

Beiträge zur Transformation der E₄-Tetraeder (E = P, As)
durch Koordination an Komplexfragmente später
Übergangsmetalle

Zur Erlangung eines

DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV – Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg



DISSERTATION

von Diplom-Chemiker

Franz Christian Graßl

aus Freyung

Regensburg 2013

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Manfred Scheer

Promotionsgesuch eingereicht am: 08.05.2013

Tag der mündlichen Prüfung: 06.06.2013

Vorsitzender: Prof. Dr. Robert Wolf

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Manfred Scheer

Prof. Dr. Henri Brunner

Prof. Dr. Frank-Michael Matysik



Universität Regensburg

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Franz Christian Graßl

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2008 bis Mai 2013 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

Für Susanne

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Phosphor und Arsen - ein kurzer Vergleich.....	1
1.2	E _n -Ligandkomplexe (E = P, As) der späten Übergangsmetalle	3
1.3	Verbindungen mit β-Diketiminatoliganden und deren Reaktionsverhalten gegenüber kleinen Molekülen	9
2	Aufgabenstellung	15
3	Ergebnisse und Diskussion	17
3.1	Synthese neuer As _n -Ligandkomplexe des Cobalts und deren Eigenschaften	17
3.1.1	Reaktion von gelbem Arsen mit [(Cp ^{'''} Co) ₂ (μ,η ^{4:4} -toluol)] (15).....	17
3.1.1.1	Charakterisierung von [(Cp ^{'''} Co(μ,η ^{2:2} -As ₂)) ₂] (30b).....	17
3.1.1.2	Charakterisierung von [(Cp ^{'''} Co) ₄ (μ ₄ ,η ^{4:4:2:2:1:1} -As ₁₀)] (35)	19
3.1.1.3	Charakterisierung von [(Cp ^{'''} Co) ₃ (μ ₃ ,η ^{4:4:2:1} -As ₁₂)] (64)	20
3.1.2	Reaktion von gelbem Arsen mit [(Cp ^{'''} Co) ₂ (μ,η ^{4:4} -toluol)] (15) in Anwesenheit von Wolframpentacarbonyleinheiten	22
3.1.2.1	Charakterisierung von [(Cp ^{'''} Co) ₂ {W(CO) ₅ }(μ ₄ ,η ^{4:4:1:1} -As ₄)] (66)	22
3.1.2.2	Charakterisierung von [(Cp ^{'''} Co) ₂ {W(CO) ₅ }(μ ₄ ,η ^{4:3:1:1} -As ₅)] (67)	24
3.1.2.3	Charakterisierung von [{W(CO) ₃ } ₄ {μ ₃ -AsW(CO) ₅ }] (68).....	26
3.1.3	Orientierende Reaktionen von (30b) gegenüber Kupfer(I)-halogeniden, Lewis-Säuren und Oxidationsmitteln	28
3.1.3.1	Darstellung und Charakterisierung von [Cu ₂ (μ-Cl) ₂ {(Cp ^{'''} Co) ₂ (μ,η ^{2:2} -As ₂)(μ,η ^{2:2:2} -As ₂)}] (69).....	28
3.1.3.2	Darstellung und Charakterisierung von [(Cp ^{'''} Co) ₂ {W(CO) ₅ }(μ ₃ ,η ^{4:4:1} -As ₄)] (70)	30
3.1.3.4	Darstellung und Charakterisierung von [(Cp ^{'''} Co) ₂ (μ,η ^{4:4} -As ₄)] [Al{OC(CF ₃) ₃ }] ₂ (71)	32
3.2	Komplexe von Übergangsmetallverbindungen mit β-Diketiminatoliganden	37
3.2.1	Verbindungen des Cobalts	37
3.2.1.1	Darstellung und Charakterisierung von [(^{Me} NacNac)CoBr ₂][Li(thf) ₄] (74)	38
3.2.1.2	Darstellung und Charakterisierung von [(^{Me} NacNac)Co(η ⁶ -toluol)] (46b)	40
3.2.1.3	Darstellung und Charakterisierung von [{(^{Me} NacNac)Co} ₂ (μ,η ^{4:4} -P ₄)] (75)	41
3.2.1.4	Darstellung und Charakterisierung von [{(^{Me} NacNac)Co} ₂ (μ,η ^{3:3} -P ₃)] (76)	44
3.2.1.5	Darstellung und Charakterisierung von [{(^{Me} NacNac)Co} ₂ (μ,η ^{3:3} -As ₃)] (78)	47
3.2.2	Verbindungen des Nickels	51
3.2.2.1	Darstellung und Charakterisierung von [{(^{Me} NacNac)Ni} ₂ (μ,η ^{1:1} -N ₂)] [K ₂] (58b)	51
3.2.2.2	Darstellung und Charakterisierung von [{(^{Me} NacNac)Ni}(η ² -P ₄)] [K@18-Krone-6](thf) ₂] (81).....	53

3.2.2.3	Darstellung und Charakterisierung von $[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (83)	57
3.2.2.4	Charakterisierung von $[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (84)	59
3.2.2.5	Darstellung und Charakterisierung von $[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)][\text{K}_2]$ (85)	62
3.2.2.6	Darstellung und Charakterisierung von $[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (87)	66
3.2.2.7	Darstellung und Charakterisierung von $[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)]$ (88)	67
3.2.2.8	Charakterisierung von $[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (89)	70
3.2.3	Verbindungen des Eisens	73
3.2.3.1	Darstellung und Charakterisierung von $[\{(\text{Me}^2\text{NacNac})\text{Fe}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-P}_8)]$ (90)	73
3.2.3.2	Darstellung und Charakterisierung von $[\{(\text{Me}^2\text{NacNac})\text{Fe}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-As}_8)]$ (92)	76
4	Experimentaltail	79
4.1	Allgemeiner Teil	79
4.1.1	Arbeitsmethoden	79
4.1.2	Charakterisierungsmethoden	79
4.1.3	Magnetische Messungen	80
4.1.4	Ausgangssubstanzen	81
4.2	Reaktion von gelbem Arsen mit $[(\text{Cp}^{\text{``}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (15)	81
4.3	Reaktion von gelbem Arsen mit $[(\text{Cp}^{\text{``}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (15) und $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$	84
4.4	Orientierende Reaktionen von 30b	86
4.4.1	Reaktion von 30b mit CuCl	86
4.4.2	Reaktion von 30b mit CuBr	86
4.4.3	Reaktion von 30b mit CuI	87
4.4.4	Reaktion von 30b mit $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$	87
4.4.5	Reaktion von 30b mit $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$	88
4.5	β -Diketiminatoverbindungen des Cobalts	89
4.5.1	$[(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{CoBr}_2)[\text{Li}(\text{thf})_4]$ (74)	89
4.5.2	$[(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Co})(\eta^6\text{-toluol})]$ (46b)	90
4.5.3	$[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (75)	90
4.5.4	$[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (76)	91
4.5.5	$[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)]$ (78)	92
4.6	β -Diketiminatoverbindungen des Nickels	92
4.6.1	$[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu\text{-N}_2)][\text{K}_2]$ (58b)	92
4.6.2	$[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})(\eta^2\text{-P}_4)][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_2]$ (81)	93
4.6.3	$[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (83)	94
4.6.4	$[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (84)	95
4.6.5	$[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)][\text{K}_2]$ (85)	95
4.6.6	$[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)]$ (88)	96
4.6.7	$[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (89)	97

4.6.8	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)$ (87)	98
4.7	β -Diketiminatoverbindungen des Eisens	99
4.7.1	$[(^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}]_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-P}_8)$ (90)	99
4.7.2	$[(^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}]_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-As}_8)$ (92)	99
5	Kristallographischer Teil	101
5.1	Allgemeines	101
5.2	Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen	102
5.2.1	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{As}_2))_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (30b)	102
5.2.2	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_4(\mu_4, \eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})]$ (35)	103
5.2.3	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_3(\mu_3, \eta^{4:4:2:1}\text{-As}_{12})]$ (64)	104
5.2.4	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:3}\text{-As}_5)]\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ (67)	105
5.2.5	$[\{\text{W}(\text{CO})_3\}_4\{\mu_3\text{-AsW}(\text{CO})_5\}_4]$ (68) $\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	106
5.2.6	$[\{\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2\text{CuCl}\}_2]$ (69) $\cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	107
5.2.7	Umsetzung von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2))]$ (30b) mit CuBr	108
5.2.8	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2))_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (70)	109
5.2.9	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2))_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (66) $\cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	110
5.2.10	$[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (71) $\cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$	111
5.2.11	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{CoBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_4]$ (74)	112
5.2.12	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}(\eta^6\text{-toluol})]$ (46b)	113
5.2.13	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)$ (75)	114
5.2.14	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)$ (76)	115
5.2.15	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$ (78)	116
5.2.16	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu\text{-N}_2)[\text{K}_2]$ (58b)	117
5.2.17	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}](\eta^2\text{-P}_4)[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_2]$ (81)	118
5.2.18	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)$ (83)	119
5.2.19	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (84)	120
5.2.20	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)[\text{K}_2]$ (85) $\cdot \text{toluol}$	121
5.2.21	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$ (88)	122
5.2.22	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (89)	123
5.2.23	$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)$ (87) $\cdot 0.3 \text{Et}_2\text{O}$	124
5.2.24	$[(^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}]_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-P}_8)$ (90) $\cdot 2 \text{toluol}$	125
5.2.25	$[(^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}]_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-As}_8)$ (92) $\cdot 3 \text{toluol}$	126
6	Zusammenfassung	127
6.1	Synthese von As_n -Ligandkomplexe und deren Reaktivität	127
6.2	β -Diketiminato-Komplexe für die E_4 -Aktivierung ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$)	130
6.2.1	β -Diketiminato-Verbindungen des Cobalts	130
6.2.2	β -Diketiminato-Verbindungen des Nickels	131

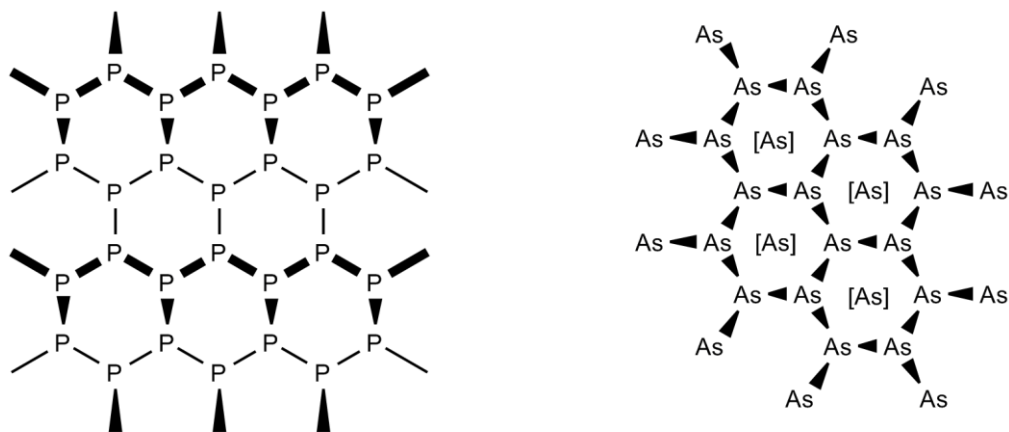
6.2.3	β -Diketiminato-Verbindungen des Eisens	133
7	Anhang	135
7.1	Liste der verwendeten Abkürzungen	135
7.2	Liste der nummerierten Verbindungen.....	137
8	Literaturverzeichnis	142
9	Danksagung	145

1. Einleitung

1.1 Phosphor und Arsen - ein kurzer Vergleich

„Auf zwei Liter Holunderbeerwein nehme ich einen Teelöffel voll Arsen und einen halben Teelöffel voll Strychnin, und dann noch eine klitzekleine Prise Zyankali dazu...“,^[1] lautet ein Zitat aus dem Bühnenstück *Arsen und Spitzenhäubchen*. Dieser Abschnitt macht deutlich, dass Arsenverbindungen vor allem als Mordgift weit verbreitet waren. Dabei beruht die Toxizität der Arsenverbindungen auf der Störung von biochemischen Prozessen, wie zum Beispiel den zellulären Energiestoffwechseln, den rezeptorvermittelten Transportvorgängen und der Signaltransduktion. Bei dem Fund des *Halomonadacea*-Bakteriums im Mono-See in Kalifornien, das unter hohen Arsenatkonzentrationen überlebt, wurde über den Einbau von Arsenaten in das Rückgrat der DNA diskutiert.^[2] Neuere Untersuchungen von Redfield *et. al.* ergaben, dass im Rückgrat der DNA dieses Bakteriums keine Arsenate eingebaut werden.^[3] Dennoch überleben diese Bakterien unter extrem „toxischen Bedingungen“.

Für Phosphor und Arsen sind mehrere Modifikationen bekannt. Die thermodynamisch stabilsten Modifikationen sind der schwarze Phosphor und das graue Arsen, wobei beide Modifikationen gewellte Sechsring-Doppelschichten aufweisen (Abbildung 1).



[As] = Arsenatom der nächsten Schicht

Abbildung 1: Schichtstruktur der thermodynamisch stabilsten Modifikationen, schwarzer Phosphor (links) und graues Arsen (rechts).

Neben diesen thermodynamisch stabilen Modifikationen beider Elemente gibt es noch weitere Modifikationen, die in Abbildung 2 aufgezeigt sind.^[4]

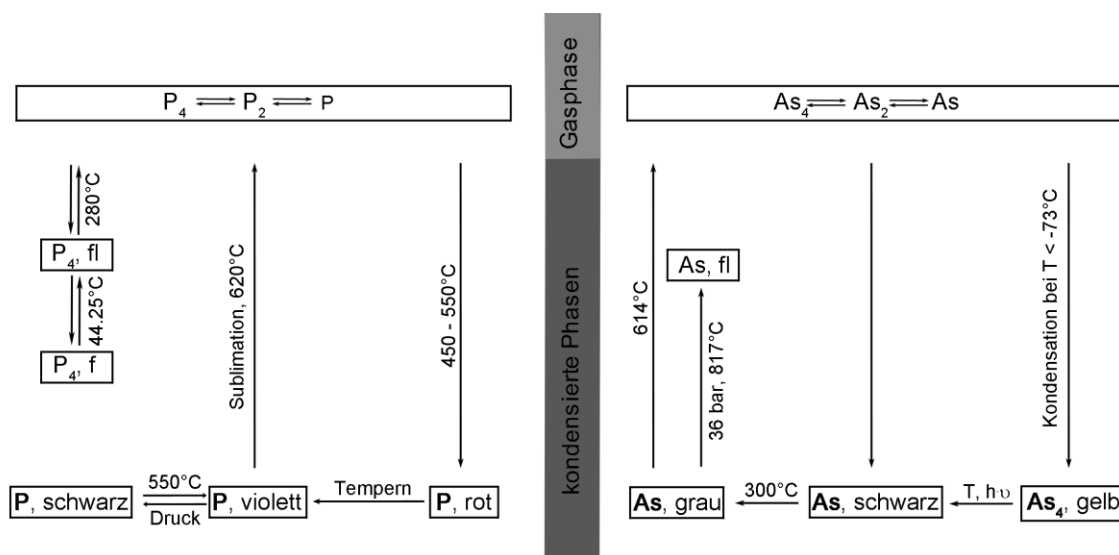


Abbildung 2: Überblick über die Modifikationen des Phosphors (links) und des Arsens (rechts).

Die vier kondensierten Modifikationen des Phosphors (schwarz, rot, violett und weiß) sind bei Raumtemperatur stabil und wandeln sich nur sehr langsam in den schwarzen Phosphor um, wodurch die einzelnen Modifikationen bei Raumtemperatur lagerbar sind. Der weiße Phosphor wurde im Jahre 1669 von dem Apotheker und Alchemisten Hennig Brand entdeckt.^[5-6]

Für Arsen wurden bisher drei kondensierte Modifikationen beschrieben. Das schwarze Arsen beinhaltet mehrere metastabile Modifikationen. Im Jahr 1957 wurde eine orthorhombische Phase des schwarzen Arsens beschrieben.^[7] Nach weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, dass diese Modifikation analog zum schwarzen Phosphor ist.^[8] Bei erhöhter Temperatur können die Modifikationen des schwarzen Arsens in graues Arsen überführt werden. Die dritte kondensierte Modifikation des Arsens, das gelbe Arsen, wurde zum ersten Mal 1867 von Bettendorf beschrieben.^[9]

Weißer Phosphor und gelbes Arsen sind isostrukturell und weisen eine E_4 -Elementmodifikation ($E = P, As$) mit tetraedrischem Aufbau auf. In der Literatur wurde gezeigt, dass sich die E_4 -Elementmodifikationen des Phosphors und Arsens als Reaktanden für die Synthese von E_n -Ligandkomplexen eignen.

1.2 E_n -Ligandkomplexe ($E = P, As$) der späten Übergangsmetalle

Die ersten As_n -Ligandkomplexe wurden im Jahre 1969 von Dahl *et. al.* als Cobaltkomplex mit nacktem As_2^- (**1**) und *cyclo*- As_3 -Liganden (**2**) beschrieben (Abbildung 3).^[10-11] Zwei Jahre später wurden von Ginsberg und Lindsell die ersten P_n -Liganden, die an einem Rhodiumkomplexfragment (**3**) koordiniert sind, vorgestellt (Abbildung 3).^[12-13]

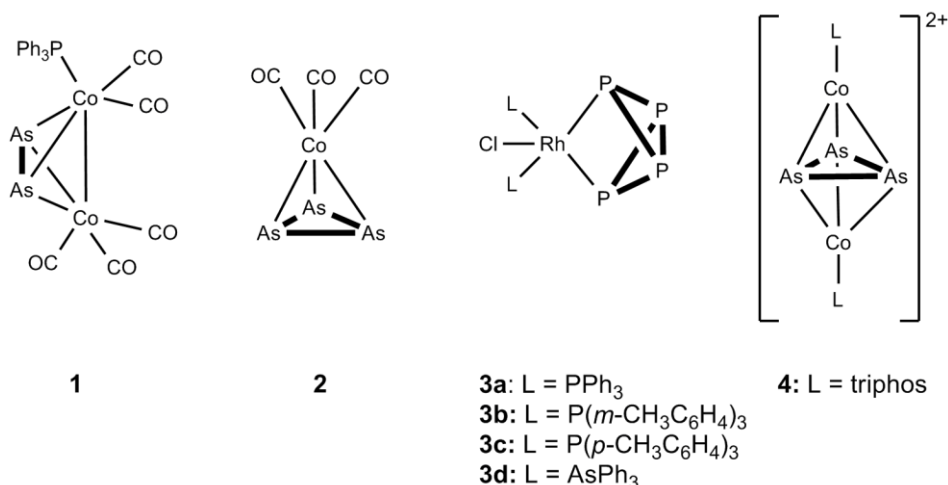


Abbildung 3: Historisch bedeutende Beispiele für E_n -Ligandkomplexe für $E = P, As$.

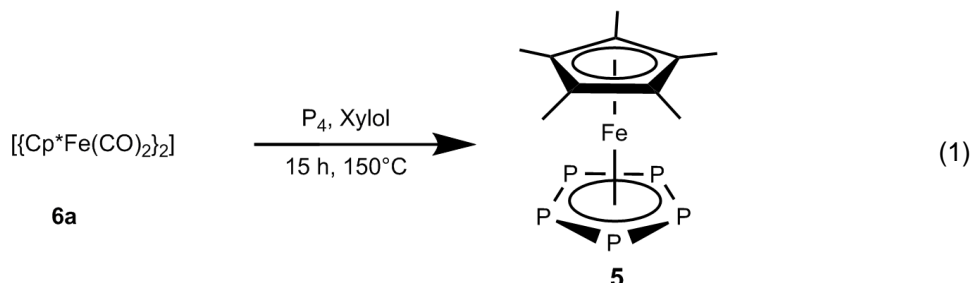
Sacconi *et. al.* veröffentlichten im Jahre 1978 vermutlich die erste Synthese eines As_n -Ligandkomplexes ausgehend von gelbem Arsen, das ähnlich der Vorschrift von Erdmann und Unruh synthetisiert wurde. Zu einer Lösung von gelbem Arsen bei Raumtemperatur werden $Co(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$, „triphos“ (triphos = 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan) und $NaBPh_4$ (Ph = Phenyl) gegeben und aus dieser konzentrierten Lösung können Kristalle von $[(triphos)Co]_2(\mu, \eta^{3:3}-As_3)[BPh_4]_2$ (**4**) isoliert werden (Abbildung 3).^[14] Die Verbindungen **2** und **4** enthalten beide einen *cyclo*- As_3 -Liganden, wobei Verbindung **4** einer der wenigen bekannten *cyclo*- As_3 -Tripeldeckerkomplexe ist.

In den darauffolgenden Jahrzehnten wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen eine Reihe von nackten Phosphor- und Arsenkomplexen mit vielen unterschiedlichen Gerüstmotiven publiziert. Diese Arbeiten prägten den Begriff „ E_n -Ligandkomplex“. Unter den E_n -Ligandkomplexen ($E = P, As$) versteht man Verbindungen, in welchen die Phosphor-/Arsenatome nur an andere Phosphor-/Arsenatome oder Übergangsmetallfragmente gebunden sind und keine organischen Reste oder ähnliche Gruppen wie NR_2 und SiR_3 ($R = \text{Alkyl-/Arylrest}$) tragen.^[15-20]

Da sich die vorliegende Arbeit mit den späten Übergangsmetallen beschäftigt, beschränken sich die nachfolgenden E_n -Ligandkomplexe ($E = P, As$) auf die Metalle Eisen, Cobalt und Nickel.

P_n-Ligandkomplexe des Eisens

Der bekannteste Vertreter der Eisen-P_n-Ligandkomplexe, das Pentaphosphaferrocen [Cp*Fe(η⁵-P₅)] (**5**), entsteht bei der Thermolyse des Eisencarbonyldimers [{Cp*Fe(CO)₂}]₂ (**6a**) mit weißem Phosphor.^[21] Die Synthese gelang Scherer *et. al.* und ist in Gleichung 1 abgebildet.



