), 21.00 (d), 21.76 (d), 23.45 (q), 23.73 (q), 23.78 (q), 25.96 (q), 26.10 (q), 31.30 (q), 34.76 (s), 36.76 (d), 120.94 (d), 127.05 (d), 128.85 (d), 136.52 (s), 137.93 (d), 151.66 (s), 156.12 (s); ²⁹ Si-NMR: $\delta = -89.86$ [Si(1), Si(3)], –41.14 [Si(5)], –6.24, 9.97 [Si(2), Si(4)]; MS: ber. für C ₄₄ H ₈₀ Si: 781.4872, gef. 781.4955; IR: $\nu = 2092$ cm ⁻¹

Die Struktur von **1a** im Kristall weist mehrere interessante Merkmale auf (Abb. 1)^[5]. Wie erwartet, sind die drei Cyclotetrasilan-Ringe, aus denen **1a** zusammengesetzt ist, mit einem durchschnittlichen Diederwinkel von 60° stark

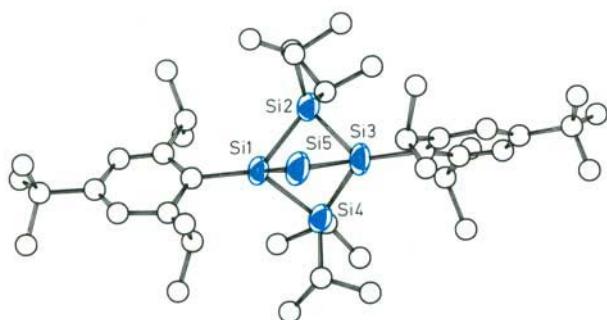


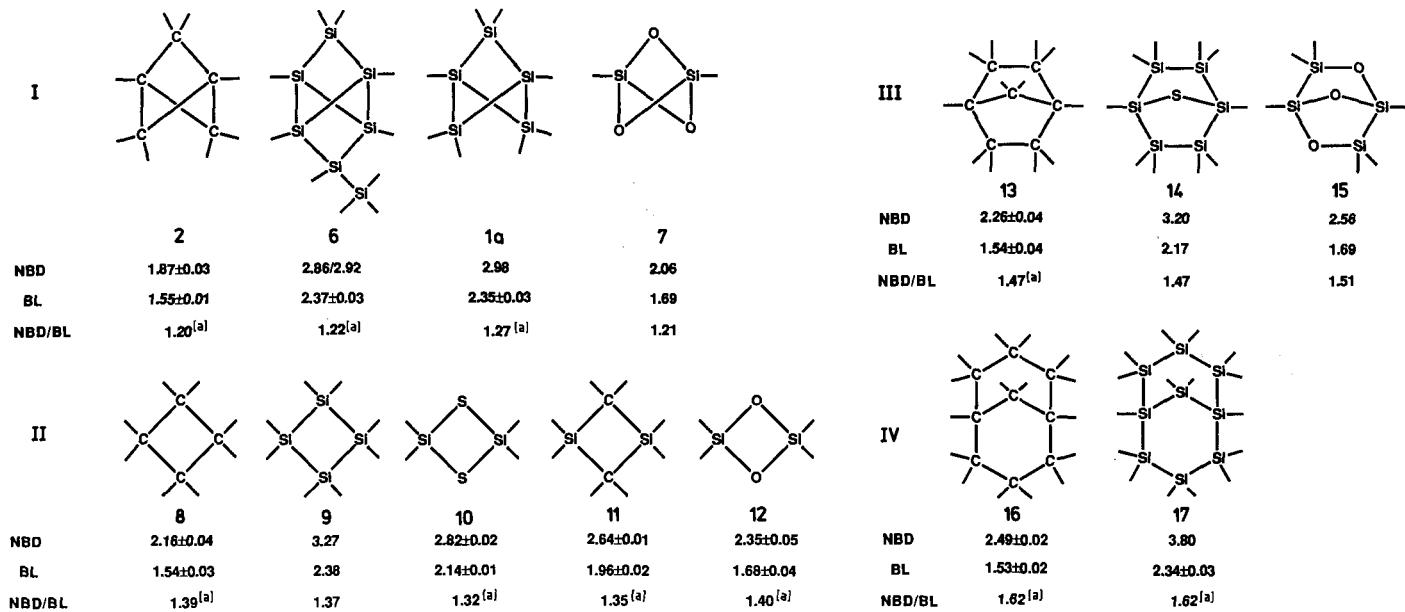
Abb. 1. Struktur von **1a** im Kristall. Da in der asymmetrischen Einheit zwei voneinander unabhängige Moleküle mit annähernd gleicher Struktur vorliegen, werden im folgenden die Bindungslängen [Å] und -winkel [°] nur eines Moleküls angegeben: Si1-Si2 2.38(1), Si1-Si4 2.34(1), Si1-Si5 2.32(1), Si2-Si3 2.34(1), Si3-Si4 2.36(1), Si3-Si5 2.35(1); Si2-Si1-Si4 87.4(3), Si2-Si1-Si5 82.6(4), Si4-Si1-Si5 83.2(4), Si1-Si2-Si3 78.0(4), Si2-Si3-Si4 87.6(5), Si2-Si3-Si5 82.2(4), Si4-Si3-Si5 82.1(4), Si1-Si4-Si3 78.5(3), Si1-Si5-Si3 79.1(5).

