Die Kristall- und Molekülstrukturen der Verbindungen $[\text{Cl}_{4-x}\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_x]$ mit $x = 1, 2$ und 3

The Crystal and Molecular Structures of the Compounds $[\text{Cl}_{4-x}\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_x]$ with $x = 1, 2$ and 3

Peter Klüfers

Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Engesserstraße, Gebäude 30.45, D-7500 Karlsruhe 1

Herrn Prof. Dr. Klaus Krogmann zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **46b**, 187–191 (1991); eingegangen am 16. Juli 1990

Tetracarbonylcobaltio-chloro-stannanes, Tin, Cobalt, Carbonyl, X-Ray Structure

The crystal structures of the compounds $[\text{Cl}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4]$ **1**, $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]$ **2**, and $[\text{ClSn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_3]$ **3**, have been determined by X-ray crystallography. Sn is co-ordinated tetrahedrally by Cl- and Co-substituents, the co-ordination polyhedron of Co is a distorted trigonal bipyramid. The Sn–Cl- and the Sn–Co-distances both increase from **1** to **3** (Sn–Co: 247.7 in **1**, 253.2 in **2**, and 260.6 pm in **3**).

Vor einiger Zeit haben wir in einem Tagungsbeitrag über die Molekülstrukturen der Verbindungen $[\text{Cl}_2\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]$ **2** und $[\text{ClSn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_3]$ **3** berichtet [1]. Es ist nun gelungen, auch von $[\text{Cl}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4]$ **1** Einkristalle zu züchten und die Struktur aufzuklären. Mit der gerade veröffentlichten Kristallstruktur von $[\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_4]$ **4** [2] liegen damit Strukturparameter für alle Verbindungen der Reihe $[\text{Cl}_{4-x}\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_x]$ mit $1 \leq x \leq 4$ vor.

Experimentelles

1 wurde nach Literaturangaben hergestellt [3]; rhomboedrische, polare Einkristalle hinreichender Qualität wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Pentan erhalten, wobei die Lösungen mit zerstoßenen Kristalliten der vorangegangenen Kristallisation angeimpft wurden. Kristalle von **2** und **3** fielen bei der Umsetzung von $\text{NEt}_4[\text{Co}_3(\text{CO})_{11}(\text{SnCl}_2)_2]$ mit AlCl_3 in CH_2Cl_2 an [1].

Röntgenstrukturanalysen (Enraf-Nonius CAD4, MoK_α (Graphitmonochromator), R.T., jeweils eine halbe Ausbreitungskugel gemessen, ω -2 θ -scans; Strukturlösung und Verfeinerung (full matrix) mit SHELX-76, Abstände und Winkel mit PLATON, Bildvorlagen mit ORTEP):

1: 1703 Reflexe mit $3^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$, 891 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0,039$; anisotrope Temperaturfaktoren, Dispersion und sekundäre Extinktion korrigiert, 40 Variable, $R = \Sigma \Delta / \Sigma |F_o| = 0,028$, $\Delta = ||F_o| - |F_c||$, $R_w = (\Sigma w \cdot \Delta^2 / \Sigma w \cdot |F_o|^2)^{1/2} =$

$0,028$, $w = \sigma^{-2}(F_o)$; enantiomere Aufstellung: $R = 0,033$, $R_w = 0,032$; maximale Restelektronendichte: $1 \text{ e}^-/10^6 \text{ pm}^3$ (90 pm von Sn), $\text{shift/error}_{\text{max}} = 0,001$. **2**: 4613 Reflexe mit $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$, 2852 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0,023$; anisotrope Temperaturfaktoren, Dispersion korrigiert, 190 Variable, $R = 0,060$, $R_w = 0,028$ ($R = 0,028$ für 2026 Reflexe mit $F_o \geq 4\sigma(F_o)$); maximale Restelektronendichte: $0,17 \text{ e}^-/10^6 \text{ pm}^3$, $\text{shift/error}_{\text{max}} < 0,001$. **3**: 5942 Reflexe mit $2^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$, 3670 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0,034$; anisotrope Temperaturfaktoren, Dispersion korrigiert, 262 Variable, $R = 0,033$, $R_w = 0,022$; maximale Restelektronendichte: $0,42 \text{ e}^-/10^6 \text{ pm}^3$, $\text{shift/error}_{\text{max}} < 0,001$. Die Strukturuntersuchung ersetzt eine fehlerhafte ältere Analyse [4], Näheres siehe bei [1].