Verwendet man anstelle des Pentamethylcyclopentadienyls (Cp*) den sterisch anspruchsvolleren Cp''' (Cp''' = 1,2,4-Tri(*tert*-butyl)cyclopentadienyl) Liganden, erhält man nach einer Kurzzeithermolyse den „Butterfly“-Komplex $[\text{Cp}'''(\text{CO})_2\text{Fe}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**7**) (Abbildung 4). Bei weiterer Thermolyse von Verbindung **7** entsteht zum einen das mit Cp''' substituierte Pentaphosphaferrocen und ein Tripeldeckerkomplex mit einer P₄-Kette, die einen Butadiencharakter aufweist $[(\text{Cp}''' \text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (**8**) (Abbildung 4).^[22] Die Aktivierung von weißem Phosphor kann neben den thermolytischen, auch unter photolytischen Bedingungen stattfinden. Bei der Cophotolyse von $[\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ (**6b**) (Cp^{Me} = Methylcyclopentadienyl) mit weißem Phosphor entsteht der Komplex $[\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2[\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_8)]$ (**9**), in welchem die P₈-Einheit ein cunean-Strukturmotiv enthält (Abbildung 4).^[23] Die Koordination von einem intaktem P₄-Tetraeder an einem Eisenkomplex, $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})(\eta^1\text{-P}_4)]\text{Cl}$ (**10**) (dppe = bis(diphenylphosphino)ethan), wurde im Jahre 2001 von Peruzzini *et. al.* publiziert (Abbildung 4).^[24]

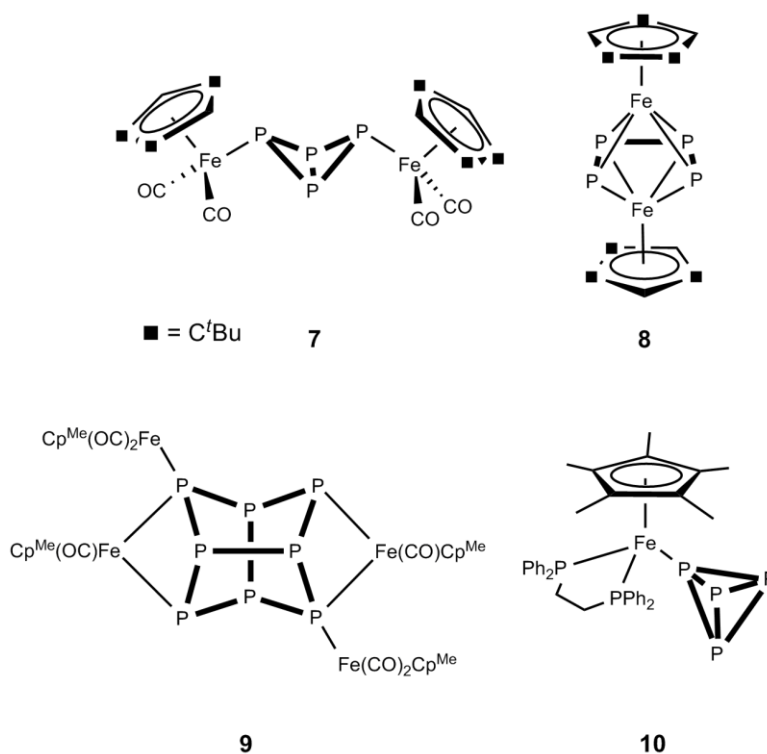


Abbildung 4: Weitere bedeutende P_n -Ligandkomplexe des Eisens.

P_n -Ligandkomplexe des Cobalts

Für das späte Übergangsmetall Cobalt ist eine Vielzahl an Gerüstmotiven bekannt, vor allem können phosphorreiche P_n -Ligandkomplexe mit n gleich 24 synthetisiert und charakterisiert werden. Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden an dem Cobaltcarbonylkomplex $[\text{Cp}^R\text{Co}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Si}}$ (**11a**), Cp^{Si} (**11b**)) ($\text{Cp}^{\text{Si}} = 1,3$ -Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl) konnten folgende P_n -Ligandkomplexe $[(\text{Cp}^R\text{Co})_n\text{P}_m]$ ($n = 2$, $m = 4$, $\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Si}}$ (**12a**);^[25-26] $n = 2$, $m = 4$, $\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Si}}$ (**12b**);^[27] $n = 4$, $m = 10$, $\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Si}}$ (**13**);^[27] $n = 3$, $m = 12$, $\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Si}}$ (**14**)^[26]) synthetisiert werden. Verbindung **14** stellt dabei den größten P_n -Ligandkomplex dar, der unter thermolytischen Bedingungen erhalten wurde.

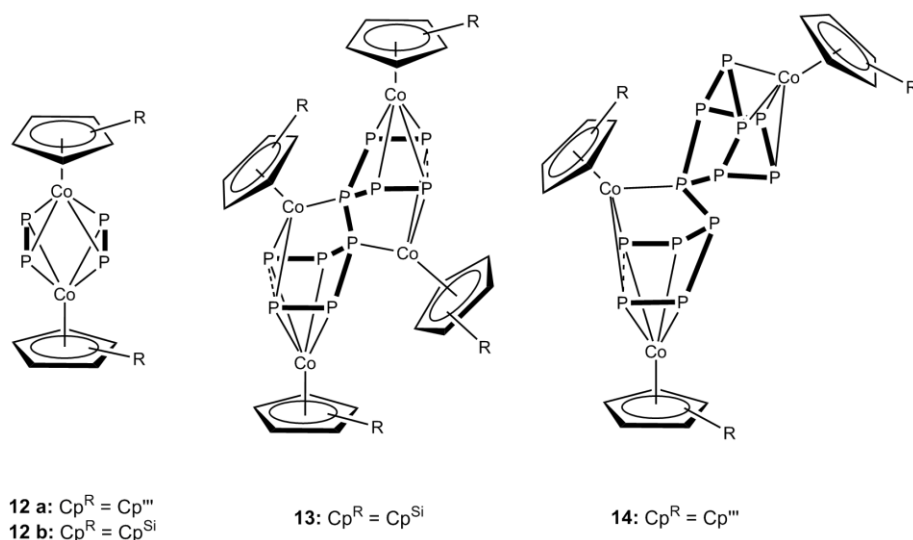


Abbildung 5: Ausgewählte P_n -Ligandkomplexe des Cobalts.

Wählt man einen Cobaltkomplex $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (**15**)^[28], der in Lösung zu einer 14-Valenzelektronenspezies $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}]$ dissoziieren kann, ist es in unserem Arbeitskreis gelungen, den größten P_n -Ligandkomplex $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_3\text{P}_{24}\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_3]$ (**16**) unter vergleichbar milden Bedingungen zu synthetisieren und kristallographisch zu charakterisieren.^[29]

P_n -Ligandkomplexe des Nickels

Für die P_n -Ligandkomplexe des Nickels sind im Vergleich zum Cobalt weniger unterschiedliche Struktur motive bekannt. Die Koordination eines intakten P_4 -Tetraeders (**17**) (Abbildung 6) wurde im Jahre 1979 von Sacconi *et. al.* publiziert.^[30] Ein *cyclo*- P_3 -Ligandkomplex (**18**), analog zu **4** wurde von Sacconi *et. al.* veröffentlicht.^[31]

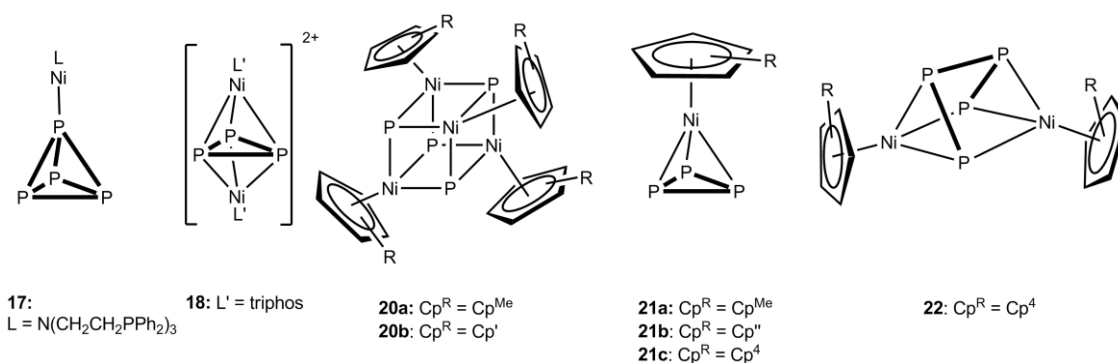


Abbildung 6: Ausgewählte P_n -Ligandkomplexe des Nickels.

Bei der Thermolyse beziehungsweise Photolyse von $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\text{CO}))_2]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{Me}}$ (**19a**), Cp' (**19b**), Cp^* (**19c**), Cp'' (**19d**), Cp^4 (**19e**)) in Anwesenheit von weißem Phosphor wurden bislang drei verschiedene Produkte isoliert. Eine dieser Verbindung zählt zu den Käfigverbindungen, den Cubanen mit der Zusammensetzung $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni})_4\text{P}_4]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{Me}}$ (**20a**), Cp' (**20b**)), wobei je eine Ecke des Würfels von einem Phosphoratom beziehungsweise einem $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}]$ -Fragment besetzt ist. Bei der Thermolyse von **19c** mit weißem Phosphor konnte ein Cuban der Zusammensetzung

$[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3\text{P}_5]$ isoliert werden.^[32] Durch die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Cyclopentadienylliganden konnten neben der Ausbildung von Cubanen auch *cyclo*- P_3 -Ligandkomplexe $[\text{Cp}^R\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Me}}$ (**21a**), Cp^{H} (**21b**), Cp^{Ph} (**21c**)) charakterisiert werden.^[32-34] Das Prisman $[(\text{Cp}^R\text{Ni})_2\text{P}_4]$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{H}}$ (**22**)) stellt einen weiteren Vertreter der P_n -Ligandkomplexe des Nickels dar, welches unter photolytischen Bedingungen hergestellt wurde.^[34] Am eigenen Arbeitskreis wurde durch die Bestrahlung beziehungsweise die Thermolyse von **19c** mit weißem Phosphor in Gegenwart von $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{thf}]$ der Abbau des P_4 -Tetraeders verfolgt.^[35]

As_n -Ligandkomplexe des Eisens

Für das schwerere Homologe Arsen sind deutlich weniger As_n -Ligandkomplexe der späten Übergangsmetalle bekannt. Wie schon in Gleichung 1 gezeigt, entsteht bei der Thermolyse des Eisencarbonyldimers **6a** das Pentaphosphaferrocen **5**. Bei der Thermolyse des $[(\text{CpFe}(\text{CO})_2)_2]$ (**6c**) mit gelbem Arsen kann man in moderaten Ausbeuten einen Eisen-Arsen-Cluster $[(\text{CpFe})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-As}_2)_2]$ (**23**), dessen Grundgerüst aus einem Fe_4As_4 Trigondodekaeder besteht, erhalten.^[36] Scherer *et. al.* gelang durch die Thermolyse von $[(\text{Cp}^R\text{Fe}(\text{CO})_2)_2]$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$ (**6a**), $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ (**6d**)) in Anwesenheit von gelbem Arsen, die Synthese des Pentaarsaferrocens $[\text{Cp}^R\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$ (**24a**), $\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$ (**24b**)).^[37]

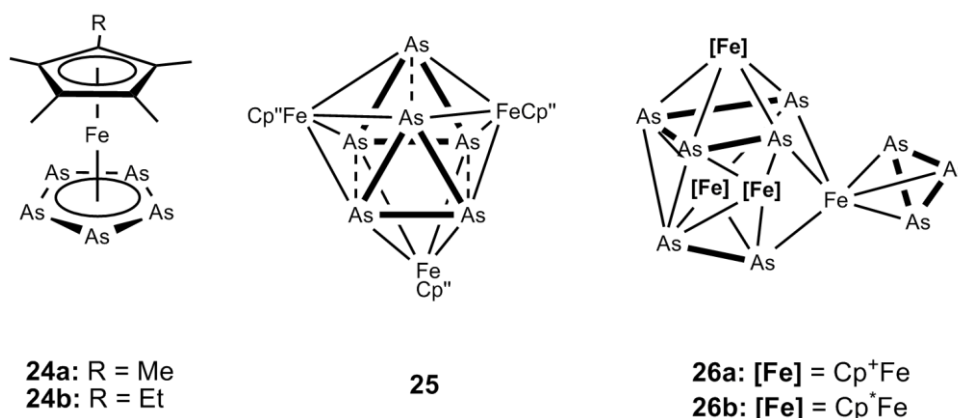


Abbildung 7: As_n -Ligandkomplexe des Eisens.

Am eigenen Arbeitskreis konnte das bekannte Pentaarsaferrocen **24a** und **24b** durch die Thermolyse von $[(\text{Cp}^R\text{Fe}(\text{CO})_2)_2]$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$ (**6a**), Cp^+ (**6e**), Cp^{H} (**6f**)) mit einer gesättigten As_4 -Lösung dargestellt werden. Ebenfalls war die Charakterisierung von Eisen-Arsen-Clustern, welche wie folgt aufgebaut sind $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-As}_3)_2]$ (**25**) und $[(\text{Cp}^+\text{Fe})_3\text{As}_6\{\eta^3\text{-As}_3\text{Fe}\}]$ (**26a**) (Abbildung 7), aus diesen Reaktionen möglich.^[38] Von Hänisch *et. al.* publizierten 1998 den Cp^* analogen Cluster **26b**, der bei der Reaktion von Eisen(II)-chlorid mit LiCp^* und $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$ entsteht.^[39]

As_n-Ligandkomplexe des Cobalts

Für Cobalt sind einige As₄-Ligandkomplexe bekannt, die durch die Thermolyse von $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\mu\text{-CO})\}_2]$ mit gelbem Arsen erhalten werden konnten (Abbildung 8). $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (**27**) zeigt die Koordination einer As₄-Einheit, bei der eine Kante des As₄-Tetraeders geöffnet wurde. Bei Zugabe von $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\mu\text{-CO})\}_2]$ wird eine weitere Arsen–Arsen-Bindung gespalten und $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-As}_4)]$ (**28**) kann isoliert werden. Bei weiterer Thermolyse von **28** und dadurch sukzessiver CO-Abspaltung konnten $[(\text{Cp}^*\text{Co})(\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Co})(\mu, \eta^{4:1:1}\text{-As}_4)]$ (**29**) und $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2]$ (**30a**) isoliert und charakterisiert werden.^[40]

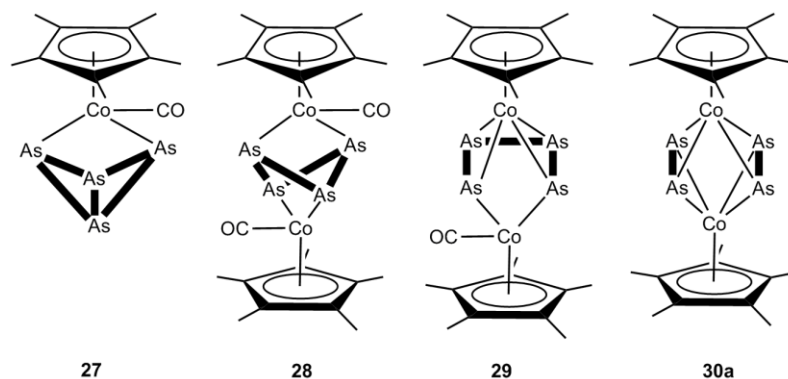


Abbildung 8: Ausgewählte As₄-Ligandkomplexe des Cobalts.

Bei der Cothermolyse von $[\text{Cp}^R\text{Co}(\text{CO})_2]$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$ (**11c**)) mit gelbem Arsen erhält man neben der zweikernigen Verbindung **30a** zwei weitere Verbindungen, $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu_2, \eta^{4:2:2}\text{-As}_6)]$ (**31**) und $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_3]$ (**32**).^[41] Als eine alternative Arsenquelle für die Synthese von As_n-Ligandkomplexen kann $[\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3]$ verwendet werden. Bei der Reaktion mit $[(\text{Cp}^*\text{CoCl})_2]$ entstehen zwei ionische Verbindungen $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-As}_3)_2][\text{CoCl}_3(\text{thf})_2]$ (**33**) und $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{Co}_3\text{Cl}_8(\text{thf})_2]$ (**34**).^[42] Im Rahmen der vorhergegangenen Diplomarbeit konnte durch die Reaktion von **15** mit gelbem Arsen die zu **30a** isostrukturelle Verbindung $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2]$ (**30b**) und $[(\text{Cp}^*\text{Co})_4(\mu_4, \eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})]$ (**35**) als arsenreichster As_n-Ligandkomplex dargestellt und charakterisiert werden.^[43] Der bis zur Synthese von **35** arsenreichste As_n-Ligandkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Nb})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_8)]$ (**36**) entsteht bei der Cothermolyse von $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_4]$ mit gelbem Arsen.^[44]

As_n-Ligandkomplexe des Nickels

Für Nickel sind nur sehr wenige Beispiele von As_n-Ligandkomplexen bekannt. Bei der Thermolyse von $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\text{CO}))_2]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{Me}}$ (**19a**), Cp^* (**19c**)) entstehen Cubane der Zusammensetzung $[(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Ni})_4\text{As}_4]$ (**37a**) beziehungsweise $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3\text{As}_5]$.^[33] Durch den Einsatz des sterisch anspruchsvolleren Cyclopentadienylliganden in **19e** können neben einem *cyclo*-As₃-Ligandkomplex (**38**) das Prisma $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^4$ (**39a**)) (Abbildung 9) isoliert werden.^[34]

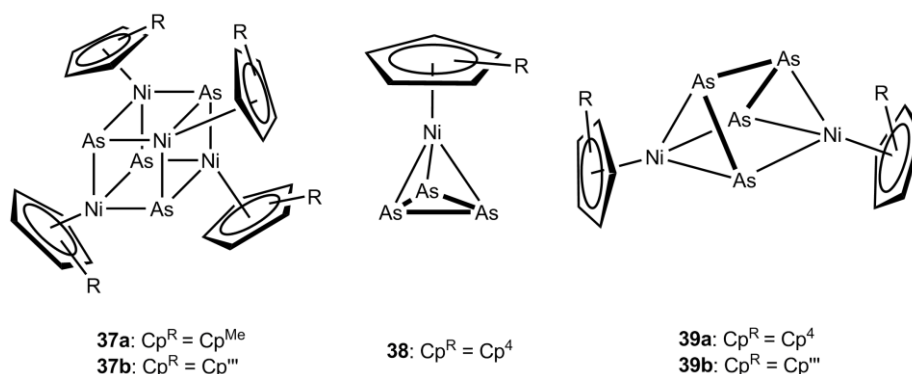


Abbildung 9: Ausgewählte As_n-Ligandkomplexe des Nickels.

Im eigenen Arbeitskreis konnte bei der Thermolyse von $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\text{CO}))_2]$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}}$ (**19f**)) und der Variation der Stöchiometrie von gelbem Arsen das Cuban **37b** bzw. das Prisma **39b** charakterisiert werden.^[45]

In den zuvor gezeigten Beispielen, vor allem bei den *cyclo*-E₅-Einheiten, lässt sich eine Schrägbeziehung im Periodensystem veranschaulichen. Die Analogie zwischen Phosphor und Kohlenstoff wurde von Ellis *et. al.* durch die Veröffentlichung der Verbindung $[\text{K@18-Krone-6}]_2[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]$ (**40**) im Jahre 2002 unterstrichen.^[46] Bei **40** handelt es sich um das erste vollständige kohlenstofffreie Metallocen. Eine zu **40** isostrukturelle Arsenverbindung ist bislang nicht bekannt.

1.3 Verbindungen mit β-Diketiminatoliganden und deren Reaktionsverhalten gegenüber kleinen Molekülen

In dem vorhergegangenen Kapitel wurden zur Synthese der E_n-Ligandkomplexe (E = P, As) Metallkomplexe, an die ein Cyclopentadienylligand gebunden ist, verwendet. Neben diesem Liganden kann auch ein β-Diketiminat, der im Allgemeinen mit „NacNac“ abgekürzt wird, eingesetzt werden (Abbildung 10). Der β-Diketiminatoligand ist wie der Cyclopentadienylligand ein fünf Elektronendonorligand.

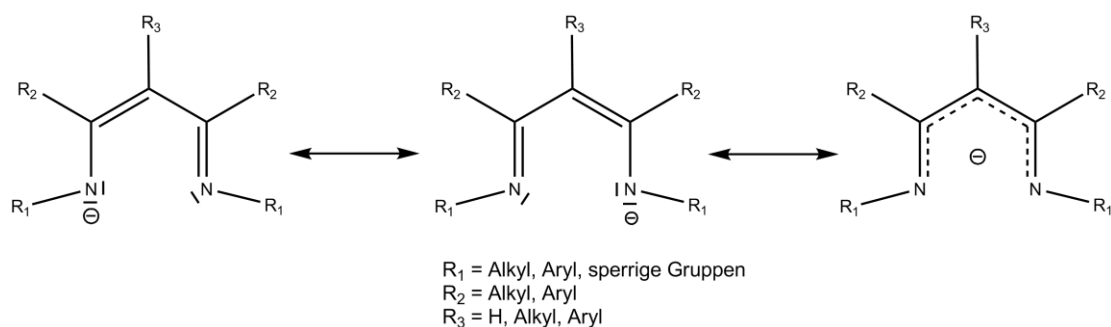


Abbildung 10: Allgemeine Struktur des β -Diketiminatoliganden.

Da β -Diketiminatoliganden einen monoanionischen Charakter und einen chelatisierenden Effekt besitzen, ist diese Gruppe von Liganden sehr beliebt. Auch werden diese β -Diketiminatoliganden oft verwendet, da ihre Herstellung einfach ist. Durch die Verwendung der unterschiedlichsten Reste R_1 bis R_3 (Abbildung 10) lassen sich die elektronischen, sowie die sterischen Eigenschaften des Liganden beliebig variieren. Diese Flexibilität ermöglichte es in den letzten 45 Jahren eine Vielzahl von Metallkomplexen mit dem β -Diketiminatoliganden zu veröffentlichen.^[47-49]

Die Übergangsmetallkomplexe mit dem β -Diketiminatoliganden findet man im Bereich der Aktivierung von kleinen Molekülen wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und vielen weiteren Elementen wieder. Es werden nicht nur die Übergangsmetalle in den unterschiedlichsten Oxidationsstufen stabilisiert, auch bei den Hauptgruppenelementen finden diese Liganden ihre Anwendung.

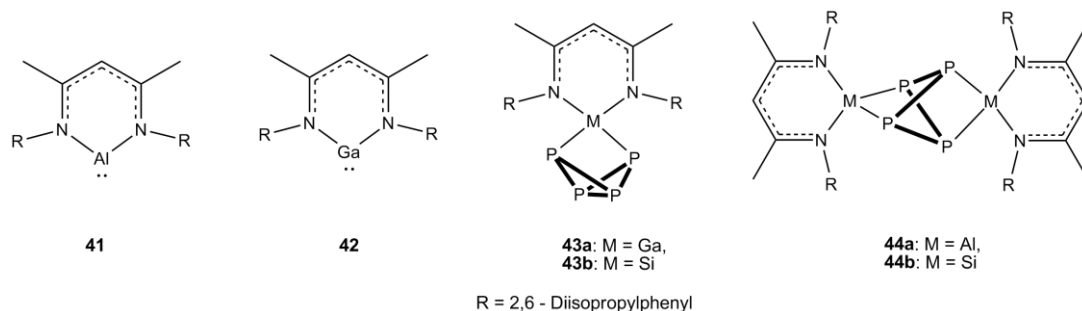


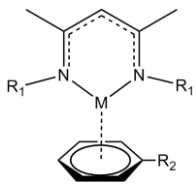
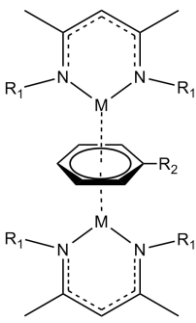
Abbildung 11: Ausgewählte β -Diketiminatokomplexe der Hauptgruppenelemente.

