

Eingegangen am 30. Mai 1990 [Z 3991]

$$\begin{array}{cc} [(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NH}_2)_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3](\text{ClO}_4)_3 & [(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{NH}_2)_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{Br}_3 \\ \mathbf{1} & \mathbf{2} \end{array}$$

*Angew. Chem.* 102 (1990) Nr. 10

N-Atomen betragen fast genau 90°. Die beobachtete Geometrie läßt sich somit als Ergebnis von Co-Co-Abstoßung und Rückstellkraft infolge der Winkeldeformation an den  $\mu$ -N-Atomen verstehen.

Die Kristallstruktur von **2** kann über die Ähnlichkeit der Kationenteilstruktur mit einer hexagonal dichtesten Packung (hcp) beschrieben werden: In den hexagonal gepackten Schichten von Kationen gemäß der Stapelfolge AB, AB, ... (h) sind alle Lücken von  $\text{Br}^-$ -Ionen besetzt<sup>[7]</sup>.

#### Arbeitsvorschriften

1: 1.0 g (2.18 mmol) Hexammincobalt(III)-perchlorat und 0.104 g (2.61 mmol) Kaliumamid in 15 mL flüssigem Ammoniak werden im Druckrohr 24 h auf 100 °C erhitzt. Nach Abdampfen des Ammoniaks verbleibt ein Gemenge, aus dem alle Nebenprodukte mit zehnmal 2 mL Wasser extrahiert werden. Zurück bleiben 0.220 g (35.6 % bezogen auf  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ ) rosarotes **1**. Korrekte Elementaranalyse (Co, N); IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3333, 3304, 3252, 3215, 2023, 1615, 1471, 1247, 1142, 1109, 1086, 940, 927, 793, 636, 627, 542, 432, 338$ ; UV/VIS ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 298 (1740)$ .

2: 100 mL einer gesättigten Lösung von **1** (0.188 g; 0.331 mmol) werden mit 25 mL einer gesättigten Kaliumbromidlösung versetzt. Es entsteht ein roter Niederschlag von **2** (0.129 g; 76.7 %), der aus Wasser umkristallisiert werden kann. IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 3333, 3304, 3251, 3215, 1615, 1468, 1245, 927, 793, 542, 432, 338$ ; UV/VIS ( $\text{H}_2\text{O}$ ):  $\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] (\epsilon) = 298 (1740)$ .

Eingegangen am 5. Juni 1990 [Z 3996]

CAS-Registry-Nummern:

1, 129493-01-2; 2, 129493-02-3;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ , 13820-83-2.

[1] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 4834.

[2]  $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{L} = \text{NH}_3$ ; P. Andersen, *Acta Chem. Scand.* **21** (1967) 243; U. Thewalt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **412** (1975) 29.  $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{L} = \text{NH}_3$ ; P. Andersen, A. Dossing, S. Larsen, S. Pedersen, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **41** (1987) 381.  $\text{M} = \text{Co}$ , Rh, Cr,  $\text{L} = \text{N}$ -Atome dreizähliger Liganden: K. Wieghardt, P. Chaudhuri, B. Nuber, J. Weiss, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3086; K. Wieghardt, M. Guttman, D. Ventur, W. Gebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **527** (1985) 33.

[3] O. Schmitz-Du Mont, J. Pilzecker, H. F. Piepenbrink, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **248** (1941) 175.

[4] M. Kretschmer, L. Heck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **490** (1982) 215; L. Heck, M. Ardon, A. Bino, J. Zapp, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 2691.

[5] Kristallstrukturanalyse von **2**:  $M_r = 507.82$ , hexagonal,  $a = 723.7(3)$ ,  $c = 1696(1)$  pm,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $P6_3/mmc$ , Vierkreisdiffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 347 unabhängige Reflexe mit  $I > 0$ , numerische Absorptionskorrektur, 23 verfeinerte Parameter,  $R = 0.051$ ,  $R_w = 0.032$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54807, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Kristalldaten von **1**, ermittelt über Filmmethoden: hexagonal,  $a = 801(2)$ ,  $c = 1803(3)$  pm, Raumgruppe  $P6_3mc$ ,  $P6_2c$  oder  $P6_3/mmc$ .

[6] G. J. Kruger, E. C. Reynhardt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33** (1978) 915.

[7] Eine entsprechende Anordnung wird bei Verbindungen mit kugelförmigen Ionen aufgrund der Nähe von jeweils zwei Tetraederlücken im unverzerrten hcp-Verband nicht verwirklicht.