Anisotrope Temperaturfaktoren und F_o/F_c -Werte können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54981, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Ergebnisse

Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in den Tabellen I bis III, Abstände und Winkel sind in den Tabellen IV bis VI zusammengefaßt. Die Strukturen der Verbindungen **1**, **2** und **3** sind in den Abb. 1 bis 3 dargestellt.

Kristalle der Verbindungen **1** bis **4** sind aus Einzelmolekülen aufgebaut. Es ergeben sich keine Hinweise darauf, daß zwischen den Molekülen über die van der Waals-Anziehung hinausgehende Kräfte wirksam sind. Dies gilt auch für die halo-

Tab. I. Kristallstruktur von **1**. $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{CoO}_4\text{Sn}$, $\text{FG} = 396,044$; $R3$ (Nr. 146 der International Tables), $Z = 3$; $a = 1016,06(9)$, $c = 929,4(2)$ pm, $V/Z = 277,0(1) \cdot 10^6$ pm³. Lagesymmetrie (Sym), Lageparameter $\cdot 10^4$ und $U_{\text{eq}} \cdot 10^3$ in pm².

	Sym	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Sn	3	0	0	0	42
Co	3	0	0	2665(1)	40
Cl	1	2091(2)	63(2)	−1065(2)	71
C_{ax}	3	0	0	4623(12)	56
O_{ax}	3	0	0	5818(9)	79
C_{eq}	1	1431(7)	1961(7)	2520(6)	53
O_{eq}	1	2342(6)	3206(5)	2437(6)	81

Tab. II. Kristallstruktur von **2**. $\text{C}_8\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{O}_8\text{Sn}$, $\text{FG} = 531,566$; $P2_1/c$ (Nr. 14 der International Tables), $Z = 4$; $a = 1170,1(3)$, $b = 1145,4(2)$, $c = 1275,3(2)$ pm, $\beta = 108,47(2)^\circ$, $V/Z = 405,3(6) \cdot 10^6$ pm³. Lageparameter $\cdot 10^4$ und $U_{\text{eq}} \cdot 10^3$ in pm².

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Sn	2208,8(3)	1687,8(3)	3532,0(3)	38
Co(1)	135,3(6)	1726,0(6)	2104,0(5)	41
Co(2)	4254,3(6)	1870,6(6)	3262,8(5)	43
Cl(1)	2192(1)	3141(1)	4849(1)	73
Cl(2)	2288(1)	−29(1)	4572(1)	69
C(1)	−1345(5)	1738(6)	1107(5)	66
C(2)	574(5)	3130(5)	1706(4)	52
C(3)	577(5)	395(5)	1602(4)	55
C(4)	−392(5)	1711(5)	3299(4)	53
C(5)	5713(6)	1972(5)	3059(5)	58
C(6)	3805(5)	3313(6)	2768(5)	61
C(7)	4834(5)	1697(5)	4755(5)	62
C(8)	3816(5)	602(5)	2402(4)	50
O(1)	−2287(4)	1726(4)	503(4)	102
O(2)	827(4)	4010(3)	1465(3)	75
O(3)	815(4)	−459(4)	1267(4)	86
O(4)	−737(3)	1723(4)	4031(3)	69
O(5)	6608(4)	2030(4)	2912(4)	89
O(6)	3556(4)	4246(4)	2477(4)	99
O(7)	5204(4)	1600(4)	5678(3)	92
O(8)	3594(4)	−206(4)	1872(3)	82