Durch den Einsatz des β -Diketiminatoliganden können Carbenoide der Elemente der 13. Gruppe synthetisiert werden. Im Jahre 2000 wurde von der Arbeitsgruppe Roesky die Verbindung $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Al}]$ (**41**)^[50] publiziert und Power *et. al.* veröffentlichten die galliumanaloge Verbindung $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ga}]$ (**42**).^[51] Diese Verbindungen können analog zu den Carbenen für die Reaktion mit weißem Phosphor verwendet werden. So wird beispielsweise durch die Reaktion von **42** mit weißem Phosphor eine Kante des Tetraeders gespalten und es entsteht der Butterflykomplex $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ga}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**43a**) (Abbildung 11).^[52] Bei der Reaktion von zwei Äquivalenten **41** mit

weißem Phosphor werden zwei Kanten des P_4 -Tetraeders unter Ausbildung des Komplexes $[(^MeNacNac)Al]_2(\mu, \eta^{2:2}-P_4)$ (**44a**) geöffnet (Abbildung 11).^[53] Neben diesen carbenanalogen Komplexen wurden auch Silylene für die Aktivierung von weißem Phosphor verwendet, wobei die dabei entstandenen Produkte zu **43a** und **44a** isostrukturell sind.^[54]

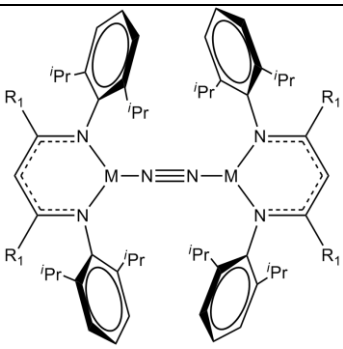
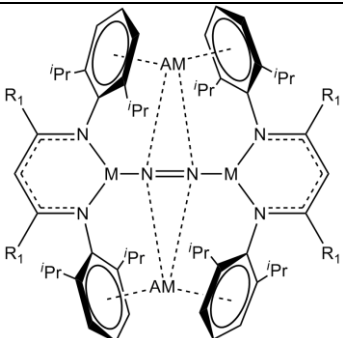
Neben den zuvor gezeigten β -Diketiminatoligandkomplexen sind auch eine Reihe an Komplexen literaturbekannt, die einen labilen aromatischen Liganden, wie Benzol oder Toluol, tragen. Diese Komplexe zeigen ein einkerniges bzw. zweikerniges Strukturmotiv (Tabelle 1).

Tabelle 1: Ausgewählte β -Diketiminatokomplexe mit aromatischen Liganden

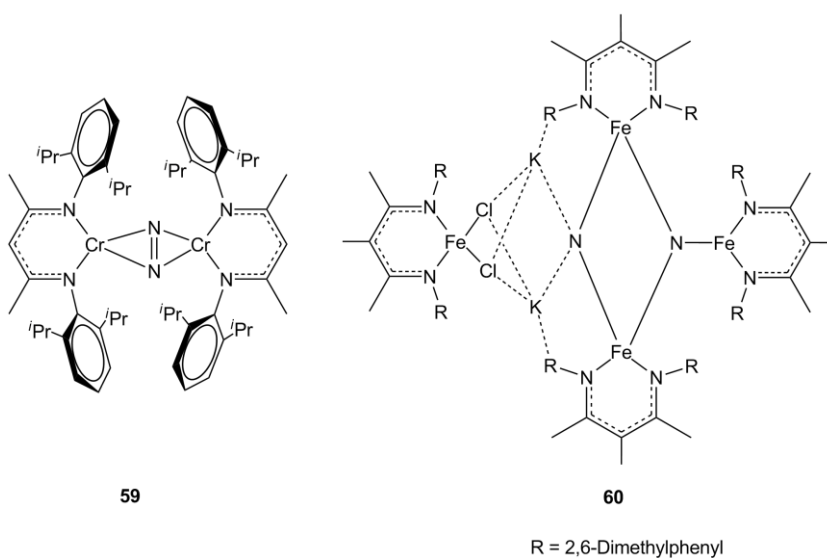
Strukturmotiv	Verbindung	M	R_1	R_2
	45a ^[55]	Fe	2,6-Diisopropylphenyl	H
	46a ^[56]	Co	2,6-Dimethylphenyl	CH ₃
	47 ^[57]	Rh	2,6-Dimethylphenyl	H, CH ₃
	48 ^[58]	V	2,6-Diisopropylphenyl	CH ₃
	49 ^[59]	Cr	2,6-Diisopropylphenyl	H, CH ₃
	50 ^[57]	Rh	2,6-Dimethylphenyl	H, CH ₃
	51 ^[60]	Ni	2,6-Diisopropylphenyl	CH ₃
	52 ^[61]	Cu	2,4,6-Trimethylphenyl	CH ₃

Durch die Verwendung der sterisch anspruchsvollen NacNac-Liganden ist es gelungen, eine Vielzahl kleiner Moleküle zu aktivieren. Für Distickstoff wurden in den letzten Jahren einige Verbindungen publiziert. Durch die Komplexierung an verschiedenen Metallfragmenten wird der Distickstoff aktiviert und könnte durch die Reaktion mit Säuren oder Wasserstoff als Ammoniak freigesetzt werden. In Tabelle 2 ist eine Auswahl an Komplexen gezeigt, die einen Distickstoffliganden zwischen zwei Übergangsmetallfragmenten aufweisen.

Tabelle 2: Ausgewählte β -Diketiminatokomplexe mit Distickstoffliganden, AM = Alkalimetall.

Strukturmotiv	Verbindung	M	R ₁	AM
	53 ^[55]	Fe	^t Bu, Me	-
	54 ^[62]	Co	^t Bu	-
	55 ^[63-64]	Ni	^t Bu	-
	56 ^[55, 65]	Fe	^t Bu, Me	Na, K
	57 ^[62]	Co	^t Bu	Na, K
	58a ^[64]	Ni	^t Bu	K

Neben den zuvor gezeigten Distickstoffkomplexen gibt es zwei weitere Beispiele, in denen Stickstoff aktiviert wurde und keine „end-on“ Koordination vorliegt. Bei den frühen Übergangsmetallkomplexen ist eine „side-on“ Koordination des Distickstoffmoleküls, wie in Verbindung $[(^{\text{Me}}\text{NacNacCr})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-N}_2)]$ (**59**)^[66] (Abbildung 12), identifiziert worden.

**Abbildung 12:** Weitere Komplexe mit Distickstoffliganden.

Die bisher gezeigten Komplexe weisen einen Distickstoffliganden auf, eignen sich aber nicht für die Synthese von Ammoniak. Der Arbeitsgruppe um Holland gelang es 2011 durch geschickte

Reduktion einer Eisenhalogenidvorstufe in Verbindung **60** zu synthetisieren, welche zwei Nitridoliganden besitzt (Abbildung 12). Verbindung **60** zeigt unter Wasserstoffatmosphäre die Bildung von Ammoniak, was auf die gesplante Bindung im Stickstoffmolekül zurückzuführen ist.^[67]

Neben der Aktivierung von Distickstoff und Wasserstoff wurde durch Driess *et. al.* gezeigt, dass sich **51** für die Reaktion mit Schwefel, Selen und Tellur zu $[\{(\text{Me}^{\text{Ni}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-E}_2)]$ (E = S, (**61a**); Se (**61b**); Te (**61c**)) eignet.^[68-69] Im Falle von Schwefel wurde eine weitere Verbindung erhalten, in der zwei Metallfragmente über eine S₄-Einheit verbrückt sind. Verbindung **51** eignet sich auch für die milde Aktivierung von weißem Phosphor unter Ausbildung des Prismans $[\{(\text{Me}^{\text{Ni}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (**62**).^[70]

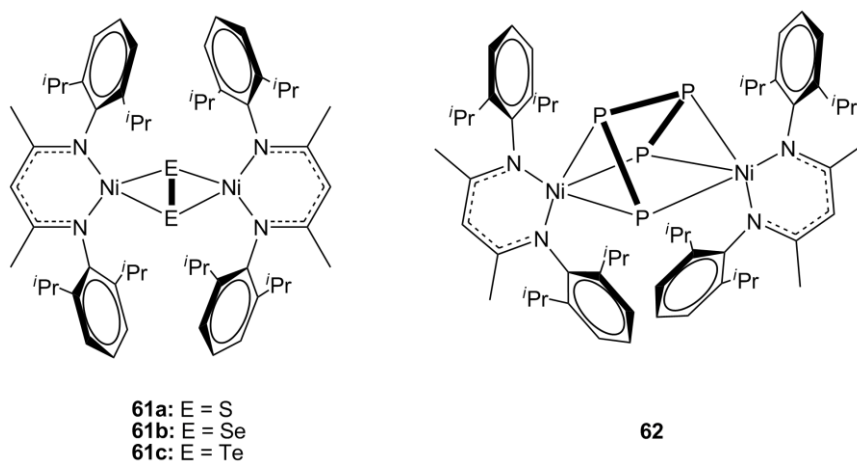


Abbildung 13: Ausgewählte Produkte der β -Diketiminatokomplexe des Nickels.

2 Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit umfasst verschiedene Bereiche der Synthesechemie. Im ersten Themenkomplex sollen aufbauend auf den Ergebnissen der Arbeit von Dr. Fabian Dielmann aus unserem Arbeitskreis, bezüglich der Aktivierung von weißem Phosphor zu ausgedehnten Polyphosphornetzwerken,^[29] und anknüpfend an die vorangegangene Diplomarbeit, folgende Ziele verfolgt werden:

- Weiterführende Untersuchungen der Reaktivität von gelbem Arsen gegenüber **15** zu arsenreichen As_n -Ligandkomplexen
- Untersuchung der Reaktivität von **15** mit gelbem Arsen in der Anwesenheit von Wolframpentacarbonylfragmenten
- Erforschung des koordinationschemischen Verhaltens eines der dargestellten As_n -Ligandkomplexe gegenüber Kupfer(I)-halogenide und Untersuchungen zum Reaktionsverhalten gegenüber Oxidationsmitteln und Lewis-Säuren

Im zweiten Teil der vorliegenden Dissertation sollen aufbauend auf dem Literaturstand bezüglich der Synthese von E_n -Ligandkomplexen ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) und der Verwendung von β -Diketiminatokomplexen für die Aktivierung von kleinen Molekülen, folgende Ziele erarbeitet werden:

- Ausarbeitung von Synthesen neuer β -Diketiminatokomplexe mit labilen Liganden
- Aufklärung der Reaktivität von β -Diketiminatokomplexen gegenüber weißem Phosphor und gelbem Arsen
- Untersuchung der entstandenen E_n -Ligandkomplexe ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) mit β -Diketiminatoliganden bezüglich ihrer elektrochemischen Eigenschaften und deren Reaktivitäten

3 Ergebnisse und Diskussion

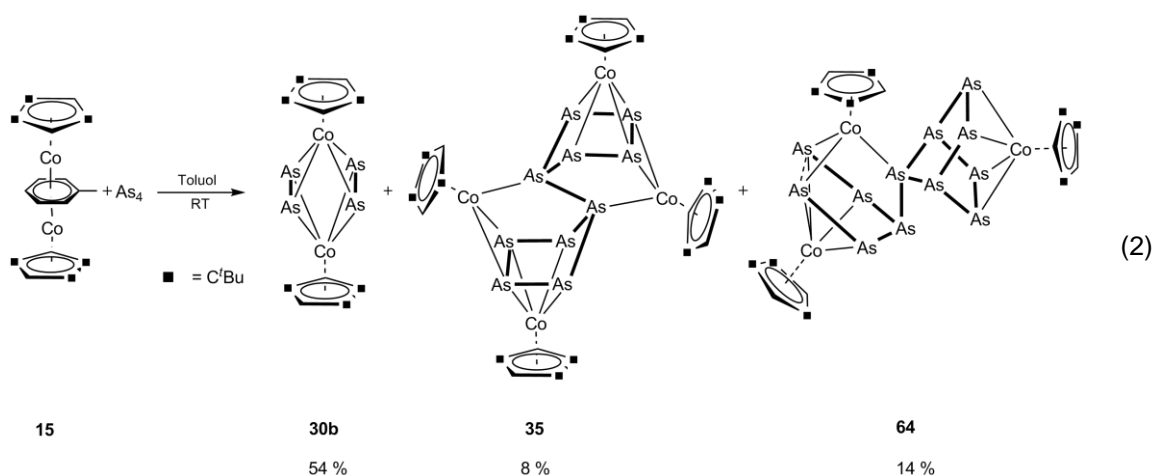
3.1 Synthese neuer As_n -Ligandkomplexe des Cobalts und deren Eigenschaften

3.1.1 Reaktion von gelbem Arsen mit $[(\text{Cp}^{\text{C}^{\text{t}}\text{Bu}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (**15**)

Bislang wurden die As_n -Ligandkomplexe unter thermolytischen beziehungsweise photolytischen Bedingungen synthetisiert, wobei die thermodynamisch stabilen Produkte isoliert werden konnten. Beispielsweise konnte bei der Thermolyse von gelbem Arsen mit $[\text{Cp}^{\text{C}^{\text{t}}\text{Bu}}\text{Nb}(\text{CO})_4]$ der bislang arsenreichste As_n -Ligandkomplex **36** mit $n = 8$ synthetisiert und charakterisiert werden.^[44] Durch die Verwendung von **15**, welches in Lösung zu einer 14-Valenzelektronen-Spezies dissoziiert, gelang es in der vorangegangenen Diplomarbeit, einen As_n -Ligandkomplex zu synthetisieren, bei dem $n = 10$ ist.^[43]

3.1.1.1 Charakterisierung von $[\{\text{Cp}^{\text{C}^{\text{t}}\text{Bu}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2]$ (**30b**)

Die Reaktion von **15** mit einem Überschuss an gelbem Arsen bei Raumtemperatur liefert nach säulenchromatographischer Trennung drei Produkte, wie in Gleichung 2 gezeigt ist. Führt man die Reaktion bei einer Temperatur von 70°C durch, so kann **30b** als einzige Verbindung mit einer Ausbeute von 80 % dargestellt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von gelbem Arsen bei tieferen Temperaturen und der Lichtempfindlichkeit sind tiefere Reaktionstemperaturen nicht empfehlenswert. Deswegen wurde die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt.



Mit Hexan kann als erste Fraktion Verbindung $[\{\text{Cp}^{\text{C}^{\text{t}}\text{Bu}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2]$ (**30b**) als grüne Bande isoliert werden, welche bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit charakterisiert wurde. **30b** löst

sich sehr gut in Hexan, Toluol, Diethylether und aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung werden Kristalle von **30b**·CH₂Cl₂ bei -28°C in Form von schwarzen Blöcken erhalten. Verbindung **30b** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum zwei Singulets bei einer chemischen Verschiebung von 1.29 und 1.42 ppm, die den Wasserstoffatomen der *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden können. Daneben findet man ein Singulett für die aromatischen Protonen des Cyclopentadienylringes bei 4.25 ppm. Im FD-Massenspektrum von **30b** findet man den Molekülionenpeak bei $m/z = 883.6$.

$[\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$ kristallisiert mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle in der monoklinen Raumgruppe C2/c. Die Molekülstruktur von **30b** ist in Abbildung 14 dargestellt.

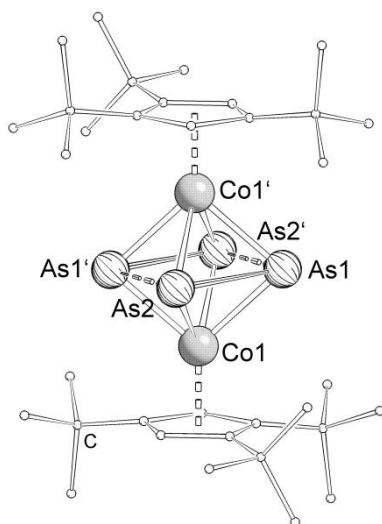


Abbildung 14: Molekülstruktur von **30b** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.2808(5), As2···As1' 2.7944(5), Co1–As1 2.4422(5), Co1–As2 2.4355(5), Co1–Cp_{cent} 2.098(3), As2'–As1–As2 90.44(1), As1–As2–As1' 89.56(2), As2–As1–As2'–As1' 0.02(7).

Verbindung **30b** ist ein Tripeldeckerkomplex, dessen Mitteldeck aus zwei As₂-Einheiten besteht. Die Bindungslänge zwischen As1–As2 liegt mit 2.2808(5) Å unterhalb einer Arsen–Arsen-Einfachbindung im gelben Arsen. Die Bindungslänge im gelben Arsen wurde mittels Elektronenbeugung in der Gasphase, mit einer Bindungslänge von 2.44^[71] und 2.435(4) Å^[72], bestimmt. Das Ergebnis der DFT-Rechnung liefert eine Bindungslänge von 2.4372 Å^[73] im gelben Arsen. Im Diarsan [(Me₂As)₂] wurde die Arsen–Arsen-Bindung mit einer Länge von 2.429 Å bestimmt.^[74] Die As–As-Bindungslänge im Diarsen [((Me₃Si)₃CAs)₂] wurde mit 2.246 Å bestimmt.^[75] Theoretische Rechnungen bezüglich der Arsen–Arsen-Doppelbindung in [HAs=AsH] ergaben eine Bindungslänge von 2.268 bzw. 2.287 Å.^[76] Formal kann die Bindung zwischen As1–As2 als eine Arsen–Arsen-Dreifachbindung beschrieben werden. Durch die Koordination an die Metallfragmente wird diese zu einer Doppelbindung aufgeweitet und die Metallatome erfüllen die 18-Valenzelektronenregel. Der Abstand zwischen As1 und As2' liegt mit 2.7944(5) Å nicht mehr im Bereich einer Arsen–Arsen-Einfachbindung. Da der Abstand dieser Atome nahe an der Summe der van-der-Waals-Radien (3.7 Å) liegt, kann eine Wechselwirkung zwischen diesen Atomen diskutiert werden.

3.1.1.2 Charakterisierung von $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_4(\mu_4, \eta^{4:4:2:2:1:1}-\text{As}_{10})]$ (**35**)

Als dritte Fraktion wird eine braune Bande von $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_4(\mu_4, \eta^{4:4:2:2:1:1}-\text{As}_{10})]$ (**35**) mit THF eluiert. Von **35** konnten bereits in der vorangegangenen Diplomarbeit Kristalle erhalten werden. Aufgrund von schlechter Kristallqualität und einer Fehlordnung von mehreren Lösungsmittelmolekülen, wurden im Rahmen dieser Arbeit erneut Kristalle von **35**, die kein Lösungsmittel enthalten, vermessen. Einkristalle von **35** kristallisierten aus einer gesättigten Hexanlösung bei 8°C. Verbindung **35** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum sowohl verbreitete Signale für die *tert*-Butylgruppen als auch für die aromatischen Protonen des Cyclopentadienylrings. Dies lässt sich auf ein dynamisches Verhalten, wahrscheinlich eine gehinderte Rotation des Cyclopentadienylrings, zurückführen. Im FD-Massenspektrum von **35** findet man den Molekülionenpeak bei einem $m/z = 1918.4$, sowie Fragmente für $[(\text{Cp}^{\text{Co}}\text{As}_2)_3]$ und $[(\text{Cp}^{\text{Co}}\text{As}_2)_2]$.

$[(\text{Cp}^{\text{Co}})_4(\mu_4, \eta^{4:4:2:2:1:1}-\text{As}_{10})]$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur im Festkörper von **35** ist in Abbildung 15 gezeigt.

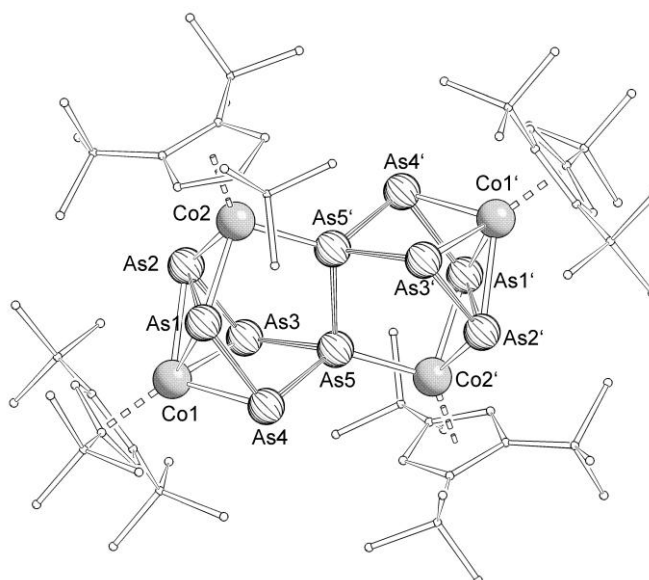


Abbildung 15: Molekülstruktur von **35** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.703(3), As1–As4 2.368(2), As2–As3 2.375(2), As3–As5 2.423(2), As4–As5 2.427(2), As5–As5' 2.408(2) Co2–As5' 2.282(2), Co1–Cp_{cent} 2.118(2), Co2–Cp_{cent} 2.120(2), As2–As1–As4 97.36(5), As1–As2–As3 97.67(5), As2–As3–As5 100.15(5), As1–As4–As5 100.30(5), As4–As1–As2–As3 -0.31(6), As2–As1–As4–As5 44.21(6).