gefaltet, im Gegensatz zu den normalerweise in monocyclischen Systemen gefundenen 0–37°. Die Si-Si-Si-Bindungswinkel an den Brückenkopfatomen Si1 und Si3 betragen angenähert 84°, diejenigen an den verbrückenden Silicium-

Zwei weitere Beispiele mit der gleichen Struktureinheit wie in **1a** und **2** sind das bekannte Tricyclo[2.2.0.0^{2,5}]hexasilan-Derivat **6**^[1g] und das unbekannte Trioxa-Analogon **7**^[2b,c], dessen Struktur kürzlich berechnet wurde. Bemerkenswerterweise liegt sowohl in **6** als auch in **7** ein fast gleiches NBD/BL-Verhältnis von 1.21 vor. In **7** beträgt Si···Si 2.06 Å, ein Abstand, der deutlich unterhalb der normalen Länge einer Si-Si-Einfachbindung liegt. Sogar der ungewöhnliche berechnete NBD-Wert in **7** gehorcht dieser Homologie-Regel.

Die Regel gilt nicht nur für die Verbindungen der Reihe I (Schema 2), sondern auch für die der Reihen II (Cyclobutan^[8a, 9–13]), III (Bicyclo[2.2.1]heptan^[8b, 14, 15]) und IV (Bicyclo[3.3.1]nonan^[8c, 16]), für die ein jeweils fast konstantes NBD/BL-Verhältnis gefunden wurde. Von besonderem Interesse ist **12** in Reihe II. Der Si···Si-Abstand in dieser Verbindung, der im Bereich der normalen Si-Si-Bindungslänge liegt, hat eine lebhafte Diskussion über die Natur der Bindung zwischen diesen Si-Atomen hervorgerufen^[7, 9]. Die bemerkenswerte Übereinstimmung in Reihe II lässt sich wie folgt deuten: 1) Die Verkürzung des Si···Si-Abstands in **12** ist hauptsächlich auf die kurze Si-O-Bindung (1.66 Å) zurückzuführen; 2) der „effektive“ van-der-Waals-Radius des Si-Atoms in Richtung auf das andere Si-Atom ist kleiner als der normalerweise für dieses Atom geschätzte. Die (sicherlich grobe) Homologie-Regel ermöglicht eine schnelle, zuverlässige Schätzung von Si···Si-Abständen unbekannter Verbindungen.