Tab. III. Kristallstruktur von **3**. $\text{C}_{12}\text{ClCo}_3\text{O}_{12}\text{Sn}$, $\text{FG} = 667,087$; $P2_1/n$ (Nr. 14 der International Tables; Aufstellung nicht Standard), $Z = 4$; $a = 813,1(4)$, $b = 1624,0(4)$, $c = 1627,1(4)$ pm, $\beta = 104,05(3)^\circ$, $V/Z = 521,1(3) \cdot 10^6$ pm³. Lageparameter $\cdot 10^4$ und $U_{\text{eq}} \cdot 10^3$ in pm².

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Sn	1882,6(2)	2344,5(1)	1364,1(1)	40
Cl	4378,9(10)	3121,1(5)	1978,8(5)	64
Co(1)	2371,3(5)	1770,8(2)	−54,2(2)	49
Co(2)	1839,0(5)	1232,5(2)	2509,6(2)	51
Co(3)	−542,2(5)	3431,4(2)	1185,0(2)	50
C(1)	3427(4)	2734(2)	−115(2)	64
C(2)	110(5)	1680(2)	−348(2)	78
C(3)	3622(5)	967(2)	551(2)	66
C(4)	2637(4)	1366(2)	−1055(2)	61
C(5)	1820(4)	495(2)	3335(2)	64
C(6)	4104(5)	1211(2)	2643(2)	69
C(7)	552(5)	650(2)	1663(2)	69
C(8)	914(5)	2005(2)	3023(2)	81
C(9)	−1871(4)	2548(2)	1141(2)	70
C(10)	675(4)	3836(2)	2175(2)	57
C(11)	−2220(4)	4181(2)	1100(2)	72
C(12)	81(4)	3765(2)	261(2)	61
O(1)	4113(4)	3320(2)	−186(2)	93
O(2)	−1308(4)	1612(2)	−562(2)	133
O(3)	4433(4)	442(2)	879(2)	106
O(4)	2807(3)	1090(2)	−1660(1)	82
O(5)	1820(3)	60(1)	3869(2)	88
O(6)	5529(3)	1159(2)	2768(2)	103
O(7)	−265(4)	257(2)	1148(2)	112
O(8)	309(5)	2459(2)	3385(2)	137
O(9)	−2725(3)	1992(2)	1117(2)	105
O(10)	1379(3)	4135(1)	2786(1)	80
O(11)	−3225(3)	4667(2)	1052(2)	114
O(12)	432(4)	4025(2)	−327(1)	90

Sn–Cl	231,6(2)	Cl–Sn–Cl	103,0(1)	Cl–Sn–Co	115,3(1)
Co–Sn	247,7(1)	Sn–Co– C_{eq}	85,7(2)		
Co– C_{ax}	181,9(11)	C_{ax} –Co– C_{eq}	94,3(2)		
Co– C_{eq}	179,0(6)	C_{eq} –Co– C_{eq}	119,5(4)		
C_{ax} – O_{ax}	111,1(14)	Co– C_{ax} – O_{ax}	180		
C_{eq} – O_{eq}	113,7(8)	Co– C_{eq} – O_{eq}	179,6(6)		
Cl–Sn–Co– C_{eq}	46,4(3)				

Tab. IV. **1**; Abstände in pm und Winkel in $^\circ$ (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle); Molekülsymmetrie: C_3 .

Tab. V. **2**; Abstände in pm und Winkel in $^\circ$ (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle); Molekülsymmetrie: angenähert C_{2v} .