Als zentrales Strukturmotiv von **35** sind zwei Arsenfünfringe hervorzuheben, die über eine Arsen–Arsen-Bindung verbunden sind. Zwischen den beiden Arsenatomen As5 und As5', welche die Fünfringe verbinden, liegt das Inversionszentrum des Moleküls. Die Arsen–Arsen-Bindungslängen liegen im Bereich einer Arsen–Arsen-Einfachbindung, nur der Abstand zwischen As1–As2 und As1'–As2' liegt mit 2.703(3) Å über einer Arsen–Arsen-Einfachbindung. In der Literatur ist ein Eisenkomplex $[(\text{Cp}^{\text{Fe}})_3(\mu_3, \eta^{2:2:2}-\text{As}_3)_2]$ (**25b**) mit zwei *cyclo*-As₃-Ringen publiziert, in dem der Abstand dieser Dreiringe mit 2.800(2) bis 2.871(1) Å als Arsen–Arsen-Bindung

diskutiert wird.^[77] In dem Tripeldeckerkomplex $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2(\mu, \eta^4\text{-As}_5)]$ (**63**) liegen zwei Arsen–Arsen-Bindungen im Bereich von 2.726(3) und 2.752(3) Å vor, wobei diese mit einer Bindungsordnung von 0.5 erörtert werden.^[78] Durch diese Erkenntnisse kann eine Bindung zwischen As1–As2 und As1'–As2' diskutiert werden. Die Fünfringe koordinieren jeweils an zwei verschiedenen $[\text{Cp}^{\text{Co}}\text{Co}]$ -Fragmente. Ein $[\text{Cp}^{\text{Co}}\text{Co}]$ -Fragment (Co1) wird über je eine Arsen–Arsen-Bindung (π -Bindung) abgesättigt, wobei die durchschnittliche Arsen–Cobaltbindung bei 2.455(3) Å liegt. Das zweite $[\text{Cp}^{\text{Co}}\text{Co}]$ -Fragment (Co2) wird über eine Arsen–Arsen-Bindung (As2–Co2, As1–Co2 2.350(3) Å) und über das freie Elektronenpaar des benachbarten Arsen-Atoms As5' (As5'–Co2 2.273(3) Å) abgesättigt. In der Literatur werden Bindungslängen für die Koordination eines freien Elektronenpaares von Arsen an Cobalt im Bereich von 2.326(1) bis 2.350(2) Å, in den Verbindungen $[\text{Co}_2\{\mu\text{-(C}_2\text{(CO}_2\text{Me)}_2\}\}\{\mu\text{-(AsMe}_2\text{)}_2\text{S}\}(\text{CO})_4]$ und $[\text{Co}_2(\text{R}^-\text{CCR}^-)\{\mu\text{-(AsPh}_2\text{)}_2\text{S}\}(\text{CO})_4]$ ($\text{R}^-, \text{R}^- = \text{CO}_2\text{Me, Ph}$), gefunden.^[79] Basierend auf diesen Resultaten können die kondensierten Arsenfünfringe als arsenanaloges Dihydrofulvalen beschrieben werden. Dieses agiert als 16 Elektronendonator und alle $[\text{Cp}^{\text{Co}}\text{Co}]$ -Fragmente erfüllen die 18-Valenzelektronenregel.

3.1.1.3 Charakterisierung von $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_3(\mu_3, \eta^{4:4:2:1}\text{-As}_{12})]$ (**64**)

Als zweite Verbindung wird $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_3(\mu_3, \eta^{4:4:2:1}\text{-As}_{12})]$ (**64**) mit einem Laufmittelgemisch Hexan/Toluol (9/1) als braune Bande eluiert. Kristalle von **64** werden aus einer konzentrierten Hexanlösung bei 8°C erhalten. Verbindung **64** ist in Hexan, Toluol und Dichlormethan gut bis sehr gut löslich. Im ^1H -NMR-Spektrum von **64** erhält man bei einer chemischen Verschiebung von 1.07, 1.30 und 1.42 ppm je ein Singulett (Signalgruppe a). Bei einer chemischen Verschiebung von 1.39, 1.43 und 1.55 ppm (Signalgruppe b) kann ebenfalls ein Singulett beobachtet werden. Die beiden Signalgruppen stehen im integralen Verhältnis von 1 zu 2 (a:b) zueinander. Diese Signale werden den *tert*-Butylgruppen des Cp^{Co} -Liganden zugeordnet. Bei einer chemischen Verschiebung von 4.36, 4.80 und 5.03 ppm wird je ein Singulett für die aromatischen Protonen des Cyclopentadienylringes detektiert. Im FD-Massenspektrum von **64** findet man neben dem Molekülionenpeak bei einem $m/z = 1775.3$, Peaks weitere Fragmente von $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2\text{As}_6]$, $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2\text{As}_5]$, sowie $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2\text{As}_2]$.

Verbindung **64** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **64** ist in Abbildung 16 dargestellt.

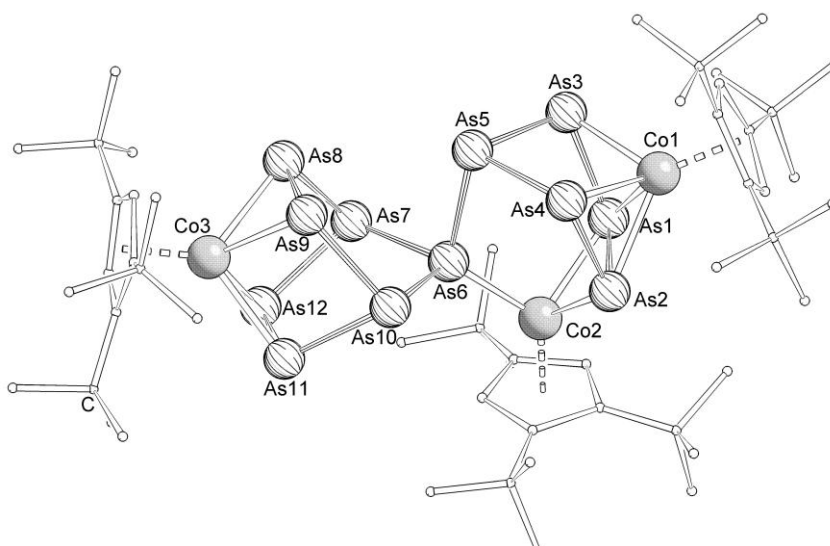


Abbildung 16: Molekülstruktur von **64** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.6684(5), As1–As3 2.3809(5), As2–As4 2.3821(5), As3–As5 2.4156(5), As4–As5 2.4350(6), As5–As6 2.4352(5), As6–As7 2.4312(6), As6–As10 2.4473(5), As7–As8 2.4130(5), As7–As12 2.4282(5), As8–As9 2.3478(6), As9–As10 2.4277(6), As10–As11 2.4288(5), As11–As12 2.3638(5), Co2–As6 2.2628(6), Co1–Cp_{cent} 2.104(3), Co2–Cp_{cent} 2.121(3), Co3–Cp_{cent} 2.099(3), As2–As1–As3 97.13(2), As1–As2–As4 96.42(2), As4–As5–As6 91.51(2), As5–As6–As7 91.51(2), As7–As6–As10 102.06(2), As9–As10–As11 78.51(2), As3–As1–As2–As4 0.64(2), As7–As8–As9–As10 0.85(2), As10–As11–As12–As7 -1.44(2).

Verbindung **64** zeigt als zentrales Strukturmotiv eine As₁₂-Einheit, die aus einem abgewinkelten As₅-Ring besteht, der über eine Arsen–Arsen-Bindung mit einer norbornadienartigen As₇-Einheit verknüpft ist. Die Arsen–Arsen-Bindungslängen liegen im Bereich einer Arsen–Arsen-Einfachbindung. Der Abstand von As1 und As2 liegt bei 2.6684(5) Å und ist damit relativ lang. Angelehnt an die Diskussion der Bindungen As1–As2 und As1'–As2' in Verbindung **35** kann dieser Abstand als Bindung zwischen As1 und As2 interpretiert werden. Die As₁₂-Einheit wird durch zwei unterschiedliche [Cp^{'''}Co]-Fragmente stabilisiert. Zwei [Cp^{'''}Co]-Fragmente (Co1 und Co3) werden durch zwei Arsen–Arsen-Bindungen (π-Bindung) abgesättigt. Ein weiteres [Cp^{'''}Co]-Fragment (Co2) wird durch eine Arsen–Arsen-Bindung (π-Bindung) und durch die Koordination an ein freies Elektronenpaar eines Arsenatoms (Co2–As6) abgesättigt. Die Bindungslänge zwischen Co2 und As6 liegt mit 2.2628(6) Å in einem Bereich, der vergleichbar mit Verbindung **35** ist (Co2–As5' 2.273(3) Å). Basierend auf diesen Ergebnissen kann die As₁₂-Einheit als ein 12 Elektronendonator betrachtet werden.

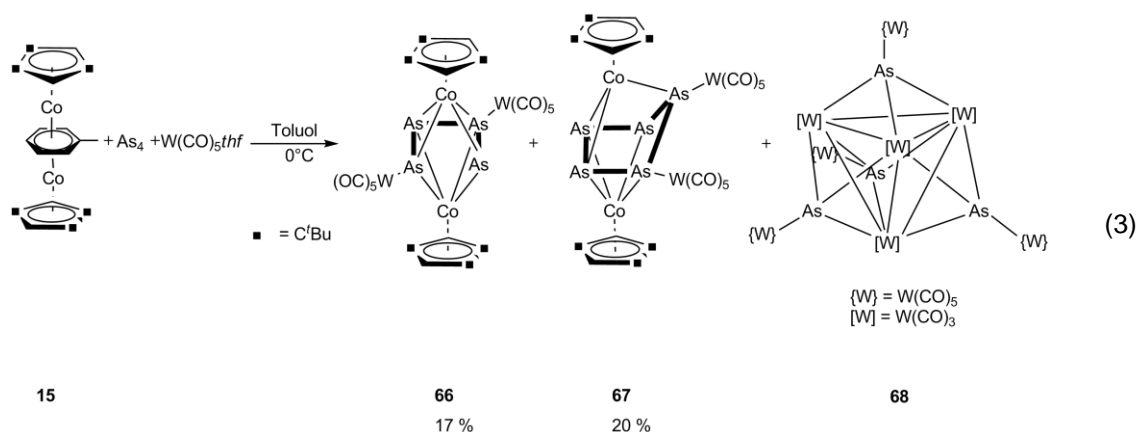
Durch die Verwendung von **15** konnte verdeutlicht werden, dass sich durch geschickte Reaktionsführung neue arsenreiche As_n-Ligandkomplexe synthetisieren lassen (Gleichung 2). Führt man die oben gezeigte Reaktion bei einer Temperatur von 70°C durch, so ist Verbindung [(Cp^{'''}Co)₂(μ,η^{2:2}-As₂)] (**30b**) das einzige Produkt, das nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung erhalten werden kann. Führt man nun die Reaktion bei Raumtemperatur durch, so

können neben **30b** zwei weitere Produkte isoliert und charakterisiert werden.¹ Dabei ist Verbindung **64** der arsenreichste As_n -Ligandkomplex der bis heute isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte.

3.1.2 Reaktion von gelbem Arsen mit $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (**15**) in Anwesenheit von Wolframpentacarbonyleinheiten

Wie im vorangegangenen Kapitel 3.1.1 gezeigt, stellt Verbindung **15** eine geeignete Ausgangsverbindung für die Darstellung von arsenreichen As_n -Ligandkomplexen dar. Im eigenen Arbeitskreis wurde von Fabian Dielmann die Reaktion von **15** gegenüber weißem Phosphor untersucht und $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ (**65**) als ersten Baustein für Kondensationsprodukte hinzu polykondensierten P_n -Ligandkomplexen des Cobalts synthetisiert.^[80] Bei der Reaktion von **15** mit gelbem Arsen gab es keine Anzeichen für eine zu **65** arsenanaloge Verbindung. Um diese mögliche arsenanaloge Verbindung gegebenenfalls nachzuweisen, wurde die zuvor beschriebene Reaktion in Anwesenheit von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$ durchgeführt.

Zu einer gesättigten Arsenlösung wurden bei 0°C zuerst ein Überschuss an $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$ und anschließend Verbindung **15** zugegeben. Bei der Reaktion entsteht ein braunes Produktgemisch, welches säulenchromatographisch aufgearbeitet wurde. Die drei charakterisierten Produkte sind in Gleichung 3 dargestellt.



3.1.2.1 Charakterisierung von $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:4:1:1}\text{-As}_4)]$ (**66**)

Die erste Verbindung $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:4:1:1}\text{-As}_4)]$ (**66**) erhält man nach der säulenchromatographischen Trennung mit einem Gemisch Hexan/Toluol (5/1). Auch ist es möglich Verbindung **66** auf einem weiteren Syntheseweg darzustellen, der in Kapitel 3.1.3 beschrieben wird. Verbindung **66** löst sich in Hexan, Toluol und Dichlormethan gut bis sehr gut.

¹ Das ^1H -NMR der Reaktionslösung zeigt stark verbreiterte Signale aufgrund von paramagnetischen Verunreinigungen.

Von Verbindung **66** konnte in den Massenspektren kein Molekülionenpeak gefunden werden, sondern ein Peak bei einem $m/z = 1475.7$, bei dem zwei Carbonylliganden abgespalten wurden. Im IR-Spektrum einer Dichlormethanolösung von **66** findet man Banden bei einer Wellenzahl von 2068 und 1939 cm^{-1} , die die Absorptionsbanden der Carbonylliganden repräsentieren.

Kristalle von **66** werden aus einer gesättigten Dichlormethanolösung bei -28°C erhalten. **66** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Dichlormethanmolekül. Die Molekülstruktur von **66** ist in Abbildung 17 gezeigt.

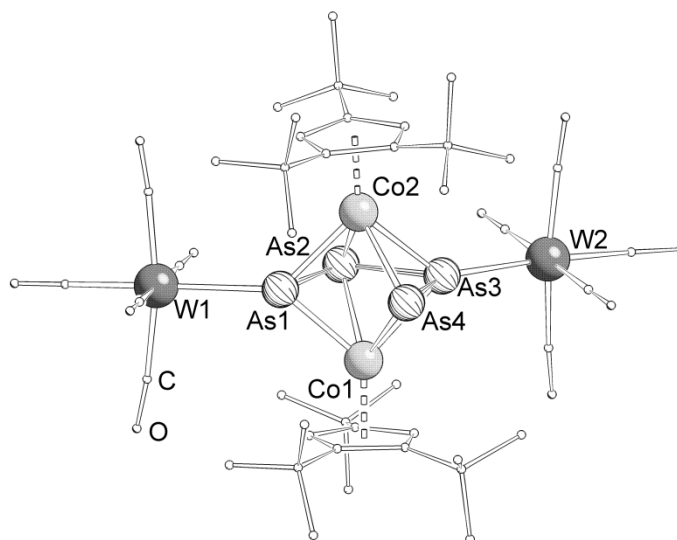


Abbildung 17: Molekülstruktur von **66** im Festkörper. Das Dichlormethanmolekül und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.323(1), As2–As3 2.492(1), As3–As4 2.288(1), As4 \cdots As1 3.076(1), W1–As1 2.720(1), W2–As3 2.632(1), Co1–Cp_{cent} 2.105(8), Co2–Cp_{cent} 2.099(8), W1–As1–As2 112.64(4), As1–As2–As3 94.91(4), W2–As3–As2 120.43(4), W2–As3–As4 139.86(4), As2–As3–As4 99.69(5), W1–As1–As2–As3 179.49(4), As1–As2–As3–W2 178.66(4), As1–As2–As3–As4 -0.12(5).

Verbindung **66** ist ein Tripeldeckerkomplex mit einer As₄-Kette, die an zwei Wolframpentacarbonylfragmente koordiniert wird. Durch die Koordination von zwei Lewis-Säuren ändern sich die Bindungen in der As₄-Kette, so dass man formal von einer „butadienähnlichen“ As₄-Einheit sprechen kann. Die Arbeitsgruppe um Scherer untersuchte die Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{Co}(\mu\text{-CO}))_2]$ mit gelbem Arsen. Bei dieser Reaktion entsteht die Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Co})(\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Co})(\mu, \eta^{4:1:1}\text{-As}_4)]$ (**29**), in der eine As₄-Kette mit Arsen–Arsen-Bindungslängen von 2.368(3) bis 2.385(3) Å vorliegt.^[40] Die Bindungslängen zwischen As1–As2 mit 2.323(1) Å und As3–As4 mit 2.288(1) Å in Verbindung **66** könnte man formal als Arsen–Arsen-Doppelbindung betrachten (Bindungslänge [HAs=AsH]: 2.287, 2.268 Å)^[76]. Die Bindung zwischen As2–As3 liegt mit 2.492(1) Å im Bereich einer Arsen–Arsen-Einfachbindung. Durch dieses getrennte Vorliegen von zwei Doppelbindungen und einer Einfachbindung kann in Verbindung **66** von einer butadienanalogen As₄-Kette gesprochen werden. Aufgrund der Koordination der As₄-Einheit an die zwei $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Einheiten sind die Cyclopentadienylringe im Vergleich zur As₄-

Ebene (3.9°, 4.6°) leicht verkippt. Die Bindungslängen zwischen den Wolfram- und den Arsenatomen sind unterschiedlich lang, liegen aber im erwarteten Bereich.

3.1.2.2 Charakterisierung von $[(Cp^{***}Co)_2\{W(CO)_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:3:1:1}-As_5)]$ (**67**)

Als zweite Fraktion wird $[(Cp^{***}Co)_2\{W(CO)_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:3:1:1}-As_5)]$ (**67**) mit einem Laufmittelgemisch Hexan/Toluol (5/1) erhalten. **67** ist mäßig in Hexan und sehr gut in Toluol, THF und Dichlormethan löslich. Kristalle von **67** werden aus einer konzentrierten Hexanlösung bei -28°C erhalten. Im 1H -NMR Spektrum von **67** findet man je ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 1.32, 1.36, 1.41 und 1.55 ppm, diese Signale werden den *tert*-Butylgruppen zugeordnet. Die Protonen des Cyclopentadienylrings findet man bei einer chemischen Verschiebung von 5.09 und 5.41 ppm. Im Infrarotspektrum von **67** detektiert man bei einer Wellenzahl von 2074, 2064, 2024, 1947 und 1930 cm^{-1} die Absorptionsbanden der Carbonylliganden der Wolframpentacarbonylfragmente. Im FD-Massenspektrum beobachtet man den Molekülionenpeak bei einem $m/z = 1606.6$, sowie Peaks von Fragmenten, bei denen Carbonylliganden abgespalten werden.

67 kristallisiert in der Raumgruppe $C2/c$ des monoklinen Kristallsystems mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **67** ist in Abbildung 18 gezeigt.

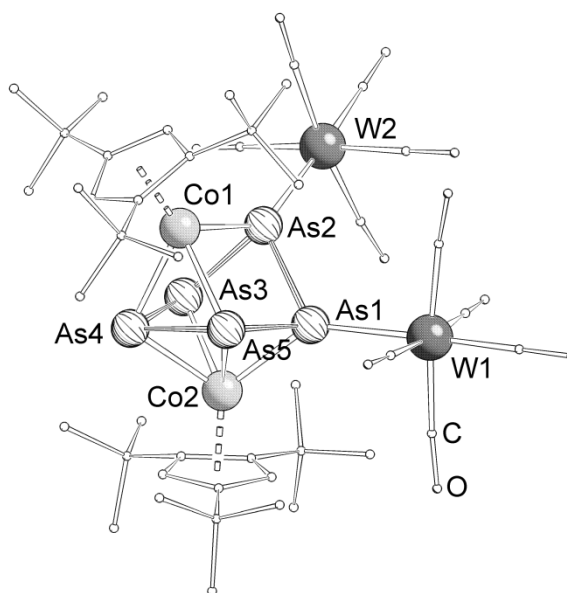


Abbildung 18: Molekülstruktur von **67** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.413(1), As1–As5 2.398(1), As2–As3 2.443(1), As3–As4 2.394(1), As4–As5 2.456(1), W1–As1 2.6452(9), W2–As2 2.413(9), Co1–As2 2.352(1), Co1···As3 2.985(2), Co1–As4 2.393(2), Co1–As5 2.458(2), Co2–As1 2.363(1), Co2–As3 2.418(2), Co2–As4 2.441(2), Co2–As5 2.606(2), Co1–Cp_{cent} 2.117(9), Co2–Cp_{cent} 2.106(9), As2–As1–As5 88.18(4), As1–As2–As3 84.15(4), As2–As3–As4 96.91(4), As3–As4–As5 97.50(4), As1–As5–As4 100.51(4), As5–As1–As2–As3 -76.33(5), As2–As1–As5–As4 57.80(4), As2–As1–As5–Co1 -0.02(6), Co2–As1–As2–As3 -10,47(5), As1–As2–As3–As4 71.30(4), As3–As4–As5–As1 -13.53(5).

Das zentrale Strukturmotiv von **67** ist ein stark verzerrter Fünfring, der in einer Briefumschlag-Konformation vorliegt. Die Arsen–Arsen-Bindungslängen innerhalb des Fünfringes liegen in einem Bereich einer Arsen–Arsen-Einfachbindung. Die Bindung zwischen den Arsenatomen As1–As5 mit 2.398(1) Å und As3–As4 mit 2.394(1) Å sind im Vergleich zu den Arsen–Arsen-Bindungen im gelbem Arsen mit 2.4372 Å leicht verkürzt.^[73] In Verbindung [(Cp*Fe)(Cp^{'''}Co)(μ,η^{5,4}-P₅)] liegt ein vergleichbares Strukturmotiv vor. Die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen findet man in einem Bereich von 2.1284(12) bis 2.2404(13) Å.^[80] In **67** können zwei unterschiedliche [Cp^{'''}Co]-Fragmente beobachtet werden, wobei eines eine Haptizität von vier besitzt (Co2). Im zweiten [Cp^{'''}Co]-Fragment liegt eine Haptizität von drei vor und das Cobaltatom weist eine verzerrt tetraedrischen Umgebung auf. An die *cyclo*-As₅-Einheit koordinieren zwei Wolframpentacarbonylfragmente, wobei eine Bindungslänge von W1–As1 mit 2.6452(9) Å und W2–As2 mit 2.413(9) Å beobachtet wird. In Verbindung [Ph₃As{W(CO)₅}] wurde die W–As-Bindungslänge mit 2.617(1) Å bestimmt.^[81] Die verlängerte Wolfram–Arsen-Bindung kann durch die sterischen Einflüsse der Wolframpentacarbonylfragmente, sowie der Cp^{'''}-Liganden erklärt werden. Verbindung **67** zeigt im ¹H-NMR-Spektrum diamagnetisches Verhalten, muss aber aufgrund der ungeraden Anzahl der Valenzelektronen mindestens ein ungepaartes Elektron besitzen.

Für Verbindung **67** wurden von Dr. Gábor Balázs theoretische Rechnungen bezüglich der möglichen Spinzustände getätigt. Diese Rechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE^[82-83] durchgeführt. Die Geometrie wurde sowohl in dem Dublett als auch in dem Quartett Spinzustand optimiert. Dafür wurde das PBE0^[84-88] Funktional zusammen mit dem def2-SVP Basissatz für Cobalt, Arsen und Wolfram und def-SV(P)^[89] für die restlichen Atome verwendet. Um die Rechnungen zu beschleunigen, wurden für die Geometrieoptimierungen die RI^[90-91]- und MARIJ^[92]-Formalismen verwendet. Die Energie der optimierten Verbindungen wurde durch die Single Point Rechnung ohne Verwendung der RI- und MARIJ-Formalismen berechnet. Die verwendeten Energien beziehen sich auf die SCF-Energien und sind von Nullpunkt Schwingungsenergien nicht korrigiert. Die Rechnungen zeigen, dass der Dublett Spinzustand um 25.40 kJ/mol stabiler ist als der Quartett Spinzustand.

