

- 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. Batcheller, 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 ($2\theta \leq 126^\circ$; $|F_o| > 3\sigma(F_o)$), Rigaku-Vierkreisdiffraktometer (Cu α -Strahlung, ω -2 θ -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. Pavan 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. Dreczewski, 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.

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

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

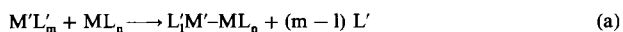
Professor Hans-Uwe Schuster zum 60. Geburtstag gewidmet

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

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

ist^[1,2]. Heteronucleare 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]₄] 1a und [{CuCo(CO)₄]_∞] 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 [Cu₅Fe₄(CO)₁₆]³⁺ und [Cu₆Fe₄(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 heteronuclearen 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 [(NH₃)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 [{(NH₃)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 [(NH₃)₂CuCo(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]⁺[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]⁺- und [Co(CO)₄]⁻-Ionen anzeigt^[5]. Die Bindung an drei Stickstoff-Donoratome gelingt jedoch bei der Umsetzung von 2c mit dem dreizähni-

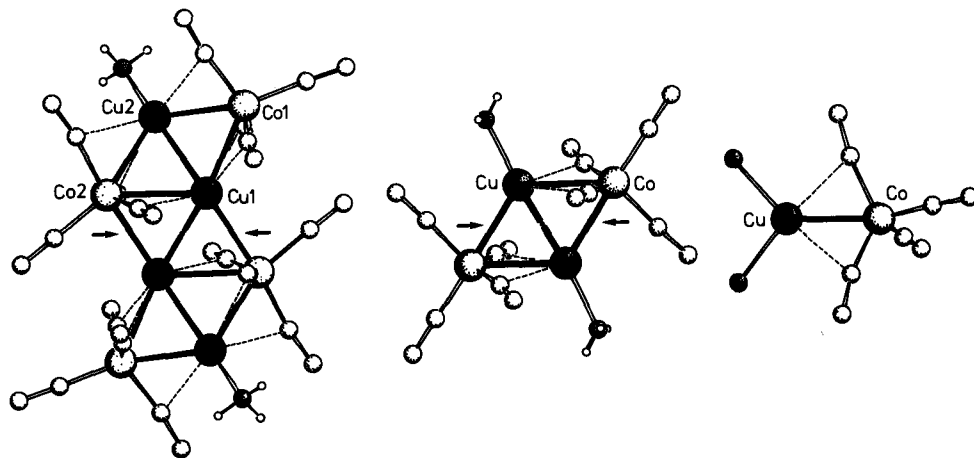


Abb. 1. links: Struktur von **2a** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]: Cu1-Co1 253.0(1), Cu1-Co2 268.2(2), Cu1-Co2^z 258.2(1), Cu2-Co1 252.3(1), Cu2-Co2 257.1(1); Cu1-Cu2 253.1(1), Cu1-Cu1^z 254.8(1). Atome mit hochgezeichnetem *z* werden durch das eingezeichnete Symmetriezentrum erzeugt. Maximale Abweichung der Metallatome von der besten Ebene: 45 pm. An den mit Pfeilen markierten Stellen wird formal die Cu-Co-Bindung durch NH₃ gespalten (→ **2b**). Gestrichelt: Halbverbrückende CO-Gruppen. Mitte: Struktur von **2b** im Kristall. Ausgewählte Abstände [pm]: Cu-Co 258.9(1) Cu-Co^z 255.6(1); Cu-Cu⁺ 249.4(1) pm. Pfeile: Abbau **2b** → **2c**. Rechts: Struktur von **2c** im Kristall. Der Cu-Co-Abstand beträgt 242.9(2) pm.

gen Chelatliganden Diethylentriamin (dien), wobei unter NH₃-Abspaltung [(dien)CuCo(CO)₄] **3** entsteht. Auch mit anderen Aminen lassen sich aus **2c** unter NH₃-Abspaltung leicht weitere Addukte an CuCo(CO)₄ herstellen: So reagiert **2c** mit der jeweils äquimolaren Menge der Chelatliganden Ethylendiamin (en) und 1,10-Phenanthrolin (phen) zu [(en)CuCo(CO)₄] **4a** und [(phen)CuCo(CO)₄] **4b**; mit der doppeltmolaren Menge Morpholin entsteht [(C₄H₉ON)₂CuCo(CO)₄] **5**. Alle Aminaddukte sind im Kristall^[3] wie **2c** monomer; Morpholin liegt in der Sesselform vor und koordiniert nur über das Stickstoffatom. Die Cu-N-Abstände werden in der Reihe N₂-Chelat < 2 N < N₃-Chelat etwas größer (Mittelwerte [pm]: 204.9 (**4a**) ≈ 205.3 (**4b**) < 208.2 (**2c** und **5**) < 212.7(3)). Unabhängig von der Zahl der Stickstoff-Donoratome enthalten alle Komplexe im Kristall halbverbrückende CO-Liganden, in denen die C-Atome der jeweiligen Co-C-O-Einheit zu einem Kupferatom hin verschoben sind (z. B. **4b**: (Cu-C)_{min} = 212.9(4) pm bei Co-C = 176.2(3) pm und Co-C-O = 164.4(3)°). In der Einteilung von *Crabtree* und *Lavin*^[6] gehören die hier gefundenen semi-μ-CO-Gruppen in die gängige Klasse der „Bent Semibridging Carbonyls“. Für die vorliegende Substanzklasse ergibt sich als Grenze, unterhalb der der halbverbrückende Bindungsmodus einsetzt, ein Cu-C-Abstand von 260 pm. Alle Carbonylliganden, die nach dieser Regel halbverbrückend sind, sind in Abbildung 1 entsprechend gekennzeichnet. Bei den höherkernigen Verbindungen treten nur semi-μ₂-, nicht aber semi-μ₃-CO-Liganden auf.