Sn–Cl(1)	236,9(1)	Cl(1)–Sn–Cl(2)	101,2(1)	Cl(1)–Sn–Co(1)	106,0(0)	Cl(1)–Sn–Co(2)	105,0(0)
Sn–Cl(2)	235,8(1)	Cl(2)–Sn–Co(1)	106,1(0)	Cl(2)–Sn–Co(2)	106,0(0)		
Sn–Co(1)	253,1(1)	Co(1)–Sn–Co(2)	129,3(0)				
Sn–Co(2)	253,2(1)						
Co(1)–C(1)	179,5(6)	C(1)–Co(1)–Sn	179,0(2)	C(1)–Co(1)–C(2)	95,2(3)	C(1)–Co(1)–C(3)	94,4(3)
				C(1)–Co(1)–C(4)	94,9(2)		
Co(1)–C(2)	180,9(6)	C(2)–Co(1)–Sn	85,7(2)	C(2)–Co(1)–C(3)	121,1(2)	C(2)–Co(1)–C(4)	116,5(3)
Co(1)–C(3)	179,2(6)	C(3)–Co(1)–Sn	85,6(2)	C(3)–Co(1)–C(4)	120,3(3)		
Co(1)–C(4)	181,7(6)	C(4)–Co(1)–Sn	84,2(2)				
Co(2)–C(5)	181,0(6)	C(5)–Co(2)–Sn	178,8(2)	C(5)–Co(2)–C(6)	94,3(3)	C(5)–Co(2)–C(7)	95,8(2)
				C(5)–Co(2)–C(8)	93,7(3)		
Co(2)–C(6)	178,7(7)	C(6)–Co(2)–Sn	86,5(2)	C(6)–Co(2)–C(7)	116,2(3)	C(6)–Co(2)–C(8)	122,5(3)
Co(2)–C(7)	181,8(6)	C(7)–Co(2)–Sn	84,5(2)	C(7)–Co(2)–C(8)	119,4(3)		
Co(2)–C(8)	179,5(6)	C(8)–Co(2)–Sn	85,2(2)				
C(1)–O(1)	112,7(6)	Co(1)–C(1)–O(1)	177,9(6)				
C(2)–O(2)	112,1(6)	Co(1)–C(2)–O(2)	178,6(5)				
C(3)–O(3)	113,6(6)	Co(1)–C(3)–O(3)	177,6(6)				
C(4)–O(4)	112,8(6)	Co(1)–C(4)–O(4)	178,4(6)				
C(5)–O(5)	112,2(6)	Co(2)–C(5)–O(5)	178,7(6)				
C(6)–O(6)	113,8(6)	Co(2)–C(6)–O(6)	177,6(5)				
C(7)–O(7)	112,4(6)	Co(2)–C(7)–O(7)	179,1(6)				
C(8)–O(8)	112,7(6)	Co(2)–C(8)–O(8)	176,9(5)				

Tab. VI. **3**; Abstände in pm und Winkel in $^\circ$ (in Klammern: Standardabweichung der letzten Dezimalstelle); Molekülsymmetrie: angenähert C_3 .