Tabelle 3: Ausgewählte Arsen–Cobalt-Abstandsvergleich in (Å) der Kristallstruktur mit den zwei berechneten Spinzuständen für Verbindung **67**

	Experimentell (X-Ray)	Berechnet (Dublett)	Berechnet (Quartett)
Co1–As2	2.352(1)	2.390	2.501
Co1–As3	2.985(2)	3.140	3.161
Co1–As4	2.393(2)	2.415	2.615
Co1–As5	2.458(2)	2.495	2.759

In Tabelle 3 sind die wichtigen Abstände von Co1 zu den Arsenatomen in Verbindung **67** aufgelistet. Die verwendete Nummerierung der Arsenatome bezieht sich auf der in Abbildung 18 verwendeten Nummerierungen. Der Vergleich dieser Bindungslängen zeigt, dass Verbindung **67** sich im Dublett-Grundzustand mit einem ungepaarten Elektron befindet. Die Spindichtenverteilung erfolgte anhand einer Mulliken-Populationsanalyse und zeigt, dass in dem Dublett Spinzustand das ungepaarte Elektron nahezu vollständig auf dem dreifach koordinierten Co1-Atom lokalisiert ist. Die Lokalisierung des ungepaarten Elektrons erklärt das diamagnetische Verhalten von Verbindung **67** im ¹H-NMR-Spektrum. Aus einer C₆D₆-Lösung von Verbindung **67** wurde das effektive magnetische Moment mit Hilfe der *Evans*-Methode bestimmt. Bei Raumtemperatur ist das $\mu_{\text{eff}} = 2.04 \mu_{\text{B}}$ berechnet worden. Daraus ergibt sich ein ungepaartes Elektron für Verbindung **67**, das laut theoretischen Rechnungen auf dem Co1-Atom lokalisiert ist.

3.1.2.3 Charakterisierung von $[\{W(CO)_3\}_4\{\mu_3\text{-AsW(CO)}_5\}_4]$ (**68**)

Mit Toluol wird ein braune Bande von Verbindung $[\{W(CO)_3\}_4\{\mu_3\text{-AsW(CO)}_5\}_4]$ (**68**) eluiert. **68** ist in Hexan schlecht löslich und in polaren Lösungsmitteln, wie Toluol und Dichlormethan, sehr gut löslich. Kristalle von **68** werden aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung bei 8°C erhalten.

Im EI-Massenspektrum findet man neben dem Molekülionenpeak bei einem $m/z = 2667.0$ auch ein Signal für ein weiteres Fragment, bei dem 23 Carbonylliganden abgespalten wurden. Im IR-Spektrum einer Dichlormethanolösung findet man bei einer Wellenzahl von 2068, 2046, 2024 1975 und 1937 cm^{-1} die Absorptionsbanden der Carbonylliganden der Wolframcarbonylfragmente.

Verbindung **68** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem Dichlormethanmolekül pro Formeleinheit. Die Molekülstruktur von **68** im Festkörper ist in Abbildung 19 dargestellt.

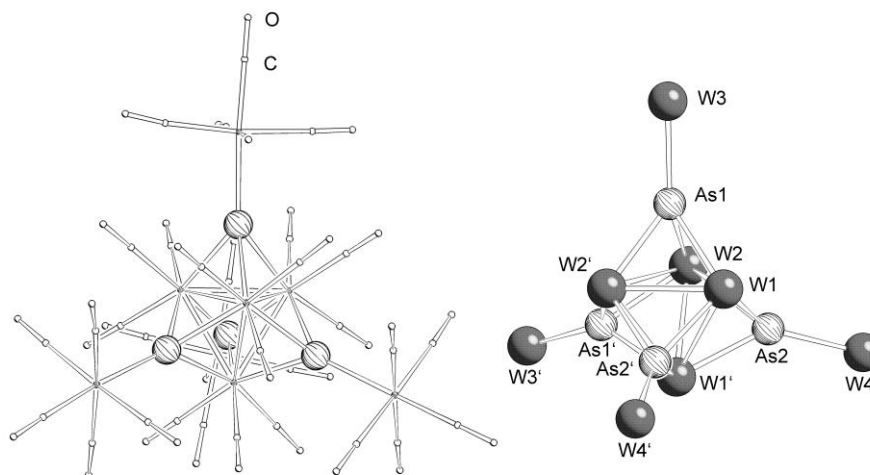


Abbildung 19: Molekülstruktur von **68** im Festkörper (links: mit Carbonylliganden, rechts: ohne Carbonylliganden aus Gründen der Übersichtlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–W3 2.5471(7), As1–W2 2.5706(7), As1–W2' 2.5742(7), As1–W1 2.5798(7), As2–W1 2.5575(7), As2–W1' 2.5897(7), As2–W4 2.5592(7), As2–W2 2.5960(7), W1'–W2 2.9346(4), W1–W2 2.9672(4), W1–W1' 2.9855(6), W3–As1–W2 138.58(3), W3–As1–W2' 138.61(3), W2–As1–W2' 70.99(2), W3–As1–W1 137.88(3), W2–As1–W1 69.47(2), W2–As1–W1' 70.30(2), W1–As2–W4 137.53(3), W1–As2–W1' 70.90(2), W4–As2–W1' 139.82(3), W1–As2–W2 70.30(2), W4–As2–W2 138.12(3), W1'–As2–W2 68.93(2).

Das zentrale Strukturmotiv von **68** sind zwei ineinander verschachtelte Tetraeder, deren Ecken entweder von Arsen- beziehungsweise Wolfram-Atomen besetzt sind. An die Arsenatome koordiniert je eine Wolframpentacarbonyleinheit. Verbindung **68** besitzt mehrere zweizählige Drehachsen, wobei eine durch die Bindung zwischen W1–W1' und W2–W2' geht. In Verbindung **68** liegen die Wolfram–Wolfram-Bindungslängen in einem Bereich von 2.9346(4) bis 2.9855(6) Å. Dieser Arsen-Wolfram-Cluster zählt zu den elektronenpräzisen Clustern. Bei der Thermolyse des Arsenidenkomplexes $[\text{Cp}^*\text{As}\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ entstehen folgende Cluster $[\{\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}^*\text{W}\}_2(\mu_3\text{-As})_4]$ und $[\{\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}^*\text{W}\}_2(\mu_3\text{-As})_3\{\mu_3\text{-AsW}(\text{CO})_5\}]$. Die Wolfram–Wolfram-Bindungslängen in diesen beiden Clustern liegen in einem Bereich von 2.885(1) bis 3.1286(9) Å und sind mit denen in **68** vergleichbar. Beide Cluster weisen einen zu Verbindung **68** analogen Aufbau auf und erfüllen die Wade-Mingos-Regeln.^[93]

Bei der Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (**15**) mit gelbem Arsen in der Gegenwart von Wolframpentacarbonylfragmenten entsteht der Arsen-Wolfram-Cluster **68**, der zu der Klasse der elektronenpräzisen Clustern zählt. Die Bildung dieses Clusters lässt auf Arseneinheiten, die an Wolframpentacarbonylfragmente koordinieren, zurückschließen. Die mit Wolframpentacarbonyl stabilisierte arsenanaloge Spezies zu $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ (**65**) wurde nicht gefunden. Es kann sein, dass diese Spezies entstanden ist, aber mit einem weiteren $[\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}]$ -Fragment zu Verbindung $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:4:1:1}\text{-As}_4)]$ (**66**) abreagiert ist. Aus den Arseneinheiten, die an Wolframpentacarbonylfragmente koordinieren, lässt sich die Bildung von Verbindung $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:3:1:1}\text{-As}_5)]$ (**67**) erklären. Bei der Reaktion von **15** mit gelbem Arsen ohne Wolframpentacarbonylfragmenten kann die hypothetische Verbindung $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2(\text{As}_5)]$ zwar entstehen, aber eine Dimerisierung hinzu $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_4(\mu_4, \eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})]$ (**35**) erscheint am wahrscheinlichsten.

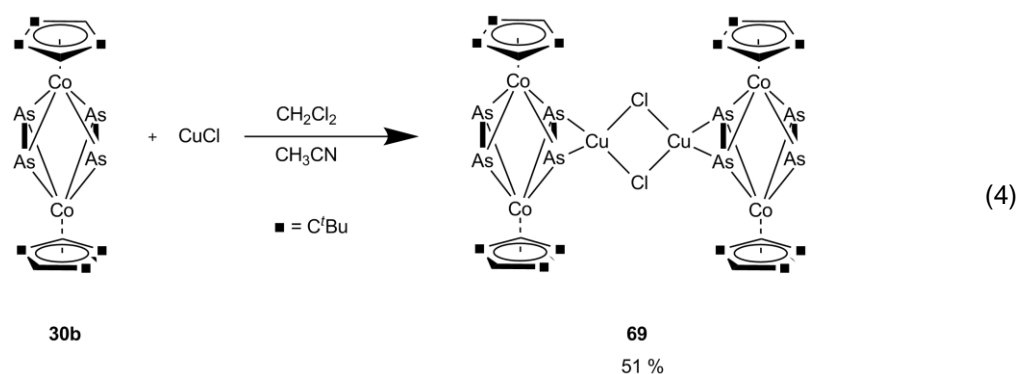
3.1.3 Orientierende Reaktionen von (30b) gegenüber Kupfer(I)-halogeniden, Lewis-Säuren und Oxidationsmitteln

Das Koordinationsverhalten von As_n -Ligandkomplexen gegenüber Kupfer(I)-halogeniden ist im Vergleich zu den P_n -Ligandkomplexen ein weniger gut untersuchtes Gebiet. Im eigenen Arbeitskreis ist es gelungen, ausgehend von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**24a**) mit Kupfer(I)-halogeniden eine Reihe von verschiedenen polymeren Verbindungen zu erhalten.^[94] Über die As_n -Ligandkomplexe des Cobalts, die als Edukt für die Synthese von Koordinationsverbindungen verwendet werden, wurde bislang in der Literatur nichts berichtet.

Im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit und dieser Arbeit wurden wie zuvor beschrieben einige As_n -Ligandkomplexe des Cobalts synthetisiert. Für das Koordinationsverhalten der As_n -Ligandkomplexe des Cobalts eignet sich $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2))_2]$ (**30b**) als Edukt für die orientierenden Untersuchungen mit Kupfer(I)-chlorid. Über eine Lösung von **30b** in Dichlormethan wird eine Lösung von Kupfer(I)-chlorid in Acetonitril geschichtet. Durch langsame Diffusion können Koordinationsverbindungen in kristalliner Form erhalten werden.

3.1.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)(\mu, \eta^{2:2:2}\text{-As}_2)\}]$ (**69**)

Bei der Überschichtung von **30b** mit Kupfer(I)-chlorid wird das Koordinationsdimer (**69**) erhalten (Gleichung 4). Bei den analogen Überschichtungen mit Kupfer(I)-bromid und Kupfer(I)-iodid werden ebenfalls Kristalle erhalten, von denen jedoch aufgrund von Verzwillingung bislang keine Kristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. In Kapitel 5.2.6 sind die Zellparameter der Kristallstrukturanalyse von Verbindung **69** aufgeführt, welche mit den Parametern der Kupfer(I)-bromid-Verbindung identisch sind. Somit kann man davon ausgehen, dass ein zu **69** isostrukturelles Koordinationsdimer entstanden ist.



69 ist in Dichlormethan schlecht löslich und in Hexan, Toluol und Diethylether unlöslich. Im ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) von **69** kann bei einer chemischen Verschiebung von 1.37 und 1.43 ppm je ein breites Singulett, welches den *tert*-Butylgruppen zugeordnet werden kann, detektiert werden. Das Signal der aromatischen Protonen des Cyclopentadienylringes werden als breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 4.12 ppm beobachtet.

69 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **69** ist in Abbildung 20 dargestellt. Die Chloratome in dem $[(\text{CuCl})_2]$ -Vierring sind über zwei Positionen mit gleicher Besetzung fehlgeordnet. In Abbildung 20 ist nur eine der beiden Positionen dargestellt. Die Fehlordnung der Chloratome ist in Abbildung 21 zu sehen.

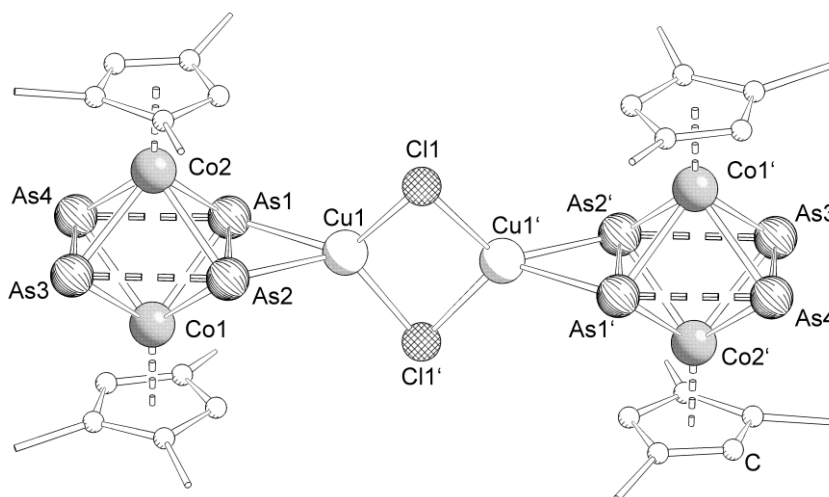


Abbildung 20: Molekülstruktur von **69** im Festkörper. Die Wasserstoffatome und die *tert*-Butylgruppen sind wegen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Die Bindungen am Cyclopentadienylring deuten die *tert*-Butylgruppen an. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.462(6), As1–Cu1 2.4148(7), As2–As3 2.8131(5), As2–Cu1 2.4713(6), As3–As4 2.2735(6), Co1–Cp_{cent} 2.095(5), Co2–Cp_{cent} 2.088(4), Cu1–Cl1 2.31(1), Cu1–Cl1' 2.29(1), As2–As1–Cu1 62.52(2), As1–As2–As3 89.81(2), As1–As2–Cu1 60.10(2), As2–As3–As4 91.28(2), Cl1–Cu1–Cl1' 102.1(4), Cu1–As1–As2–As3 -179.07(2), Co1–As1–Co2–As3 0.32(3), As1–As2–As3–As4 0.00(6).

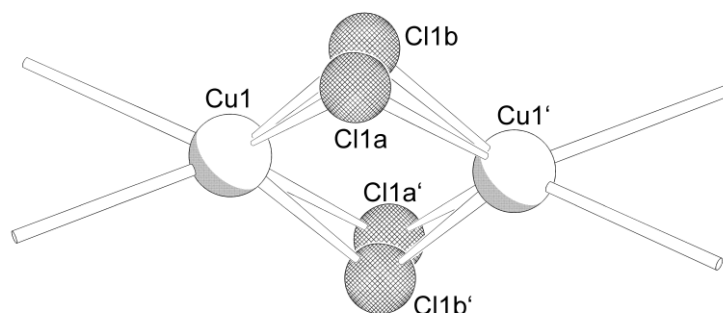
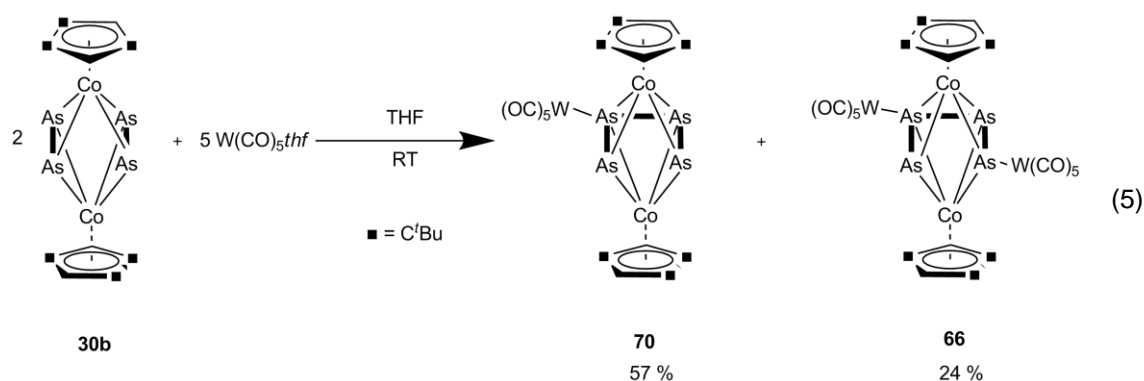


Abbildung 21: Fehlordnung der Chloratome in Verbindung **69**.

Als zentrales Strukturmotiv von **69** kann ein dimeres Aggregat von $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2]$ (**30b**), das über eine Cu_2Cl_2 -Einheit verknüpft ist, beschrieben werden. Zwischen den Kupferatomen Cu1 und Cu1' liegt ein Inversionszentrum. Im Vergleich zum Edukt **30b** sind die Bindungslängen in **69** durch die side-on Koordination der As_2 -Einheit an das Kupferatom nur leicht verlängert. Die Bindungslänge von As1–As2 ist mit 2.462(6) Å um 0.18 Å länger, während sich die Bindung zwischen As3–As4 nur marginal verkürzt hat. Eine derartige side-on Koordination (π -Koordination) ist von As_n -Ligandkomplexen an Lewis-Säuren literaturbekannt. Analoge dimere Verbindungen wurden am Arbeitskreis durch die Überschichtung von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ mit den Kupfer(I)-halogeniden unter Ausbildung eines Cu_2X_2 -Vierringes (X = Cl, Br, I) dargestellt.^[95] Bei der Umsetzung der zu **30b** phosphoranalogen Verbindung mit Kupfer(I)-iodid wurde ein zu **69** isostrukturelles Koordinationsdimer erhalten.^[96]

3.1.3.2 Darstellung und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}(\mu_3, \eta^{4:4:1}\text{-As}_4)]$ (**70**)

Die Arbeitsgruppe Scherer veröffentlichte im Jahre 1995 die Verknüpfung der P_2 -Einheit in $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)\}_2]$ (**12a**) zu einem acyclischen P_4 -Liganden, durch die Koordination einer P_4 -Einheit an Wolframpentacarbonylfragmente.^[25] $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2]$ (**30b**) ist eine zu **12a** isostrukturelle Arsenverbindung und besitzt zwei As_2 -Einheiten. Um eine analoge Verknüpfung zu einer acyclischen As_4 -Einheit zu überprüfen, wurde die Reaktion von **30b** mit $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$ durchgeführt. Bei dieser Reaktion entstehen zwei Verbindungen, die säulenchromatographisch getrennt werden können (Gleichung 5). Führt man die in Gleichung 5 gezeigte Reaktion in einer 1:1 Stöchiometrie durch, so findet man neben Verbindung **70**, welche das Hauptprodukt ist, Verbindung **66**. Verwendet man jedoch einen Überschuss an $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$, so ist Verbindung **66** das Hauptprodukt und daneben bildet sich Verbindung **70**.



Nach säulenchromatographischer Trennung konnte Verbindung $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2\text{W}(\text{CO})_5](\mu_3, \eta^{4:4:1}\text{-As}_4)]$ (**70**) als grünbraune Bande mit Hilfe eines Gemisches Hexan/Toluol (9/1) eluiert werden. **70** ist sehr gut in Hexan, Toluol, Dichlormethan und THF löslich. Das ^1H -NMR-Spektrum von **70** zeigt bei einer chemischen Verschiebung von 1.28 und 1.47 ppm im integralen Verhältnis 1 zu 2 die Signale für die *tert*-Butylgruppen und bei einer chemischen Verschiebung von 4.37 ppm die Signale des Cyclopentadienylringes. Im EI-Massenspektrum einer Dichlormethanolösung findet man den Molekülionenpeak bei $m/z = 1207.8$. Daneben erkennt man Fragmente bei denen sukzessiv die Carbonylliganden und das Wolframatom abgespalten werden, sowie ein Fragment für $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2\text{As}_4]$. Im IR-Spektrum von **70** findet man in einer Dichlormethanolösung und auch im Festkörper die Absorptionsbanden der terminalen CO-Liganden.

70 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **70** im Festkörper ist in Abbildung 22 gezeigt.

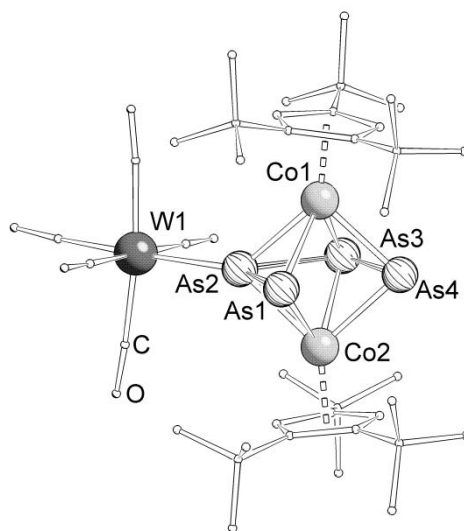


Abbildung 22: Molekülstruktur von **70** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.2751(5), As2–As3 2.5980(5), As3–As4 2.2910(5), As4 \cdots As1 2.9899(5), W1–As2 2.6274(4), Co1–Cp_{cent} 2.104(4), Co2–Cp_{cent} 2.108(4), W1–As2–As1 143.38(2), W1–As2–As3 119.96(2), As1–As2–As3 96.62(2), As2–As3–As4 93.23(2), W1–As2–As3–As4 178.62(2), As1–As2–As3–As4 0.33(2).

Verbindung **70** ist ein Tripeldeckerkomplex, dessen Mitteldeck aus einer As₄-Kette besteht, an die ein Wolframpentacarbonylfragment gebunden ist. Die Abstände zwischen As1–As2 (2.2751(5) Å) und As3–As4 (2.2910(5) Å) sind im Vergleich zu **30b** (2.2808(5) Å) nur marginal verlängert beziehungsweise verkürzt. Zwischen As2–As3 liegt in dieser Verbindung eine Arsen–Arsen-Einfachbindung mit einem Abstand von 2.5980(5) Å vor. Im Vergleich dazu ist der Abstand der beiden „Arsenhanteln“ in **30b** mit 2.7944(5) Å größer. Die Verkürzung des Abstandes zwischen As2 und As3 ist auf die elektronenziehenden Eigenschaften des Wolframpentacarbonylfragments als Lewis-Säure zurückzuführen. Die Bindung zwischen W1–As2 liegt bei 2.6274(4) Å und ist somit in dem erwarteten Bereich. Der Diederwinkel zwischen den Arsenatomen ist mit 0.33° leicht abweichend von einer planaren Anordnung. Die Cyclopentadienylringe sind um 5.7 beziehungsweise 5.9° zur Ebene der Arsenatome verkippt. Eine solche Verkipfung der Cyclopentadienylringe ist in der Ausgangsverbindung **30b** nicht zu beobachten, was auf den sterischen Anspruch der Wolframpentacarbonyleinheit zurückzuführen ist.