Eingegangen am 5. März 1990 [Z 3829]



Schema 2. Das Verhältnis NBD/BL (NBD: Abstand nichtgebundener Si-Atome; BL: Bindungslänge Si-X) in Bi- und Monocyclen, Angaben jeweils in [Å]. Zum Vergleich sind die analogen carbacyclischen Systeme mit aufgeführt. [a] NBD/BL aus gemittelten Abständen.

atomen Si2, Si4 und Si5 78°. Diese Werte sind mit den Daten der C-analogen Bicyclo[1.1.1]pentane **2** in Einklang, deren Strukturparameter mittels Röntgenstrukturanalyse^[6a] und Elektronenbeugung im Gaszustand^[6b, c] bestimmt wurden. Dies zeigt, daß **1a** und **2** strukturhomolog sind.

In **1a** beträgt das Verhältnis des „nichtbindenden Abstandes“ (=NBD, Si1···Si3 2.98 Å) zur gemittelten Länge der Einfachbindungen (=BL, Si-Si 2.35 Å) 1.26; für **2** wird NBD (1.89 Å)/BL (1.54 Å) zu 1.22 berechnet. Die Ähnlichkeit dieser Werte bestätigt die Homologie zwischen **1a** und **2**.

[1] a) S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5552; R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* **98** (1986) 173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 173; b) H. Matsumoto, H. Miyamoto, N. Kojima, Y. Nagai, M. Goto, *Chem. Lett.* **1988**, 629; c) H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1083; d) A. Sekiguchi, C. Kabuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **101** (1989) 97; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 55; e) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3769; f) L. R. Sita, R. D. Bickerstaff, *ibid.* **111** (1989) 6454; g) Y. Kabe, M. Kuroda, Y. Honda, O. Yamashita, T. Kawase, S. Masamune, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1725; h) M. Weidenbruch, F.-T. Grimm, S. Pohl, W. Saak, *ibid.*

101 (1989) 201 bzw. 28 (1989) 198; i) A. Sekiguchi, H. Naito, H. Nameki, K. Ebata, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* 368 (1989) C1.

[2] a) P. von R. Schleyer, R. Janoscheck, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1267; b) S. Nagase, T. Kudo, T. Kurakake, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1063; c) A. Streitwieser, *ibid.* 1989, 1261.

[3] T. Kawase, S. A. Bachteller, S. Masamune, *Chem. Lett.* 1987, 227.

[4] a) M. Kuroda, Y. Kabe, M. Hashimoto, S. Masamune, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1727; b) J. Maxka, B. R. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3447; c) E. Hengge, F. Schrank, *J. Organomet. Chem.* 362 (1989) 11.

[5] Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus EtOH erhalten. Monoklin, $a = 32.228$ (13), $b = 16.373$ (6), $c = 20.689$ (5) Å, $\beta = 114.49$ (2), $V = 9934$ Å³, Raumgruppe Cc, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.00$ g cm⁻³. 5722 unabhängige beobachtete Reflexe ($2\theta \leq 126^\circ$; $|F_0| > 3\sigma|F_0|$), Rigaku-Vierkreisdiffraktometer (Cu_{Kα}-Strahlung, ω - 2θ -Scan). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und alle Nichtwasserstoffatome anisotrop bis $R = 0.071$ ($w = 1.0$) verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

[6] a) A. Padwa, E. Shefter, E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3717; b) J.-F. Chiang, S. H. Bauer, *ibid.* 92 (1970) 1614; c) A. Almenningen, B. Andersen, B. A. Nyhus, *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 1217.

[7] a) T. Kudo, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2589; b) S. M. Bachrach, A. Streitwieser, *ibid.* 107 (1985) 1186; c) E. D. Jemmis, P. N. P. Pavavan Kumar, N. R. Sreenivas Kumar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 271.

[8] a) 56 von 504 aus der Datensammlung in Cambridge erhältlichen Cyclobutan-Derivaten wurden zur Berechnung der NBD- und BL-Mittelwerte verwendet. b) 56 von 304 Norbornan-Derivaten wurden verwendet. c) 9 von 36 Bicyclo[3.3.1]nonan-Derivaten wurden verwendet.

[9] C. J. Hurt, J. C. Calabrese, R. West, *J. Organomet. Chem.* 91 (1975) 273.