Sn–Cl	239,4(1)	Cl–Sn–Co(1)	105,3(0)	Cl–Sn–Co(2)	102,8(0)	Cl–Sn–Co(3)	103,3(0)
Sn–Co(1)	260,3(0)	Co(1)–Sn–Co(2)	114,7(0)	Co(1)–Sn–Co(3)	114,7(0)		
Sn–Co(2)	260,5(0)	Co(2)–Sn–Co(3)	114,0(0)				
Sn–Co(3)	261,0(0)						
Co(1)–C(1)	179,8(4)	C(1)–Co(1)–Sn	85,1(1)	C(1)–Co(1)–C(2)	122,0(2)	C(1)–Co(1)–C(3)	116,7(2)
				C(1)–Co(1)–C(4)	95,9(1)		
Co(1)–C(2)	179,0(4)	C(2)–Co(1)–Sn	84,2(1)	C(2)–Co(1)–C(3)	119,7(2)	C(2)–Co(1)–C(4)	93,9(1)
Co(1)–C(3)	179,6(4)	C(3)–Co(1)–Sn	87,9(1)	C(3)–Co(1)–C(4)	93,1(1)		
Co(1)–C(4)	181,7(3)	C(4)–Co(1)–Sn	178,1(1)				
Co(2)–C(5)	180,2(3)	C(5)–Co(2)–Sn	177,8(1)	C(5)–Co(2)–C(6)	95,2(1)	C(5)–Co(2)–C(7)	96,5(1)
				C(5)–Co(2)–C(8)	92,2(1)		
Co(2)–C(6)	180,2(4)	C(6)–Co(2)–Sn	84,8(1)	C(6)–Co(2)–C(7)	118,3(2)	C(6)–Co(2)–C(8)	119,7(2)
Co(2)–C(7)	178,5(4)	C(7)–Co(2)–Sn	85,5(1)	C(7)–Co(2)–C(8)	120,2(2)		
Co(2)–C(8)	177,3(4)	C(8)–Co(2)–Sn	85,9(1)				
Co(3)–C(9)	178,7(4)	C(9)–Co(3)–Sn	83,9(1)	C(9)–Co(3)–C(10)	121,7(2)	C(9)–Co(3)–C(11)	95,7(1)
				C(9)–Co(3)–C(12)	120,2(2)		
Co(3)–C(10)	179,8(3)	C(10)–Co(3)–Sn	84,9(1)	C(10)–Co(3)–C(11)	93,6(2)	C(10)–Co(3)–C(12)	115,9(1)
Co(3)–C(11)	180,8(3)	C(11)–Co(3)–Sn	178,1(1)	C(11)–Co(3)–C(12)	95,4(1)		
Co(3)–C(12)	178,4(4)	C(12)–Co(3)–Sn	86,4(1)				
C(1)–O(1)	112,4(4)	Co(1)–C(1)–O(1)	176,6(3)				
C(2)–O(2)	112,5(4)	Co(1)–C(2)–O(2)	177,5(3)				
C(3)–O(3)	112,9(4)	Co(1)–C(3)–O(3)	175,0(3)				
C(4)–O(4)	112,1(3)	Co(1)–C(4)–O(4)	177,6(3)				
C(5)–O(5)	112,0(3)	Co(2)–C(5)–O(5)	177,4(3)				
C(6)–O(6)	113,0(4)	Co(2)–C(6)–O(6)	175,4(3)				
C(7)–O(7)	113,1(4)	Co(2)–C(7)–O(7)	177,4(3)				
C(8)–O(8)	112,9(4)	Co(2)–C(8)–O(8)	175,6(3)				
C(9)–O(9)	113,5(4)	Co(3)–C(9)–O(9)	179,2(3)				
C(10)–O(10)	113,0(3)	Co(3)–C(10)–O(10)	175,5(3)				
C(11)–O(11)	112,5(4)	Co(3)–C(11)–O(11)	177,7(3)				
C(12)–O(12)	114,3(3)	Co(3)–C(12)–O(12)	175,7(3)

Abb. 1. Kristallstruktur von **1**; Projektion entlang [001], Moleküle bei 1, 0, 0; 0, 1, 0 und 1, 1, 0 weggelassen.

Abb. 2. Molekülstruktur von **2**, Cl-Atome und CO-Gruppen wie in Tab. II numeriert.

Abb. 3. Molekülstruktur von **3**, Lage des Sn-Cl-Vektors wie bei **2**, CO-Gruppen wie in Tab. II numeriert.

genreichste und sterisch am wenigsten belastete Verbindung **1**, die im Kristall keine Sn-Cl...Sn-Kontakte aufweist. Bei einer Auftragung V/Z gegen x weicht daher keiner der vier Werte nennenswert von der besten Gerade ab.