### 2,3,4,5-Tetramethyl-1-natriopyrrol – ein Azacyclopentadienyl-Ligand in neuartiger Brückenfunktion \*\*

Von Norbert Kuhn\*, Gerald Henkel und Jörg Kreutzberg

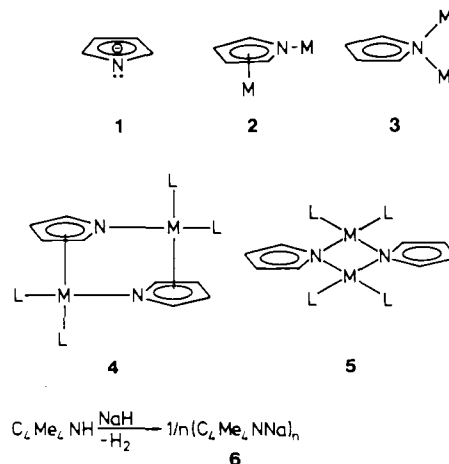
Professor Max Schmidt zum 65. Geburtstag gewidmet

Pyrrolide **1** weisen in Struktur und Reaktivität sowohl Merkmale der Cyclopentadienide als auch der Pyridine und

[\*] Prof. Dr. N. Kuhn, Prof. Dr. G. Henkel, Dipl.-Chem. J. Kreutzberg Fachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1

[\*\*] Heterozyklen als Liganden, 9. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. P. Sartori für seine Unterstützung. – 8. Mitteilung: N. Kuhn, E.-M. Lampe, *J. Organomet. Chem.* **385** (1990) C9–C12.

Amide auf. Dies äußert sich im Koordinationsverhalten in den Strukturtypen **2** und **3**, die in dimeren Carbazoliden der Alkalimetalle (**4** und **5**) nachgewiesen werden konnten<sup>[1,2]</sup> (Schema 1).



Schema 1.

Die Struktur von 2,3,4,5-Tetramethyl-1-natriopyrrol **6**<sup>[3]</sup> verbindet nun die charakteristischen Merkmale von Amid-Brücken<sup>[4]</sup> mit der  $\pi$ -Koordination von Dienyl-Liganden<sup>[5]</sup>. Die in Abbildung 1 wiedergegebene Doppelkettenstruktur aus alternierenden Natrium- und Stickstoffatomen zeigt, daß jeweils drei Natriumatome durch einen Pyrrolyl-Ligan-

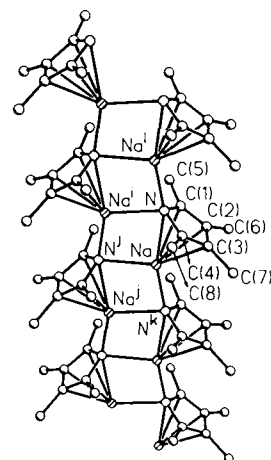


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Atomabstände [Å] und Bindungswinkel [°]:  $\text{N} \cdots \text{N}^j$  3.724(2),  $\text{Na} \cdots \text{Na}^i$  3.229(1);  $\text{Na}^i\text{-Na-Na}^j$  101.3(1),  $\text{N-Na-N}^k$  163.6(1),  $\text{N-Na-N}^j$  93.5(1),  $\text{N}^k\text{-Na-N}^j$  102.9(1),  $\text{Na-N-Na}^i$  163.6(1),  $\text{Na-N-Na}^j$  78.2(1),  $\text{Na}^i\text{-N-Na}^j$  85.4(1).

Schema 1.

den<sup>[6]</sup> überbrückt sind; hierbei werden für Natrium und Stickstoff die ungewöhnlichen Koordinationszahlen 7 bzw. 5 erreicht. Wie auch in Lithiocarbazol<sup>[1a]</sup> sind die beiden der  $\eta^1$ -Verknüpfung zuzurechnenden Na-N-Bindungen von unterschiedlicher Länge ( $\text{Na-N}^j$  2.411(2),  $\text{Na-N}^k$  2.351(1) Å); da bei **6** jedoch beide  $\eta^1$ -gebundenen Natriumatome in gleichem Maße aus der Ebene des verknüpfenden Pyrrolyl-Liganden herausgehoben sind (der Winkel  $\text{Na}^i\text{-N-Na}^j$  wird durch die Ringebene etwa halbiert), ist eine Differenzierung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindung hier nicht sinnvoll. Die der  $\eta^5$ -Koordination zuzuordnende Na-N-Bindung hingegen liegt mit