3.1.3.4 Darstellung und Charakterisierung von $[(Cp^{\text{---}}Co)_2(\mu, \eta^{4,4}\text{-As}_4)][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]_2$ (**71**)

Bei der zuvor beschriebenen Reaktion von **30b** mit Kupfer(I)-chlorid, die zu einer Ausbildung eines Koordinationsdimers führt und bei der Reaktion von $[W(CO)_5thf]$ mit **30b** konnten zwei neue Verbindungen isoliert und charakterisiert werden. Bei diesen Verbindungen werden durch die Koordination der As₄-Einheit an Wolframpentacarbonylfragmente dem System Elektronen entzogen und es kommt zur Bildung einer „butadienähnlichen“ Kette in **66**. Im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit wurde von **30b** ein Cyclovoltammogramm gemessen (Abbildung 23).^[43]

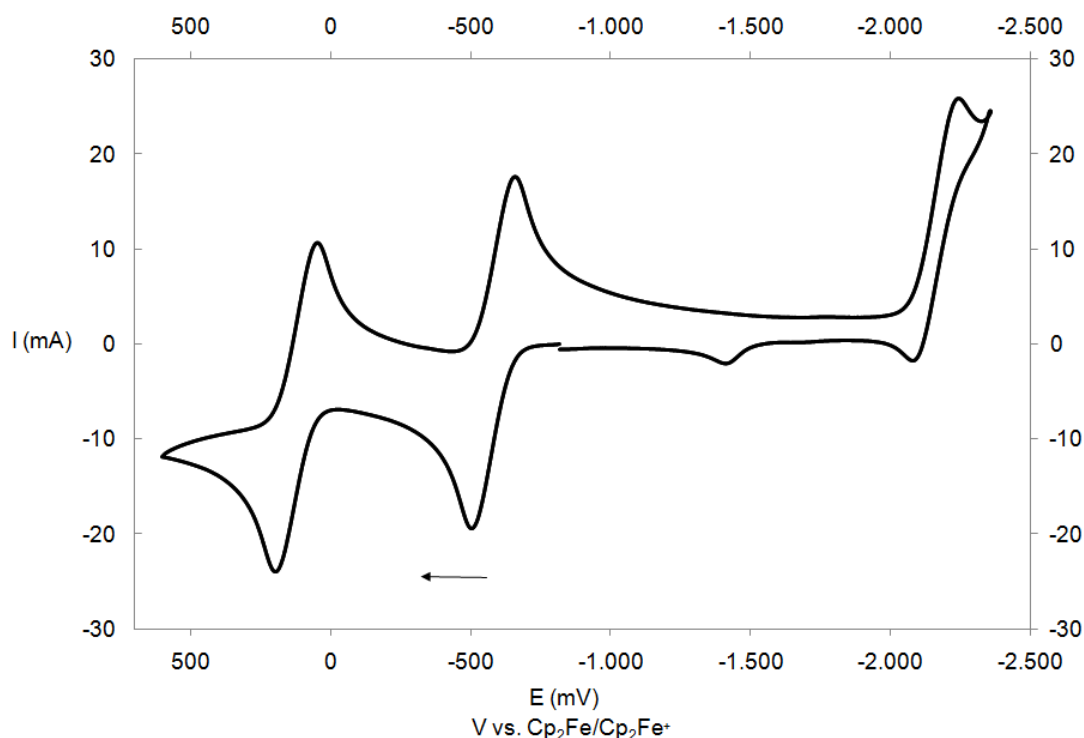
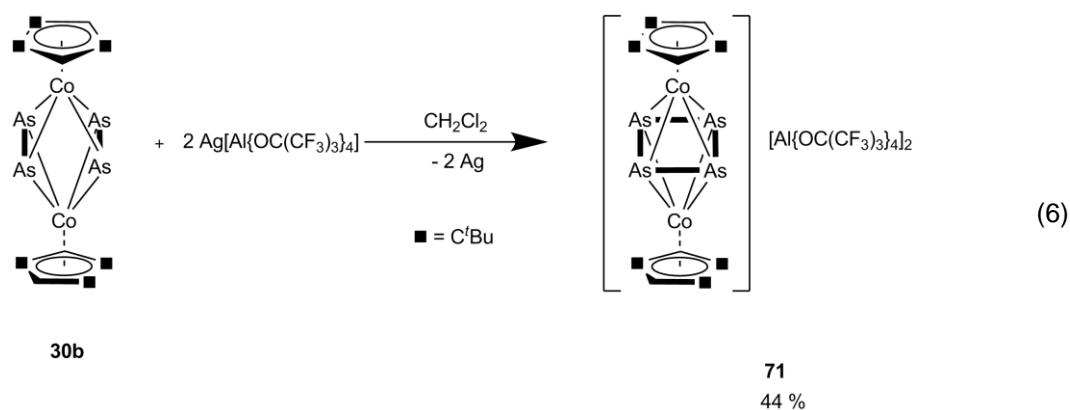


Abbildung 23: Cyclovoltammogramm von **30b** in Dichlormethan bei $v = 200 \text{ mV/s}$ gegen Ferrocen als internen Standard, umgerechnet auf die Ferrocen/Ferrociniumskala ($v = \text{Vorschubgeschwindigkeit}$).

Verbindung **30b** besitzt zwei reversible Oxidationen bei einem Halbstufenpotential von -0.58 und 0.12 V . Bei einem Potential von ungefähr -2.4 V zeigt **30b** eine „quasi-reversible“ Reduktion. Die Reduktion hinzu dem Anion wurde mit Lithium in flüssigem Ammoniak durchgeführt, aber aufgrund schlechter Löslichkeit von **30b** fand keine Reaktion statt. Für die Oxidation hinzu dem Monokation wurde $[(\text{Cp}_2\text{Fe})(\text{BF}_4)]$ in Dichlormethan verwendet, wobei keine Reaktion stattfand. Für die Oxidation zu dem Dikation, welche bei einem Halbstufenpotential von 0.12 V liegt, eignen sich Silber(I)-verbindungen mit einem Potential von 0.65 V in Dichlormethan.^[97] Die zweifache Oxidation von **30b** mit zwei Äquivalenten Silber(I)triflat erfolgte unter Silberabscheidung und einer Oxidation von **30b**. Jedoch konnten keine Kristalle aus diesen Reaktionen erhalten werden. Als mögliche Silber(I)-quelle für die Oxidation von **30b** könnte sich das Silbersalz mit einem schwach koordinierenden Anion, das Tetra(perfluoro-*tert*-butoxy)aluminat $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$, erweisen.^[98] Im eigenen Arbeitskreis konnte gezeigt werden, dass bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{Mo}(\eta^3\text{-As}_3)]$ mit zwei Äquivalenten $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ ein tetramerer Komplex entsteht und keine Redoxchemie stattfindet.^[95]



Bei der Reaktion von **30b** mit zwei Äquivalenten $\text{Ag[Al\{OC(CF}_3\}_3\}_4]$ entsteht unter Ausbildung eines Silberniederschlags die zweifach oxidierte Spezies $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{Al\{OC(CF}_3\}_3\}_4]_2$ (**71**). Verbindung **71** ist in Dichlormethan gut löslich und in Acetonitril löst sich **71** nur unter Zersetzung. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **71** können bei einer chemischen Verschiebung von 1.5 und 1.66 ppm die Signale für die *tert*-Butylgruppen und bei einer chemischen Verschiebung von 6.5 ppm die Signale für die Wasserstoffatome des Cyclopentadienylrings beobachtet werden. Im ESI-Massenspektrum von **71** erhält man im Kationenbereich bei einem $m/z = 442.1$ ($z = 2$) den Molekülionenpeak. Im Anionenbereich findet man bei einem $m/z = 967.0$ den Molekülionenpeak des schwach koordinierenden Anions.

Kristalle von **71** werden aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung, die mit Hexan überschichtet wird, erhalten. **71** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle und einem halben Dichlormethanmolekül. Die Molekülstruktur von **71** ist in Abbildung 24 gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden die schwach koordinierenden Anionen nicht abgebildet.

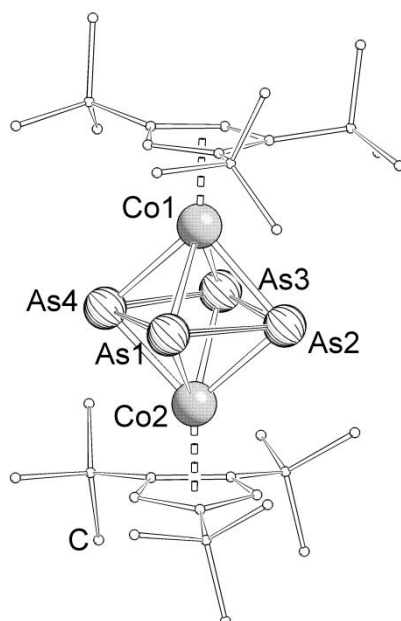


Abbildung 24: Molekülstruktur von **71** im Festkörper. Das Dichlormethanmolekül, die schwach koordinierenden Anionen und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.4479(9), As2–As3 2.4758(9), As3–As4 2.4524(9), As4–As1 2.4353(9), Co1–As1 2.424(1), Co1–As2 2.446(1), Co1–As3 2.389(1), Co1–As4 2.472(1), Co2–As1 2.479(1), Co2–As2 2.394 (1), Co2–As3 2.435(1), Co2–As4 2.419(1), Co1–Cp_{cent} 2.075(5), Co2–Cp_{cent} 2.070(5), As1–As2–As3 89.49(3), As4–As1–As2 90.52(3), As4–As2–As2 89.47(3), As1–As4–As3 90.33(3), As1–As2–As3–As4 3.41(3).

Verbindung **71** ist ein Tripeldeckerkomplex, der zweifach positiv geladen ist und ein *cyclo*-As₄-Mitteldeck besitzt. Das Dikation in Verbindung [(Cp'Co)₂(μ,η^{4:4}-As₄)] [Co₃Cl₈(thf)₂] (**34**), welche zu **71** isostrukturell ist, wurde von Fenske *et. al.* bei der Reaktion von [(Cp'CoCl)₂] mit [As₇(SiMe₃)₃] dargestellt.^[42] In Verbindung **34** liegt ebenfalls ein *cyclo*-As₄-Mitteldeck vor, mit Arsen–Arsen-Bindungslängen im Bereich von 2.468(1) bis 2.455(1) Å. Die Winkel zwischen den Arsenatomen liegen in einem Bereich von 89.93(3) bis 90.07(3)°. Neben **34** entsteht bei der Reaktion eine weitere ionische Verbindung [(Cp'Co)₃(μ₃,η^{2:2:2}-As₃)₂][CoCl₃(thf)₂] (**33**). Die in Gleichung 6 beschriebene Reaktion läuft in guten Ausbeuten zu Verbindung **71** ab. Die Arsen–Arsen-Bindungslängen liegen mit einem Abstand von 2.4353(9) bis 2.4758(9) Å im Bereich einer Arsen–Arsen-Einfachbindung und sind mit denen in Verbindung **34** vergleichbar. Die Bindungswinkel zwischen den Arsenatomen liegen nahe 90°, wobei man von einem annähernd quadratischen *cyclo*-As₄-Mitteldeck sprechen kann. Die Torsionswinkel zwischen den Cyclopentadienylliganden und dem Mitteldeck liegen mit 1.4 bzw. 1.7° fast parallel über dem Mitteldeck. **71** kann als 34 Valenzelektronen Tripeldeckerkomplex mit einem neutralen *cyclo*-As₄-Mitteldeck beschrieben werden.

Es wurde gezeigt, dass sich Verbindung **30b** als Edukt für die Umsetzungen mit Kupfer(I)-chlorid unter Ausbildung eines Koordinationsdimeres **69** eignet. Durch die „side-on“ Koordination der As₂-Hantel an das Kupferatom ändern sich die Bindungsverhältnisse im Vergleich zu **30b** nur marginal (Abbildung 25). Durch die Koordination von Wolframpentacarbonylfragmenten an ein

freies Elektronenpaar der Arsenatome werden neue Arsen–Arsen-Bindungen ausgebildet. Dieses Reaktionsverhalten wurde bislang noch nicht für As_n -Ligandkomplexe untersucht. Chemische Oxidationen von As_n -Ligandkomplexe unter Ausbildung neuer Arsen–Arsen-Bindungen sind nicht literaturbekannt. Die „ As_4 -Mitteldecke“ der zuvor beschriebenen Verbindungen sind in Abbildung 25 dargestellt.

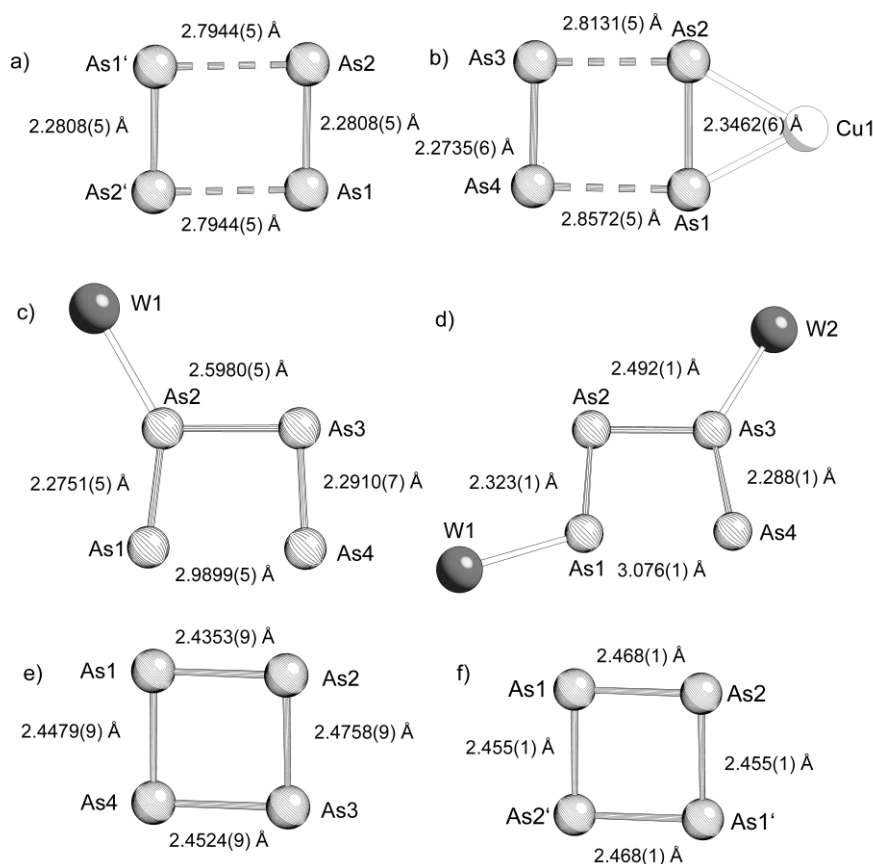


Abbildung 25: Geometrischer Vergleich der „ As_4 -Mitteldecke“ der zuvor gezeigten Tripeldeckerkomplexe a) **30b**, b) **69**, c) **70**, d) **66**, e) **71**, f) **34**.

Formal kann man bei dem Komplex **30b** von einer As_2 -Hantel mit einer Arsen–Arsen-Dreifachbindung ausgehen. Wie in Abbildung 25 anhand der Arsen–Arsen-Bindungslängen in dem „ As_4 -Mitteldeck“ gezeigt ist, findet ein Übergang zu einer „butadienähnlichen“ As_4 -Kette durch die Koordination zu einem beziehungsweise zwei Wolframpentacarbonylfragmenten in den Verbindungen **70** und **66** statt. Durch die Koordination an ein Wolframpentacarbonylfragment wird eine neue Arsen–Arsen-Bindung mit einem Abstand von 2.5980(5) Å ausgebildet. Dies ist aufgrund der Lewisacidität von Wolframpentacarbonyl zurückzuführen. Koordiniert ein zweites Wolframpentacarbonylfragment an die „ As_4 -Einheit“, so wird dies durch die Verkürzung der neu gebildeten Arsen–Arsen-Bindung um 0.1 Å deutlich. Durch die zweifache Oxidation von **30b** werden zwei neue Arsen–Arsen-Bindungen ausgebildet und ein *cyclo*- As_4 -Ring mit Arsen–Arsen-Einfachbindungen liegt vor. Die verschiedenen Reaktionen von **30b** mit Lewis-Säuren und Oxidationsmitteln sind in Schema 1 dargestellt.

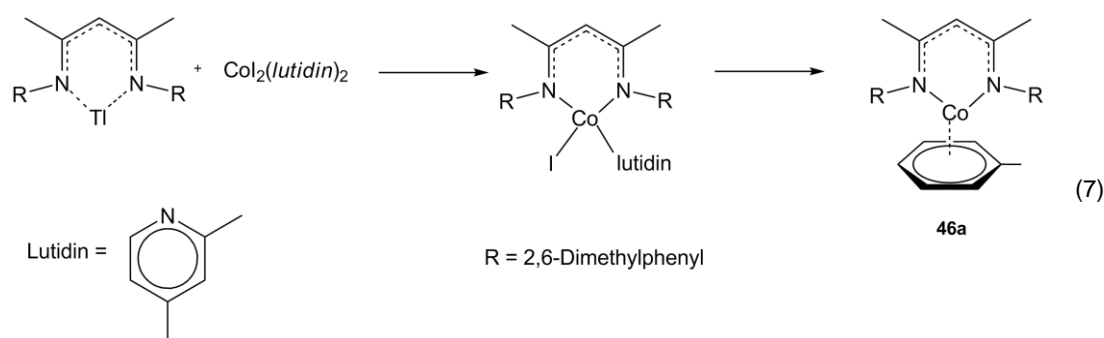


Wie schon in der Einleitung und im ersten Teil dieser Arbeit erwähnt wurde, eignen sich Cobaltkomplexe für die Aktivierung von weißem Phosphor und gelbem Arsen. Bei den β -Diketiminatokomplexen des Cobalts sind nur wenige Beispiele mit labilen Liganden bekannt, die

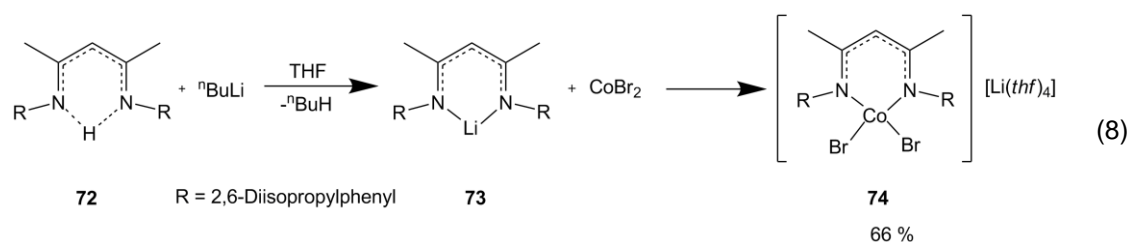
für die Reaktion mit den E₄-Elementmodifikationen (E = P, As) geeignet sind. Im ersten Teil dieses Kapitels wird auf die Synthese geeigneter Vorstufen für die E₄-Aktivierung näher eingegangen.

3.2.1.1 Darstellung und Charakterisierung von [^{Me}NacNac)CoBr₂][Li(thf)₄] (**74**)

Die Arbeitsgruppe um Warren veröffentlichte im Jahre 2004 die Synthese von [^{Me₂}NacNac)Co(η⁶-toluol)] (**46a**) (^{Me₂}NacNac = Me{CN(2,6-Di(Methyl)phenyl)}CH{CN(2,6-Di(Methyl)phenyl)}Me) ausgehend von [CoI₂(lutidin)₂] und [^{Me₂}NacNac)Ti] und anschließender Reduktion mit elementarem Magnesium (Gleichung 7).^[56]



In den darauffolgenden Jahren wurden zu **46a** analoge Komplexe veröffentlicht, bei deren Synthese entweder elementares Natrium oder Kalium beziehungsweise C₈K als Reduktionsmittel verwendet wurde. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde am eigenen Arbeitskreis ein Weg gesucht, um den sterisch anspruchsvolleren Liganden ^{Me}NacNac für einen isostrukturellen Komplex von **46a** zu verwenden. Im ersten Schritt wurde [^{Me}NacNac)H] (**72**) mit ⁿButyllithium zum [^{Me}NacNac)Li] (**73**) deprotoniert und mit Cobalt(II)-bromid weiter umgesetzt (Gleichung 8).



Bei der in Gleichung 8 gezeigten Reaktion entsteht der grüne Metallatkomplex $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{CoBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_4]$ (**74**). Verbindung **74** ist in polaren Lösungsmitteln wie THF und Acetonitril sehr gut löslich, dagegen in Hexan sehr schlecht löslich. Im ESI-Massenspektrum von **74** findet man im Anionenbereich bei einem $m/z = 636.2$ den Molekülionenpeak für $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{CoBr}_2]$. Im Kationenbereich findet man bei einem $m/z = 419.3$ den Peak des Liganden $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{H}]^+$.

Kristalle von **74** werden aus einer konzentrierten THF Lösung bei 8°C in Form von grünen Blöcken erhalten. **74** kristallisiert in der Raumgruppe $Pca2_1$ des orthorhombischen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **74** ist in Abbildung 26 gezeigt.