Arbeitsvorschriften

2c: 5 g (125 mmol) NaOH und 10.2 g (30 mmol) Co₂(CO)₈ werden in 100 mL THF zu Na[Co(CO)₄] umgesetzt. Die filtrierte Lösung wird fast bis zur Trockne eingedunstet, mit Wasser aufgenommen, erneut eingedunstet, mit Wasser verdünnt und in eine Lösung von 4 g (40 mmol) CuCl in 100 mL konz. NH₃ eingerührt und auf –5 °C gekühlt. Es bildet sich ein heller Niederschlag von **2**, der nach dem Abfiltrieren unter N₂ in CH₂Cl₂ gelöst wird. Die mit Na₂SO₄ getrocknete Lösung wird mit NH₃-Gas gesättigt; nach Pentanzugabe bis zur Trübung wird auf –40 °C abgekühlt; **2c** fällt in Form blaßgelber, meist nadelförmiger Kristalle aus. Ausbeute 65% (bezogen auf Co₂(CO)₈), Fp = 64 °C. IR (KBr): ν(CO) = 2050(m), 2025(s), 1985(m), 1965(s), 1930(vs), 1895(vs) cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, TMS, CH₂Cl₂): δ = 2.10 (s, NH₃).

2b: Durch eine Lösung von 1 g **2c** in 30 mL CH₂Cl₂ wird bei –5 °C N₂ geleitet. Nach 6 h wird ein eventuell auftretender Niederschlag mit wenig CH₂Cl₂ wieder aufgelöst, anschließend wird mit Pentan überschichtet. Nach ca. 1 Woche bei –2 °C haben sich gelbe Kristalle gebildet. Ausbeute 80%, Fp = 77 °C. IR (KBr): ν(CO) = 2088(w), 2045(sh), 2025(m), 1926 (s, Halbwertsbreite: 71 cm⁻¹) cm⁻¹. ¹H-NMR (CH₂Cl₂, –70 °C): δ = 2.43 (s, NH₃).

2a: Rote Kristalle von **2a** bildeten sich bei (mißglückten) Versuchen, **2c** durch Reaktion mit stark saurem Ionenaustauscher (H⁺-Form) in **1** zu überführen (CH₂Cl₂-Lösung). Eine ergiebige Synthese wurde noch nicht entwickelt; Fp = 79–80 °C. Ersatz von NH₃ gegen Amin: Eine Lösung von **2c** in CH₂Cl₂ oder Toluol wird mit der berechneten Menge dien, en oder Morpholin versetzt; zur NH₃-Entfernung wird kurz Vakuum angelegt. Nach Zugabe von Pentan fallen

3, **4a** bzw. **5** als hellgelbe Kristalle aus. Bei der Zugabe von phen zur Lösung von **2c** bildet sich sofort ein oranger Niederschlag; nach Umkristallisieren aus heißem Aceton liegt **4b** in Form oranger Kristallnadeln vor. **4a**: IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 2010(m), 1940(s), 1900(m), 1850(m) cm⁻¹; **4b**: IR (KBr): ν(CO) = 2017(st), 1938(st), 1900(st), 1840(s) cm⁻¹; **5**: IR (CH₂Cl₂): ν(CO) = 2010(s), 1900(s) cm⁻¹.

Eingegangen am 26. Januar 1990 [Z 3761]