Die $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe hat in allen betrachteten Verbindungen nahezu dieselbe Geometrie (vergleiche die Werte für Co-C, C-O und C-Co-C); Cobalt ist verzerrt trigonal bipyramidal koordiniert, die äquatorialen Carbonylgruppen sind um $\approx 5^\circ$ zu Zinn hingeneigt. Ein signifikanter Gang

Abb. 4. Sn-Co- und Sn-Cl-Abstände in Abhängigkeit von x bei $[\text{Cl}_{4-x}\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_x]$ (durch Ausgleichsgeraden verbundene Kreise) und $[\{\text{Cl}_{4-x}\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_{x-1}\}_2\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ [8] (Rauten; eingetragen ist der Abstand von Sn zu Co der $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe); ausgefüllte Symbole: Sn-Co, lichte Symbole: Sn-Cl.

von Molekülparametern ergibt sich jedoch für die Abstände Sn-Cl und Sn-Co (Abb. 4): Sowohl Sn-Cl als auch Sn-Co werden mit x größer.

2, **3** und **4** sind aus gespannten Molekülen aufgebaut. Mit der van der Waals-Gestalt einer CO-Gruppe in ionischen Cobaltaten $A[\text{Co}(\text{CO})_4]$, A = Alkalimetall oder Thallium [5] ergibt sich für $x = 2, 3$ und 4 CO-CO-Durchdringung. **1** hingegen ist hinsichtlich einer Cl-CO-Wechselwirkung spannungsfrei, wie der Torsionswinkel um die Sn-Co-Bindung von $46,4^\circ$ anzeigt. Die Abweichung der Bindungswinkel um Sn vom Tetraederwinkel ist bei **2** mit jeweils zwei Paaren unterschiedlicher Substituenten wie erwartet am größten, sie fällt mit einem Co-Sn-Co-Winkel von $129,3^\circ$ jedoch bemerkenswert deutlich aus. Die besonders ausgeprägte Verzerrung der Tetraedergeometrie bei **2** geht dabei nicht mit Abweichungen von der nahezu linearen Abhängigkeit der Sn-Co- und Sn-Cl-Atomabstände gegen x einher.

Diskussion

1 ist formal ein Komplex eines SnCl_3^- -Liganden mit einem $\text{Co}(\text{CO})_4^+$ -Rest. Neben einer Donorbindung von Sn zu Co weisen die Strukturparameter auf eine Bindungsordnung größer als eins hin im Sinne einer Rückbindung von Co zu Sn, die aber schwächer ist als eine Rückbindung von Cobalt zu einem Carbonylliganden:

Pauling [6] berechnet für Komplexe des Typs $E-M(\text{CO})_4$ den Winkel $E-M-\text{C}_{\text{eq}}$ zu $83,23^\circ$,

wenn für die Bindungsordnungen gilt: $E-M = 1$ und $M-C = 2$. Der gefundene größere Wert für **1** ($85,7^\circ$), der auch für **2** und **3** nahezu gleich ist ($85,3$ und $85,4^\circ$), weist auf einen Mehrfachbindungsanteil in der Co–Sn-Bindung hin, der aber kleiner als bei der Co–C-Bindung ist – der Erwartungswert für den Winkel $E-M-C_{\text{eq}}$ wäre für gleiche Bindungsordnung Co–Sn und Co–C_{ax} 90° ;

der Winkel Cl–Sn–Cl ist mit $103,0^\circ$ kleiner als der Tetraederwinkel, obwohl eine sterische Abstoßung $\text{Cl}\cdots\text{CO}$ nicht gegeben ist;

ist der axiale Carbonylligand durch eine zweite SnCl_3^- -Gruppe ersetzt, so sind beide Co–Sn-Bindungen kürzer als in **1**, da sich beide Zinnliganden nun in *trans*-Stellung zu einem nicht so starken π -Akzeptor befinden [8] (auch der Winkel Cl–Sn–Cl weicht in $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{SnCl}_3)_2]^-$ mit 99° erwartungsgemäß stärker vom Tetraederwinkel ab als in **1**).