[10] W. E. Schklower, Yu. T. Strutschkow, L. E. Guselnikov, W. W. Wolkowa, W. G. Awakyan, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 501 (1983) 153; W. Wojnowski, K. Peters, D. Weber, H. G. von Schnering, *ibid.* 519 (1984) 134.

[11] K. M. Baines, A. G. Brook, P. D. Lickiss, J. F. Sawyer, *Organometallics* 8 (1989) 709.

[12] a) M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 822; b) M. J. Michalczyk, M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* 5 (1986) 531; c) H. B. Yokelson, A. J. Millevolte, B. R. Adams, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4116.

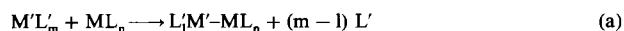
[13] Die Verbindungen 8 und 9 sind gewinkelt, während die Verbindungen 10–12 planar oder fast planar sind. Trotz dieses Unterschieds bleiben die NBD/BL-Werte überraschenderweise konstant.

[14] W. Wojnowski, B. Drczewski, H. Herman, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 97 (1985) 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 992.

[15] R. Jones, D. J. Williams, H. Tobita, S. Collins, S. Masamune, unveröffentlicht.

[16] W. Stallings, J. Donohue, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 524.

ist^[1, 2]. Heteronukleare Cluster (M'M)_x entstehen, wenn das Metallat-Ion M'L'-Fragmente unter Verdrängung mehrerer Liganden L' verbrückt.



Die aus Cu-Atomen und μ_2 -verbrückenden Co(CO)₄-Fragmenten aufgebauten Verbindungen $\{[CuCo(CO)_4]\}_1$ **1a** und $\{[CuCo(CO)_4]\}_2$ **1b** bilden sich bei der Umsetzung von Chlorocuprat(I) und Tetracarbonylcobaltat(-I) in einer solchen Cluster-Aufbaureaktion^[1a, b]. μ_3 -ML_n-Gruppen liegen in den Anionen $[Cu_5Fe_4(CO)_{16}]^{3-}$ und $[Cu_6Fe_4(CO)_{16}]^{2-}$ vor, in denen Fe(CO)₄-Fragmente an jeweils drei Kupferatome des Clusters koordinieren^[2]. Wir berichten nun über neue Verbindungen mit CuCo(CO)₄-Baueinheiten, in denen stärkere Liganden L' mit dem Metallat um das Lewis-acide Kupfer(I) konkurrieren und damit einem Clusteraufbau entgegenwirken. Je mehr Donoratome am Kupfer gebunden sind, desto weniger Co(CO)₄-Brücken werden gebildet; im Extremfall werden über die Stufe des heteronuklearen Zweikernkomplexes hinaus M'-M-Bindungen gespalten.