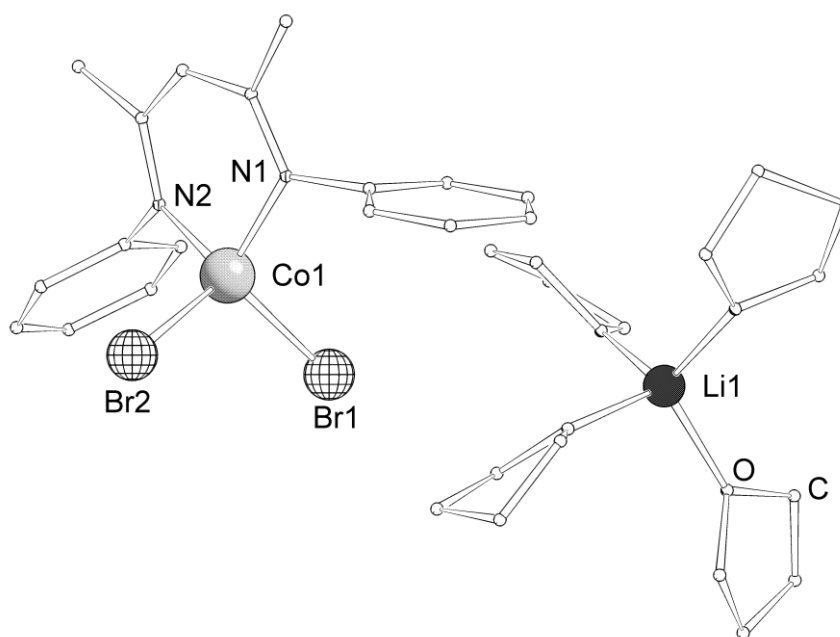


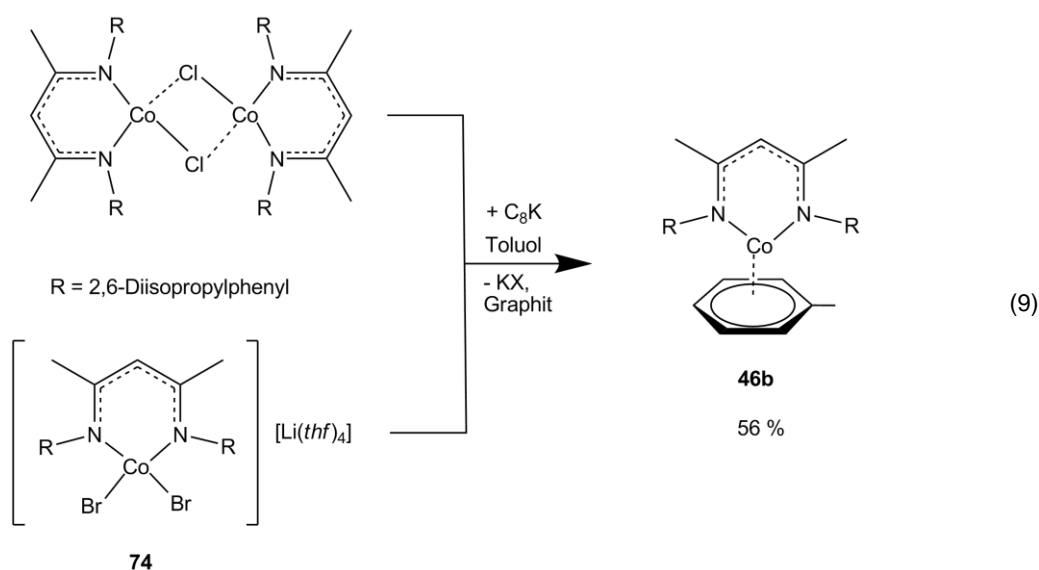
Abbildung 26: Molekülstruktur von **74** im Festkörper. Die *iso*-Propylgruppen und die Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Br1–Co1 2.4125(9), Br2–Co1 2.4164(9), Co1–N1 1.954(4), Co1–N2 1.975(3), Br1–Co1–Br2 111.07(3), Br1–Co1–N1 113.1(1), Br1–Co1–N2 111.9(1), Br2–Co1–N1 111.8(1), Br2–Co1–N2 111.7(1), N1–Co1–N2 96.5(1).

Ein verzerrt tetraedrisch umgebenes Cobaltatom ist das zentrale Strukturmotiv in Verbindung **74**. Die Bindungslängen von Co1 zu Br1 und Br2 liegen in dem erwarteten Bereich einer Einfachbindung. Die Winkel zwischen den Bromatomen und den Stickstoffatomen liegen im Bereich von 111.7(1) bis 113.1(1)° und sind vergleichbar mit einer isostrukturellen Eisenverbindung. In $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{FeCl}_2][\text{Li}(\text{thf})_2]$ weist das Eisen eine verzerrt tetraedrische Umgebung auf.^[99] In einem vergleichbaren Cobaltkomplex $[(^{\text{tBu}}\text{NacNac})\text{CoCl}_2][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ findet man ein verzerrt tetraedrisch vorliegendes Cobaltatom.^[100] Die Tendenzen der Bindungslängen und -winkel der Eisen- und Cobaltverbindung sind mit denen in Verbindung **74** vergleichbar. $[(^{\text{tBu}}\text{NacNac})\text{CoCl}_2][\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ ist ebenfalls paramagnetisch und besitzt ein effektives

magnetisches Moment $\mu_{\text{eff}} = 4.7 \mu_B$, das mit dem effektiven magnetischen Moment von **74** vergleichbar ist.^[100] Von Verbindung **74** wurde das effektive magnetische Moment μ_{eff} mit der *Evans*-Methode ermittelt und konnte in einer CD_3CN -Lösung zu $\mu_{\text{eff}} = 5.2 \mu_B$ bestimmt werden. Mit der Spin-Only-Formel lassen sich vier ungepaarte Elektronen ermitteln. Dieser berechnete Wert an ungepaarten Elektronen stimmt nicht mit dem erwarteten überein, da die *Evans*-Methode fehlerbehaftet ist. Betrachtet man das Ligandenfeld für Cobalt in der tetraedrischen Umgebung und in der Oxidationsstufe +II würde man drei ungepaarte Elektronen erwarten. Vergleicht man das effektive magnetische Moment von **74** mit Werten aus der Literatur, so wird für Cobalt in der Oxidationsstufe +II mit drei ungepaarten Elektronen ein Bereich von μ_{eff} von $4.30 \mu_B$ bis $5.20 \mu_B$ angegeben.^[101] Das effektive magnetische Moment von **74** wurde mit $5.2 \mu_B$ bestimmt, somit liegt das Cobaltatom in Verbindung **74** in der Oxidationsstufe +II mit drei ungepaarten Elektronen vor.

3.2.1.2 Darstellung und Charakterisierung von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}(\eta^6\text{-toluol})]$ (**46b**)

Bei der Reduktion von **74** mit eineinhalb Äquivalenten C_8K erhält man die zu **46a** isostrukturelle Verbindung **46b** mit dem sterisch anspruchsvolleren β -Diketiminatoliganden. Bei der Reaktion findet ein Farbumschlag von grünbraun nach rot statt. Diese Verbindung kann auch durch die Reduktion von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{CoCl}]_2$ mit zweieinhalb Äquivalenten C_8K erhalten werden (Gleichung 9).



Bei der in Gleichung 9 abgebildeten Reaktion erhält man $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}(\eta^6\text{-toluol})]$ (**46b**) in guten Ausbeuten. **46b** ist eine sehr luftempfindliche Verbindung, welche unter Schutzgas über mehrere Tage in Lösung lagerbar ist. Verbindung **46b** ist in Hexan, Toluol und Diethylether sehr gut bis gut löslich. Das effektive magnetische Moment von **46b** wurde mit Hilfe der *Evans*-Methode in einer C_6D_6 -Lösung bestimmt. Bei Raumtemperatur ist das μ_{eff} von $3.08 \mu_B$ ermittelt worden, woraus sich zwei ungepaarte Elektronen für **46b** ergeben. Im FD-Massenspektrum von **46b** erhält man bei

einem $m/z = 568.5$ den Molekülionenpeak und bei einem $m/z = 557.4$ findet man einen Peak, der dem Fragment $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]$ zugeordnet werden kann.

Kristalle von **46b** werden aus einer konzentrierten Diethyletherlösung bei -28°C erhalten. **46b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **46b** ist in Abbildung 27 gezeigt.

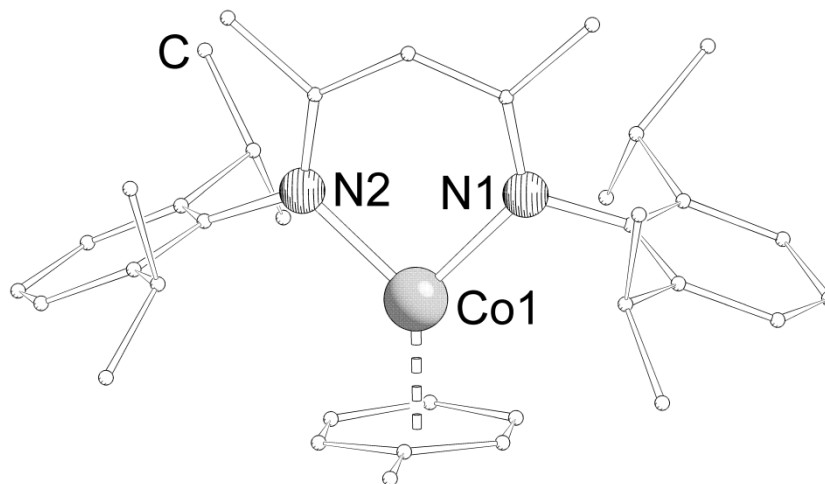


Abbildung 27: Molekülstruktur von **46b** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–N1 2.052(2), Co1–N2 2.052(2), Co1–Toluol_{cent} 2.242(3), N1–Co1–N2 92.11(8), N1–Co1–Toluol_{cent} 133.29(6), N2–Co1–Toluol_{cent} 134.59(6).

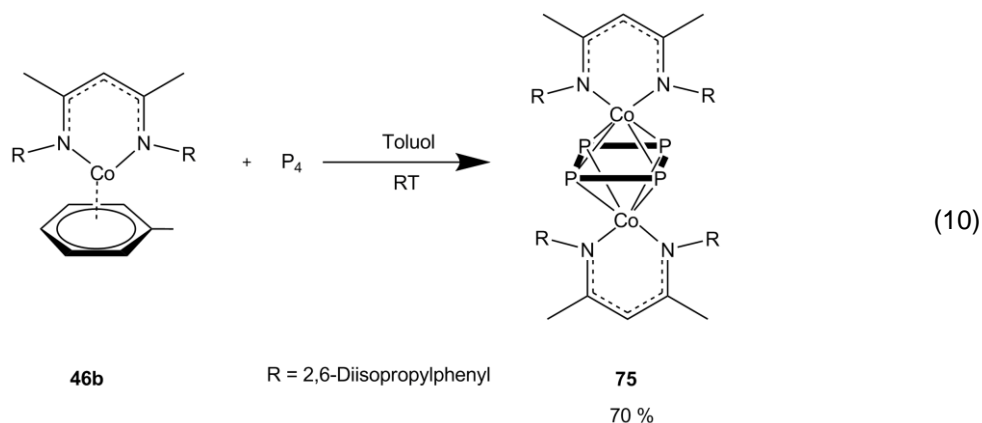
In Verbindung **46b** ist ein Toluolligand mit einer Haptizität von sechs an ein $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]$ Fragment gebunden. Die Bindungslängen und -winkel von **46b** sind mit denen in Verbindung **46a** vergleichbar.^[56] In beiden Komplexen ist die Bindungslänge zwischen dem Cobaltatom und dem Zentrum des Toluolliganden mit 2.239(5) Å in **46a** und mit 2.242(3) Å in **46b** vergleichbar. Das effektive magnetische Moment für **46a** wurde mit $2.7 \mu_{\text{B}}$ bestimmt. In **46b** ist das effektive magnetische Moment $3.1 \mu_{\text{B}}$ und ist mit dem effektiven magnetischen Moment von **46a** vergleichbar. Daraus lässt sich folgern, dass das Cobaltatom in der formalen Oxidationsstufe +I mit zwei ungepaarten Elektronen vorliegt.

3.2.1.3 Darstellung und Charakterisierung von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)$ (**75**)

Durch die Reaktion von $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (**15**) mit einem Überschuss an weißem Phosphor konnten ausgedehnte Polyphosphorkäfigverbindungen charakterisiert werden.^[29] Bei der Reaktion von **46b** mit einem Überschuss an weißem Phosphor findet ein Farbumschlag von rot nach braun statt. Dabei konnte nur eine Verbindung isoliert werden, welche in Gleichung 10 gezeigt ist.² Bei der Reaktion von **46b** mit weißem Phosphor entsteht quantitativ

² $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung zeigt aufgrund der paramagnetischen Natur der Produkte nur ein Signal für überschüssigen weißen Phosphor.

$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)$ (**75**). Führt man die in Gleichung 10 gezeigte Reaktion bei einer Temperatur von 120°C durch, so erhält man im Massenspektrum (FD) einen Peak bei einem $m/z = 1045.4$, der einem Fragment $[\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Co}_2\text{P}_3]$ mit einer P_3 -Einheit zugeordnet werden kann. Eine weitere Diskussion findet im anschließenden Kapitel statt.



Verbindung **75** ist in Hexan, Toluol, THF und Diethylether sehr gut bis gut löslich. Im FD-Massenspektrum von **75** findet man bei einem $m/z = 1076.5$ den Molekülionenpeak und bei einem $m/z = 1045.4$ Fragmente, bei denen ein Phosphoratom abgespalten wurde. Der NacNac-Ligand kann bei einem $m/z = 418.7$ detektiert werden.

Kristalle von **75** werden aus einer konzentrierten THF Lösung bei -28°C erhalten. **75** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **75** im Festkörper ist in Abbildung 28 gezeigt.

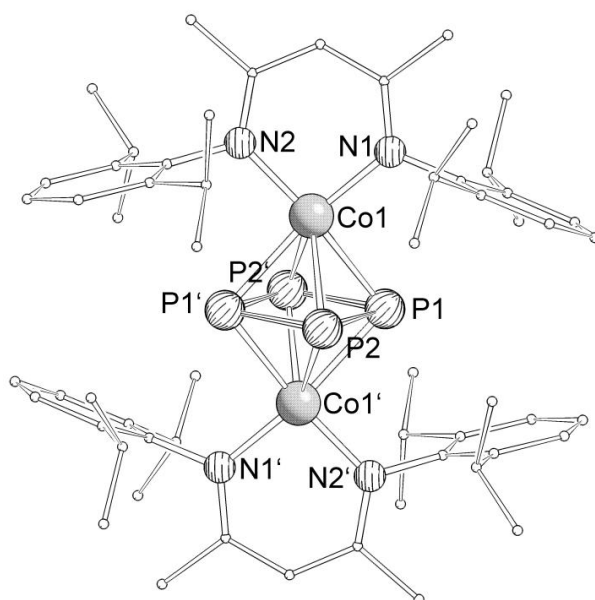


Abbildung 28: Molekülstruktur von **75** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co1–P1 2.375(1), Co1–P2 2.349(1), Co1–P1' 2.395(1), Co1–P2' 2.353(1), P1–P2 2.231(2), P1–P2' 2.107(2), P1–Co1–P2 52.98(4), P1–

Co1–P2' 56.30(4), P1'–Co1–P2 56.08(4), P2–P1–P2' 88.06(6), P1–P2–P1' 91.94(6), P1–Co1–P1'–Co1' 0.00(6), P2–Co1–P2'–Co1' 0.00(3), P2–P1–P2'–P1' 0.00(7).

Als zentrales Strukturmotiv von **75** kann ein *cyclo*-P₄-Ring, der zwei [^{Me}NacNac]Co-Fragmente verbrückt, angesehen werden. Verbindung **75** besitzt in der Mitte des Cobalt-Phosphor-Oktaeders ein Inversionszentrum. Die Bindungslängen in dem *cyclo*-P₄-Ring sind mit 2.107(2) und 2.231(2) Å, im Vergleich zu einer Phosphor–Phosphor-Einfachbindung in P₄ (Phosphor–Phosphor-Bindungslänge in P₄: Elektronbeugung, 2.21(2) Å^[71] und DFT-Rechnungen 2.186(1)–2.194(1) Å^[102]) verlängert beziehungsweise verkürzt. Formal liegen in diesem *cyclo*-P₄-Ring lokalisierte Doppelbindungen und Einfachbindungen vor. Theoretische Rechnungen ergaben eine Phosphor–Phosphor-Bindungslänge in [HP=PH] von 2.046 Å.^[76] Im aromatischen *cyclo*-P₄²⁻ der Verbindung [(K@18-crown-6)₂P₄·8.5NH₃], das von der Arbeitsgruppe Korber publiziert wurde, liegen die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen im Bereich von 2.161(2) bis 2.172(2) Å.^[103] Durch die Koordination einer *cyclo*-P₄²⁻-Einheit an eine Chrom–Chrom-Vierfachbindung, wurden Phosphor–Phosphor-Bindungslängen im Bereich von 2.168(1) bis 2.183(2) Å gefunden.^[104] In beiden Fällen liegen die Phosphor–Phosphor-Bindungen zwischen einer Doppelbindung und einer Einfachbindung, wodurch der aromatische Charakter der *cyclo*-P₄-Einheit erklärt wird. Der β-Diketiminatoligand ist isoelektronisch zu den Cyclopentadienylliganden und somit ist Verbindung **75** isoelektronisch zu den Verbindungen [(Cp^RCo(μ,η^{2:2}-P₂))₂] **12a** (Cp^R = Cp^{'''}) und **12b** (Cp^R = Cp^{Si}). In diesen beiden Komplexen liegen zwei „P₂-Einheiten“ vor, die eine Phosphor–Phosphor-Bindungslänge von 2.0538(15) Å und einen Abstand von 2.7131(14) Å besitzen.^[25, 27] Aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Liganden in **75**, **12a** und **12b** liegen die P₄-Einheiten als separierte „P₂-Hanteln“ in den Verbindungen **12a** und **12b** vor. In Verbindung **75** kann die P₄-Einheit als *cyclo*-P₄-Ring betrachtet werden. Betrachtet man die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in *cyclo*-P₄⁴⁻-Ringen, so liegen die Phosphor–Phosphor-Bindungen im Bereich einer Einfachbindung. Die Arbeitsgruppe um Fryzuk veröffentlichte die Verbindung [(P₂N₂)Zr]₂(μ,η^{4:4}-P₄) mit Phosphor–Phosphor-Bindungslängen von 2.2407(13) Å.^[105] Cummins *et. al.* publizierte die Verbindung [(DippO)₃Nb]₂(μ,η^{3:3}-P₄) mit Bindungslängen im Bereich von 2.230(2) bis 2.259(2) Å.^[106] Magnetische Messungen von **75** aus einer C₆D₆-Lösung ergaben ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von 3.15 μ_B, was ungefähr zwei ungepaarten Elektronen in Verbindung **75** entspricht. Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich folgern, dass jedes Cobaltatom wahrscheinlich ein ungepaartes Elektron besitzt und im low-spin Zustand vorliegt. Die formale Oxidationsstufe der Cobaltatome ist +II und die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in **75** zeigen, dass der P₄-Ring als phosphoranaloges Cyclobutadienderivat vorliegt.

Von Verbindung **75** wurden elektrochemische Untersuchungen durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm von Verbindung **75** ist in Abbildung 29 dargestellt. Es zeigt eine irreversible Oxidation bei einem Potential von -0.33 V. Die reversible Reduktion liegt bei einem Halbstufenpotential von ungefähr -1.58 V. Als mögliche Reduktionsmittel könnten [Cp*₂Co] in Dichlormethan oder die Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder Kalium in flüssigem Ammoniak

geeignet sein.^[97] Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **75** in Ammoniak konnte keine reduzierte Spezies von **75** erhalten werden.

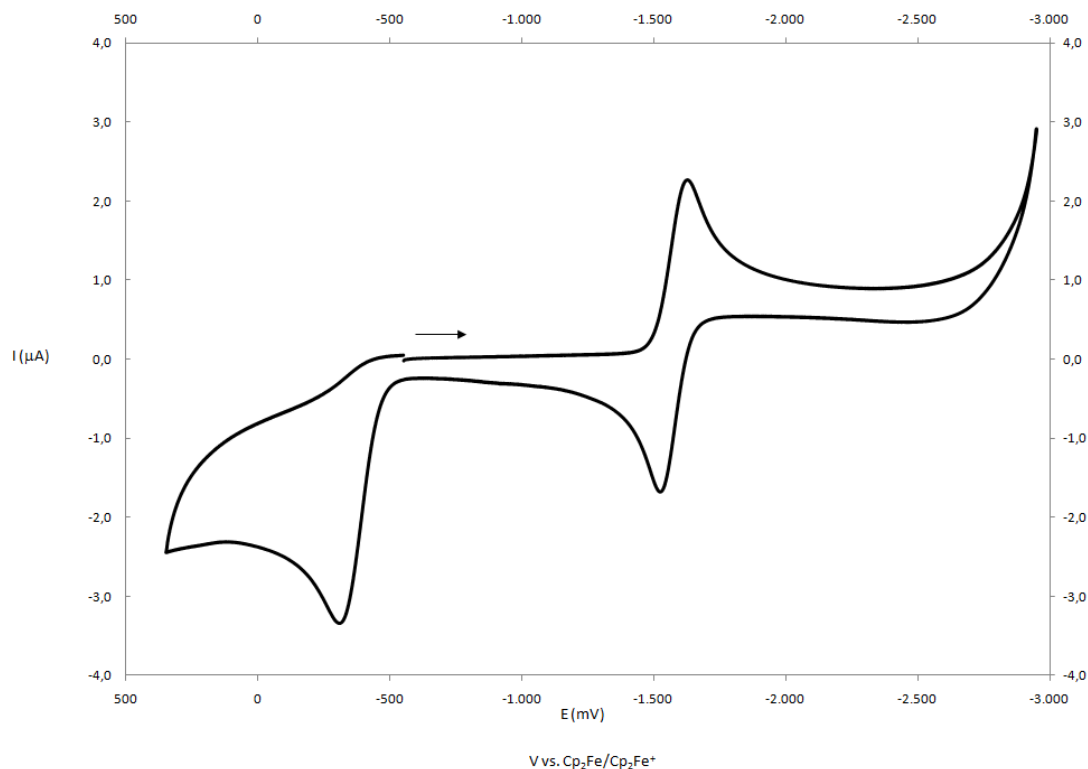
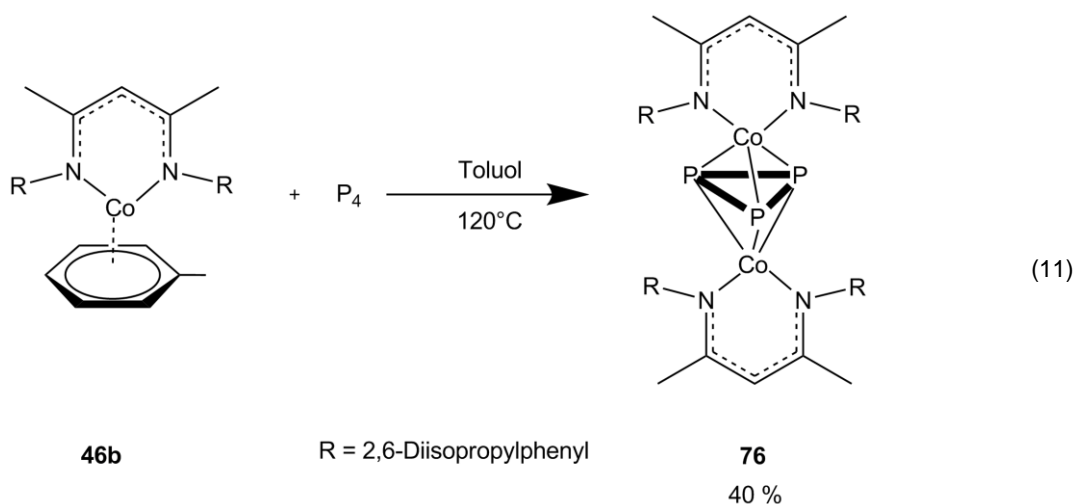


Abbildung 29: Cyclovoltammogramm von **75** in THF bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gegen Ferrocen als internen Standard, umgerechnet auf die Ferrocen/Ferrociniumskala (v = Vorschubgeschwindigkeit).

3.2.1.4 Darstellung und Charakterisierung von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)$ (**76**)

Führt man die zuvor gezeigte Reaktion unter thermolytischen Bedingungen durch, so entsteht bei dieser Reaktion nicht Verbindung **75**, sondern Verbindung $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)$ (**76**) (Gleichung 11).³

³ $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR der Reaktionslösung zeigt keine Signale aufgrund der paramagnetischen Natur der Produkte.