- [1] a) P. Klüfers, *Angew. Chem.* 97 (1985) 59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 70; b) *ibid.* 96 (1984) 288; bzw. 23 (1984) 307; c) *Z. Kristallogr.* 166 (1984) 143; d) G. Doyle, K. A. Eriksen, D. van Engen, *Organometallics* 4 (1985) 877; e) *ibid.* 2201.
- [2] G. Doyle, K. A. Eriksen, D. van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7914; *ibid.* 109 (1986) 445.
- [3] **2a**: C₁₆H₆Co₂Cu₂N₂O₁₆, *M* = 972.144; *P*₁, *a* = 859.8(4), *b* = 892.5(5), *c* = 1037.3(5) pm, α = 95.55(2), β = 98.50(2), γ = 117.42(2)°; *Z* = 1, *V*/*Z* = 686.4(6) × 10⁶ pm³, *ρ*_{ber} = 2.352(2) g cm⁻³; 2955 unabhängige Reflexe (*hkl*); anisotrope Temperaturfaktoren (*T*, *F*), *H* mit gemeinsamem isotropem *T*, *F*, 195 Variable, *R* = 0.026, *R*_w = 0.020. **2b**: C₈H₆CoCu₂N₂O₈, *M* = 503.102; *P*₂₁/*n*, *a* = 811.2(7), *b* = 1126.3(6), *c* = 852.8(11) pm, β = 99.0(1)°; *Z* = 2, *V*/*Z* = 384.8(6) × 10⁶ pm³, *ρ*_{ber} = 2.171(3) g cm⁻³; 1362 *hkl*; anisotrope *T*, *F*, *H* mit gemeinsamem isotropem *T*, *F*, 111 Variable, *R* = 0.055, *R*_w = 0.021. **2c**: C₄H₆CoCuN₂O₄, *M* = 268.582; *P*₂₁/*c*, *a* = 868.2(8), *b* = 1335(2), *c* = 818.4(6) pm, β = 113.84(6)°; *Z* = 4, *V*/*Z* = 216.9(4) × 10⁶ pm³, *ρ*_{ber} = 2.056(4) g cm⁻³; 1352 *hkl*; anisotrope *T*, *F*, keine *H*-Lagen, 110 Variable, *R* = 0.049, *R*_w = 0.039. **3**: C₈H₁₃CoCuN₃O₄, *M* = 337.688; *P*₂₁/*n*, *a* = 791.9(4), *b* = 1639(5), *c* = 994(1) pm; β = 95.72(8)°; *Z* = 4, *V*/*Z* = 321(1) × 10⁶ pm³, *ρ*_{ber} = 1.747(5) g cm⁻³; 1990 *hkl*; anisotrope *T*, *F*, *H* in berechneten Lagen mit gemeinsamem isotropem *T*, *F*, 168 Variable, *R* = 0.059, *R*_w = 0.024; Cu-Co = 242.6(1) pm. **4a**: C₈H₆CoCuN₂O₄, *M* = 294.619; *P*₂₁/*n*, *a* = 1246.7(4), *b* = 609.0(4), *c* = 1401.6(5) pm; β = 98.21(3)°; *Z* = 4, *V*/*Z* = 263.3(2) × 10⁶ pm³, *ρ*_{ber} = 1.858(2) g cm⁻³; 1849 *hkl*; anisotrope *T*, *F*, *H* in berechneten Lagen mit gemeinsamem isotropem *T*, *F*, 141 Variable, *R* = 0.040, *R*_w = 0.031; Cu-Co = 236.9(1) pm. **4b**: C₁₆H₆CoCuN₂O₄, *M* = 414.729; *P*₁, *a* = 726.4(3), *b* = 1053.1(4), *c* = 1067.6(4) pm, α = 69.58(3), β = 84.75(3), γ = 80.63(3)°; *Z* = 2, *V*/*Z* = 377.3(3) × 10⁶ pm³, *ρ*_{ber} = 1.825(2) g cm⁻³; 3316 *hkl*; anisotrope *T*, *F*, *H* mit individuellen isotropen *T*, *F*, Absorption korrigiert (ψ-Scans), 250 Variable, *R* = 0.042, *R*_w = 0.023; Cu-Co = 239.4(1) pm. **5**: C₈H₁₆CoCuN₂O₆, *M* = 408.76; *P*₂₁/*n*, *a* = 963.0(4), *b* = 1307(1), *c* = 1399(1) pm, β = 97.20(5)°; *Z* = 4, *V*/*Z* = 436.7(5) × 10⁶ pm³, *ρ*_{ber} = 1.554(2) g cm⁻³; 2606 *hkl*; anisotrope *T*, *F*, Methylen-H (berechnete Lagen) und Amin-H jeweils mit gemeinsamem isotropem *T*, *F*, 232 Variable, *R* = 0.051, *R*_w = 0.032; Cu-Cu = 241.6(1) pm. – Enraf-Nonius-CAD-4 und Siemens-Stoe-AED-Diffraktometer, MoK_α, 295 K, Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELXS-86 und SHELXL-76, Abstände und Winkel mit PLATON, Bildvorlagen mit ORTEP und SCHAKAL. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54567, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] P. Klüfers, *Z. Kristallogr.* 167 (1984) 275.
- [5] D. Nichols gibt für die Äquivalentleitfähigkeit von typischen 1:1-Elektrolyten in NH₃ (unendliche Verdünnung) ungefähr doppelt so hohe Werte an, wie eine 0.09 M Lösung von **2c** (≈ 150 cm² Ω⁻¹ mol⁻¹ bei –30 °C) ergibt: D. Nichols: *Inorganic Chemistry in Liquid Ammonia*, Elsevier, Amsterdam 1979.
- [6] H. Crabtree, M. Lavin, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 805.