CuCo(CO)₄-NH₃-Addukte entstehen bei der Umsetzung ammoniakalischer CuCl-Lösungen mit Na[Co(CO)₄]. Bei der Rekristallisation aus Dichlormethan oder Toluol bilden sich in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen die kristallinen Verbindungen (NH₃)_xCuCo(CO)₄ **2** mit $x = 0.5$ (**2a**), 1 (**2b**) und 2 (**2c**). Mit steigender NH₃-Konzentration nimmt die Tendenz der Co(CO)₄-Gruppe zur Verbrückung der Kupferatome und damit der Oligomerisierungsgrad der CuCo(CO)₄-Einheiten ab. **2a** liegt im Kristall als Tetramer $\{(\text{NH}_3)_2\{CuCo(CO)_4\}_4\}$ vor (Abb. 1 links). Zwei μ_3 -Co(CO)₄- und zwei μ_2 -Co(CO)₄-Gruppen bilden mit vier Kupferatomen einen nahezu ebenen Cu₄Co₄-Cluster. Da sich die Abstände Cu-Co und Cu-Cu nur wenig unterscheiden, entspricht die Anordnung der Metallatome einem Ausschnitt aus einer dichtest gepackten Kugelschicht. Kristalle von **2b** sind aus dem Dimer $\{(\text{NH}_3)_2\{CuCo(CO)_4\}_2\}$ aufgebaut (Abb. 1 Mitte). Die zwei zusätzlichen Amminliganden (zwei bezogen auf ein Molekül **2a**) spalten formal jeweils eine der von den μ_3 -Co(CO)₄-Resten ausgehenden Cu-Co-Bindungen von **2a**, so daß in **2b** nur noch μ_2 -Co(CO)₄-Gruppen auftreten. In **2c** schließlich drängt ein weiterer Amminligand pro Kupfer das Co(CO)₄-Fragment aus der verbrückenden in eine endständige Lage. **2c** ist daher entsprechend der Formel $\{(\text{NH}_3)_2\{CuCo(CO)_4\}\}$ monomer (Abb. 1 rechts). Der Cu-Co-Abstand in **2c** (242.9 pm) ist etwas länger als in **1a** und **1b** (236.5 bzw. 237.4 pm); die sich aus der Isolobalbeziehung zwischen Co(CO)₄ und CH₃ ergebenden Werte für die Cu-Co-Bindungsordnung (1 bei **2c** und 0.5 bei **1**) zeigen also nicht den nach dem einfachen Modell erwarteten Gang. In **2a** und **2b** sind die Abstände zwischen Kupfer und μ_2 -Co(CO)₄ im Vergleich zu **1** aus sterischen Gründen um fast 20 pm aufgeweitet: Die Cu₂-Einheiten sind in **1** jeweils nur von einer Co(CO)₄-Gruppe überbrückt, in **2a** und **2b** stehen sich jedoch zwei derartige Gruppen einander gegenüber; eine weitere Annäherung an die Cu₂-Einheit ist aufgrund der gegenseitigen Abstoßung der Carbonylgruppen nicht möglich (abgeschätzt mit Hilfe der van-der-Waals-Gestalt einer CO-Gruppe in [Co(CO)₄]²⁻^[4]).

Für eine homologe Verbindung mit *drei* Amminliganden pro CuCo(CO)₄-Einheit wurde bisher kein Hinweis gefunden. Hohe NH₃-Konzentrationen scheinen vielmehr gleich zu einer Verbindung mit $x = 4$ zu führen: Blaßgelbes **2c** löst sich in flüssigem Ammoniak unter Bildung einer farblosen Lösung, deren Leitfähigkeit die Spaltung der Cu-Co-Bindung unter Bildung von [Cu(NH₃)₄]²⁻ und [Co(CO)₄]²⁻-Ionen anzeigt^[5]. Die Bindung an drei Stickstoff-Donoratome gelingt jedoch bei der Umsetzung von **2c** mit dem dreizähnli-

Heteronukleare Komplexe mit CuCo(CO)₄-Baueinheiten und Stickstoffliganden**

Von Matthias Achternbosch, Heinrich Braun, Ralf Fuchs, Peter Klüfers*, Alexandra Selle und Ulf Wilhelm

Professor Hans-Uwe Schuster zum 60. Geburtstag gewidmet

Bindungen zwischen verschiedenen Metallatomen werden nach Gleichung (a) geknüpft, wenn M'L'_m ein Lewis-saures Metallkomplex-Fragment mit substituierbaren Liganden wie etwa [CuCl₂]²⁻ und ML_n ein nucleophiles Metallat-Ion wie [Co(CO)₄]²⁻, [(C₅H₅)Mo(CO)₃]²⁻ oder [Fe(CO)₄]²⁻

[*] Prof. Dr. P. Klüfers, Dipl.-Chem. M. Achternbosch, Dr. H. Braun, Dipl.-Chem. R. Fuchs, Dipl.-Chem. A. Selle, Dipl.-Chem. U. Wilhelm
Institut für Anorganische Chemie der Universität Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-7500 Karlsruhe

[**] Heteronukleare Komplexverbindungen mit Metall-Metall-Bindungen, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 3. Mitteilung [1a].