Abstände und Winkel im SnCl_3 -Ligand in **1** weichen weit von den Werten in Verbindungen mit nicht komplex gebundenem SnCl_3^- -Ion ab (vergleiche zum Beispiel CsSnCl_3 [7]). Wird dagegen die $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe als Pseudohalogen betrachtet, so kann **1** als SnCl_4 -Derivat angesehen werden (vgl. Abb. 4, Sn–Cl gegen x , der Sn–Cl-Abstand in SnCl_4 [9] fügt sich zwanglos in die Reihe der Cobaltverbindungen ein). Diese Vorstellung erleichtert vor allem eine Einordnung der homologen Verbindungen **2** bis **4**. Die beobachtete Aufweitung von Sn–Co- und Sn–Cl-Bindung läßt sich in diesem Modell deuten, wenn die $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe

als elektronegativer Substituent betrachtet wird, dessen Elektronegativität jedoch nicht an die von Chlor heranreicht. Mit zunehmender Substitution von Cl durch $\text{Co}(\text{CO})_4$ nimmt dann die Polarität der Sn–Co- und der Sn–Cl-Bindungen durch die abnehmende positive Beladung von Sn ab, übereinstimmend damit nehmen die Atomabstände zu. Vergleiche hierzu zahlreiche analoge Beispiele, mit Zinn etwa die Aufweitung von Sn–Cl-Bindungen bei zunehmender Substitution von Cl durch Methylgruppen [10]. Die gleichen Abhängigkeiten der Atomabstände von der Zusammensetzung finden Curnow und Nicholson bei den nahe verwandten Ionen $[\{\text{Cl}_{4-x}\text{Sn}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_{x-1}\}_2\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ [8], die entsprechenden Werte sind in Abb. 4 aufgenommen.

Für die leichteren Homologen von **1**, $\text{Cl}_3\text{SiCo}(\text{CO})_4$ [11] und $\text{Cl}_3\text{GeCo}(\text{CO})_4$ [12], ist sterische Spannung durch $\text{Cl}\cdots\text{CO}$ -Abstoßung nicht auszuschließen, da in beiden Verbindungen gestaffelte Konformation um die E–Co-Bindung gefunden wird. Die Winkel Cl–E–Cl nehmen in der Reihe Si, Ge, Sn ab ($105,4$, $104,5$ und $103,0^\circ$). Hieraus auf einen Gang von Rückbindungsanteilen bei Variation des IVb-Elements zu schließen ist aber wohl nicht zulässig, da $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Abstoßung bei den kürzeren E–Cl-Bindungen eine zunehmende Rolle spielen könnte.

Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[1] P. Klüfers, Z. Kristallogr. **154**, 62 (1981).

[2] J. S. Leigh und K. H. Whitmire, Acta Crystallogr. **C46**, 732 (1990).

[3] D. J. Patmore und W. A. G. Graham, Inorg. Chem. **7**, 771 (1968).

[4] B. P. Bir'yukov, E. A. Kukhtenkova, Yu. T. Struchkov, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova und V. I. Khandozhko, J. Organomet. Chem. **27**, 337 (1971).

[5] P. Klüfers, Z. Kristallogr. **167**, 275 (1984).

[6] L. Pauling, Acta Crystallogr. **B34**, 746 (1978).

[7] F. R. Poulsen, S. E. Rasmussen, Acta Chem. Scand. **24**, 150 (1970).

[8] O. J. Curnow und B. K. Nicholson, J. Organomet. Chem. **267**, 257 (1984); O. J. Curnow, B. K. Nicholson und M. J. Severinsen, J. Organomet. Chem. **388**, 379 (1990).

[9] H. Fujii und M. Kimura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **43**, 1933 (1970); der angegebene Sn–Cl-Abstand wurde durch Elektronenbeugung am Gas bestimmt.

[10] B. Beagley, K. McAloon und J. M. Freeman, Acta Crystallogr. **B30**, 444 (1974).

[11] W. T. Robinson und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **6**, 1208 (1967).

[12] G. C. van den Berg, A. Oskam und K. Olie, J. Organomet. Chem. **80**, 363 (1974).