Verbindung **76** ist in THF, Hexan und Toluol sehr gut bis gut löslich. Im FD-Massenspektrum von **76** findet man bei einem $m/z = 1045.8$ den Molekülionenpeak. Der NacNac-Ligand kann bei einem $m/z = 418.7$ detektiert werden.

Braune Kristalle von **76** werden aus einer konzentrierten THF Lösung, die mit Acetonitril überschichtet wurde, erhalten. Verbindung **76** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **76** ist in Abbildung 30 gezeigt.

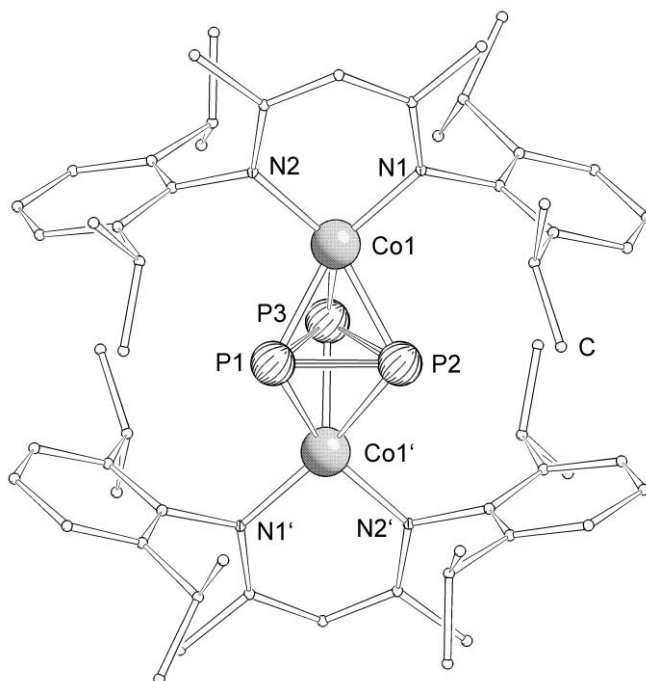


Abbildung 30: Molekülstruktur von **76** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–P2 2.147(3), P2–P3 2.184(2), P3–P1 2.194(2), Co1–P1 2.263(2), Co1–P2 2.279(2), Co1–P3 2.226(1), Co1–N1 1.942(2), Co1–

N2 1.927(2), Co1–P1' 2.274(1), Co1–P2' 2.324(2), Co1–P3' 2.214(2), P1–P2–P3 60.9(1), P2–P3–P1 58.8(1), P3–P1–P2 60.4(1).

Verbindung **76** besitzt als zentrales Strukturmotiv einen *cyclo*-P₃-Ring, der über zwei Positionen mit einer 50:50 Besetzung fehlgeordnet ist (Abbildung 31). Dieser *cyclo*-P₃-Ring verbrückt zwei [^{Me}NacNac]Co]-Fragmente.

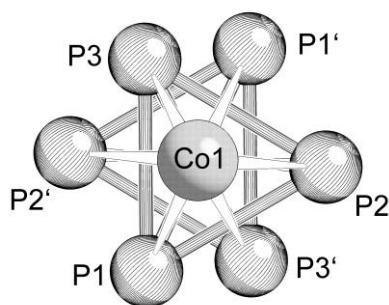


Abbildung 31: Fehlordnung der *cyclo*-P₃-Einheit in Verbindung **76**. Die [^{Me}NacNac]-Liganden sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet.

Die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in Verbindung **76** liegen in einem Bereich von 2.147(3) bis 2.194(2) Å und liegen somit im Bereich zwischen einer Phosphor–Phosphor-Einfachbindung und einer Phosphor–Phosphor-Doppelbindung. In der von Sacconi *et. al.* beschriebenen Verbindung [(triphos)Ni]₂(μ,η^{3:3}-P₃)[BPh₄]₂ (**18**) liegen die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in einem Bereich von 2.151(8) bis 2.171(7) Å und sind mit denen in Verbindung **76** vergleichbar.^[31] Ein zu **76** analoges Strukturmotiv wurde im eigenen Arbeitskreis gefunden, indem [Cp^{'''}Ni(η³-P₃)] (**21d**) mit Kupfer(I)chlorid überschichtet wurde. Bei dieser Reaktion entsteht ein Tripeldeckerkomplex mit einem P₃-Mitteldeck in [(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η^{3:3}-P₃)] (**77**).^[45] In Verbindung **77** liegen zwei Phosphor–Phosphor-Bindungen mit einer Länge von 2.182(2) Å in einem vergleichbaren Bereich vor. Ein Abstand zwischen zwei Phosphoratomen ist mit 2.392(2) Å deutlich länger. Weiterhin konnte im eigenen Arbeitskreis bei der Thermolyse von [(Cp^{'''}(CO)₂Fe)₂(μ,η^{1:1}-P₄)] (**7**) mit [^tBuCP] die Verbindung [(Cp^{'''}Fe)₂(μ,η^{3:3}-P₃)] erhalten werden.^[107] In dieser Verbindung liegt ein Triphosphaallyl-Ligand vor, dessen Phosphor–Phosphor-Bindungslängen mit 2.148(1) Å zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt. Die Verbindung besitzt ein ungepaartes Elektron, das über beide Eisenatome delokalisiert ist.^[107] Verbindung **77** ist analog zu **18** ein 33-Valenzelektronenkomplex. Magnetische Messungen von **76** aus einer C₆D₆-Lösung ergaben ein effektives magnetisches Moment μ_{eff} von 3.02 μ_B, was ungefähr zwei ungepaarten Elektronen in **76** entspricht. Verbindung **76** ist eine gemischtvalente Verbindung, in der ein Cobaltatom in der Oxidationsstufe +II und das andere Cobaltatom in der Oxidationsstufe +I vorliegt.

Es wurden elektrochemische Untersuchungen an Verbindung **76** durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 32 dargestellt. Es zeigt eine irreversible Oxidation bei einem Potential von -0.10 V. Weiterhin findet man eine reversible Reduktion bei einem

Halbstufenpotential von -1.63 V. Als mögliche Reduktionsmittel könnten Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak dienen.^[97] Aus Gründen der schlechten Löslichkeit von Verbindung **76** in flüssigem Ammoniak konnte keine reduzierte Spezies von **76** erhalten werden.

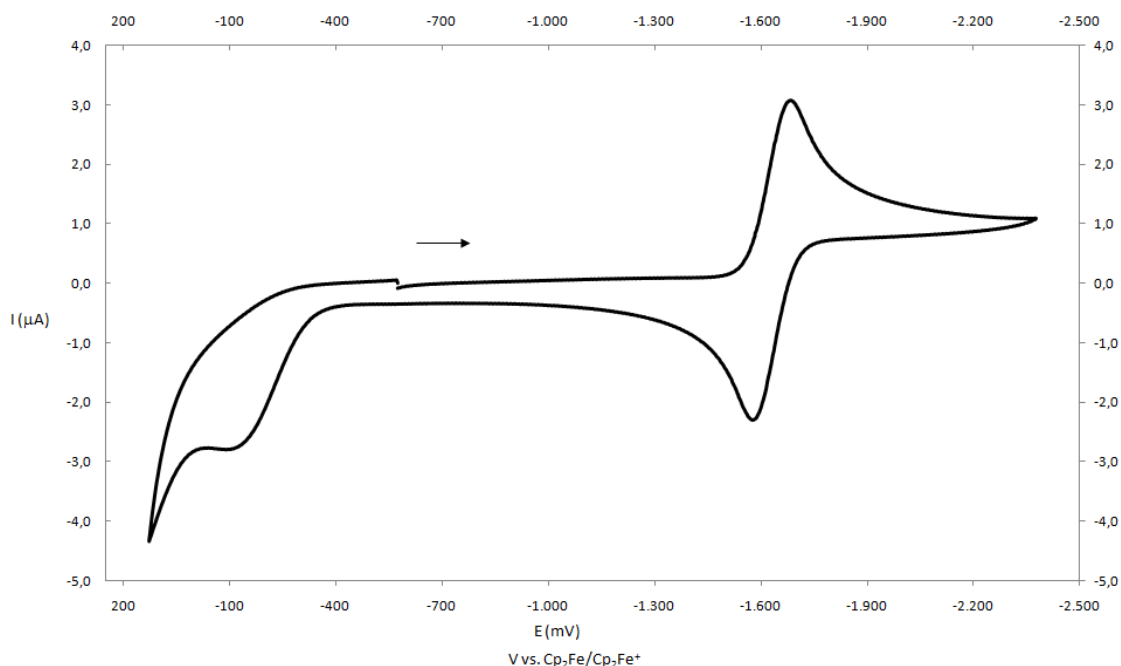
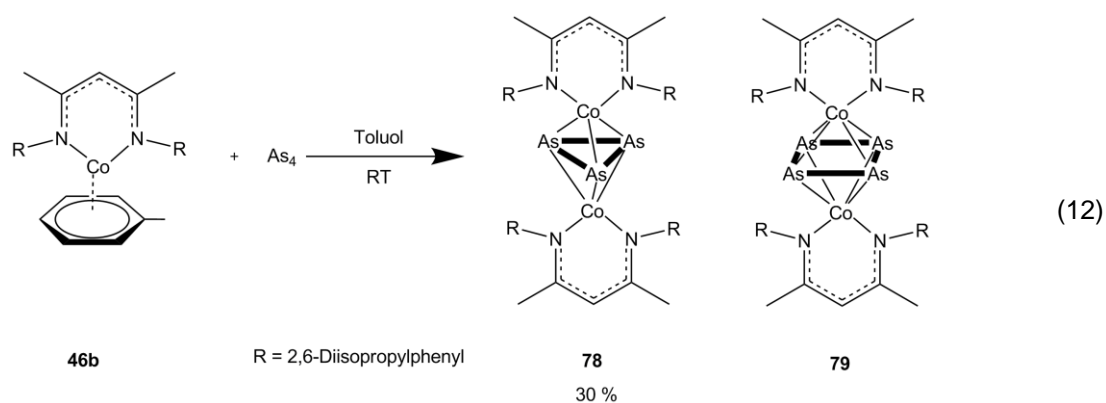


Abbildung 32: Cyclovoltammogramm von **76** in THF bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gegen Ferrocen als internen Standard, umgerechnet auf die Ferrocen/Ferrociniumskala ($v = \text{Vorschubgeschwindigkeit}$).

3.2.1.5 Darstellung und Charakterisierung von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$ (**78**)

Bei der Reaktion von **46b** mit einem Überschuss an gelbem Arsen entstehen die Verbindungen $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$ (**78**) und $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_4)$ (**79**), wie in Gleichung 12 gezeigt. Führt man die Reaktion in einer 1:1 Stöchiometrie durch, so entstehen beide Verbindungen. Im FD-Massenspektrum der Reaktionslösung findet man neben dem Molekülionenpeak für **78** ($m/z = 1177.3$) einen Peak bei einem $m/z = 1252.6$, der der Verbindung mit der Zusammensetzung von **79** zugeordnet werden kann. Nach mehrmaligem Abfiltrieren der Reaktionslösung von grauem Arsen wurde ein braunes Pulver gefällt. Von diesem Pulver wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Die erhaltenen Werte (C: 57.38 %, H: 7.05 %, N: 4.27 %) stimmen recht gut für ein 1:1 Gemisch von Verbindung **78** und **79** überein (berechnete Werte; C: 57.32 %, H: 6.80 %, N: 4.61 %). Eine säulenchromatographische Auftrennung auf Siliciumdioxid und Aluminiumoxid schlug fehl, da sich beide Verbindungen auf dem Säulenmaterial zersetzen.



Verbindung **78** ist in Hexan, Toluol und THF sehr gut löslich und in Acetonitril unlöslich. Im FD-Massenspektrum von **78** detektiert man bei einem $m/z = 1177.6$ den Molekülionenpeak.

Kristalle von **78** werden aus einer konzentrierten Toluol-Lösung, die bei Raumtemperatur mit Acetonitril überschichtet wird, erhalten. **78** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **78** im Festkörper ist in Abbildung 33 gezeigt. Die As_3 -Einheit ist über vier Positionen mit einer Besetzung von 25:25:25:25 fehlgeordnet. Die Hauptkomponente von **78** ist in Abbildung 33 gezeigt. Die Fehlordnung des *cyclo*- As_3 -Ringes ist in Abbildung 34 dargestellt.

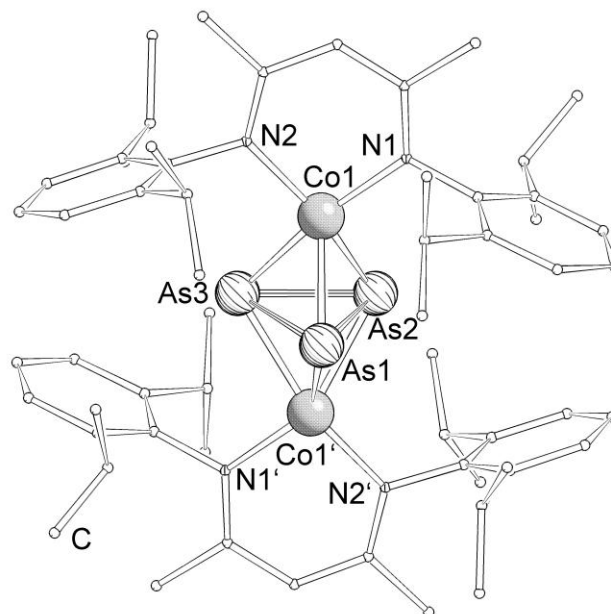


Abbildung 33: Molekülstruktur von **78** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.446(3), As2–As3 2.472(3), As3–As1 2.466(4), As1–As2–As3 59.9(1), As2–As3–As1 59.9(1), As3–As1–As2 60.2(1).

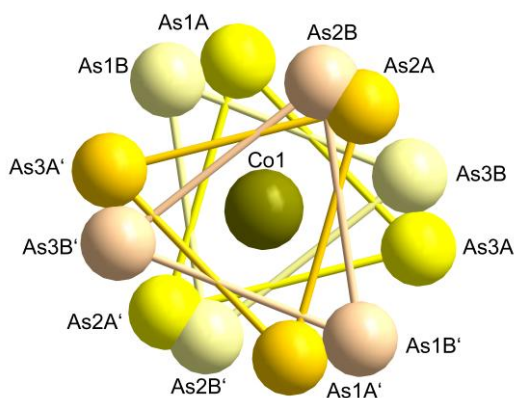


Abbildung 34: Fehlordnung der *cyclo*-As₃-Einheit in Verbindung **78**. Die Liganden sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Das zentrale Strukturmotiv von **78** ist eine *cyclo*-As₃-Einheit, die von zwei [(^{Me}NacNac)Co]-Fragmenten umgeben ist. Die Arsen–Arsen-Bindungslänge liegen mit 2.446(3) bis 2.472(3) Å im Bereich einer Arsen–Arsen-Einfachbindung. Ein analoges Strukturmotiv wurde von Sacconi *et. al.* in dem Dikation [(triphos)Co]₂(μ,η^{3:3}-As₃)[BPh₄]₂ (**4**) gefunden. Die Arsen–Arsen-Bindungslängen in **4** wurden in der *cyclo*-As₃-Einheit mit 2.45(2) Å bestimmt.^[14, 31] In Verbindung [(CO)₃Co(η³-As₃)] (**2**) liegt ebenfalls ein *cyclo*-As₃-Ring vor, der end-on an ein [(CO)₃Co]-Fragment koordiniert. In diesem Ring konnten Arsen–Arsen-Bindungen mit einer Länge von 2.372(5) Å bestimmt werden.^[11] Für die isoelektronischen Cyclopentadienylverbindungen wurden bislang keine *cyclo*-As₃-Einheiten als „Mitteldeck“ zwischen zwei [Cp^xCo]-Fragmenten beobachtet (siehe

Verbindungen **30a** und **30b**).^[40, 43] Im eigenen Arbeitskreis konnte bei der Thermolyse von $[(\text{Cp}^{\text{***}}(\text{CO})_2\text{Fe})_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**7**) mit $[\text{tBuCP}]$ die Verbindung $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ erhalten werden.^[107] In dieser Verbindung liegt ein Triphosphaallyl-Ligand vor, dessen Phosphor-Phosphor-Bindungslängen mit 2.148(1) Å zwischen einer Einfachbindung und einer Doppelbindung liegt. Die As_3 -Einheit in Verbindung **78** kann als negativ geladene *cyclo*- As_3 -Einheit betrachtet werden. Magnetische Messungen aus einer C_6D_6 -Lösung ergaben ein effektives magnetisches Moment von $\mu_{\text{eff}} = 3.96 \mu_{\text{B}}$ (Evans-Methode). Mit diesem magnetischen Moment erwartet man nach der Spin-only-Formel ungefähr drei ungepaarte Elektronen in Verbindung **78**. Die beiden Cobaltatome liegen gemischtvalent vor und die drei Elektronen werden wahrscheinlich auf beiden Atomen verteilt sein.

Bei Verbindung **78** handelt es sich um einen 31-Valenzelektronenkomplex, der möglicherweise zu einem 30 Valenzelektronenkomplex oxidiert beziehungsweise zu einem 32-Valenzelektronenkomplex reduziert werden kann. Um geeignete Reduktionsmittel zu finden, wurde ein Cyclovoltammogramm von **78** aufgenommen (Abbildung 35). Es zeigt eine irreversible Oxidation bei einem Potential von -0.30 V. Die reversible Reduktion liegt bei einem Halbstufenpotential von -1.68 V. Als mögliche Reduktionsmittel würde $[\text{Cp}^*_2\text{Co}]$ in Dichlormethan oder die Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder Kalium in flüssigem Ammoniak geeignet sein.^[97] Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **78** in Ammoniak konnte keine reduzierte Spezies von **78** erhalten werden.

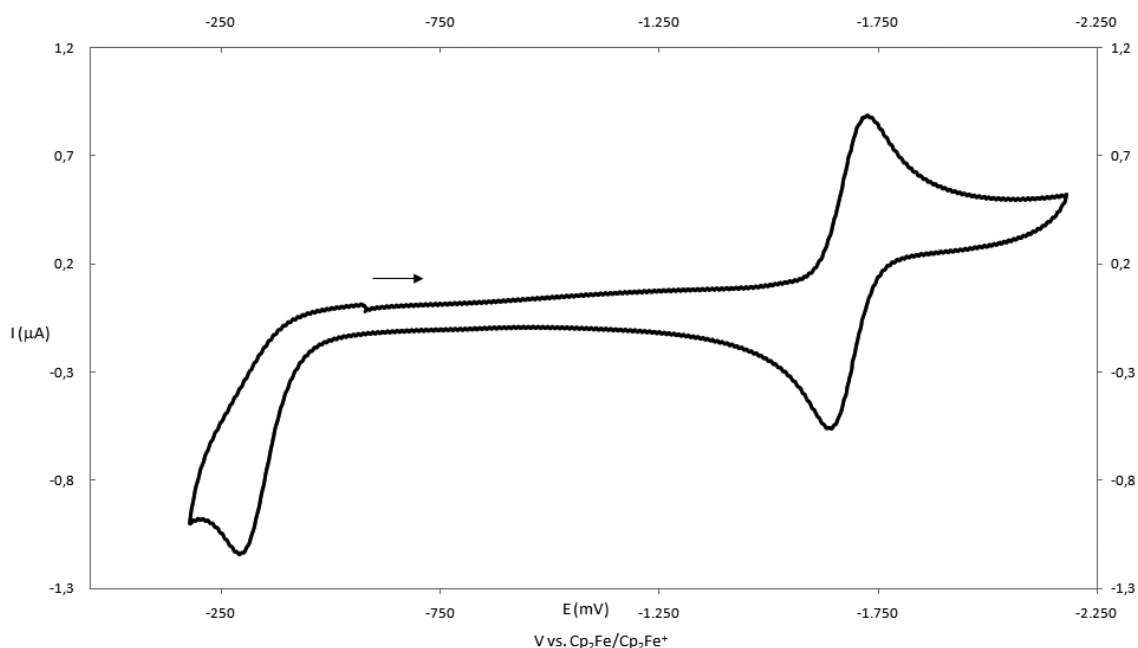
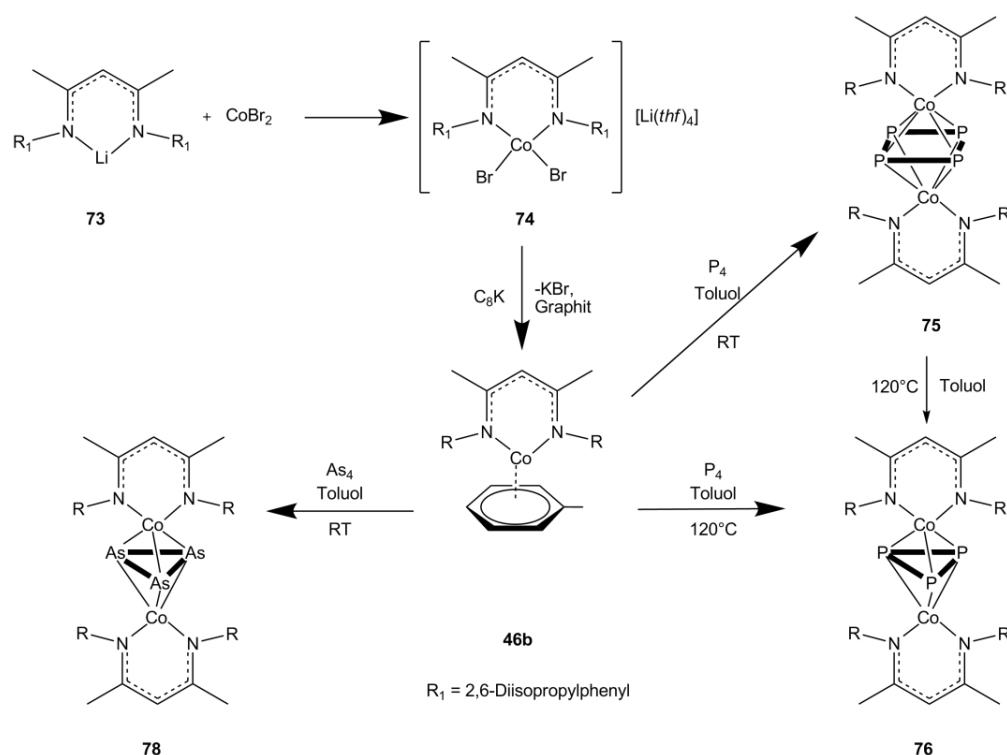


Abbildung 35: Cyclovoltammogramm von **78** in THF bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gegen Ferrocen als internen Standard, umgerechnet auf die Ferrocen/Ferrociniumskala (v = Vorschubgeschwindigkeit).

Die Synthese von **46b** und die Reaktion mit den E_4 -Elementmodifikationen des Phosphors und Arsens sind in Schema 2 dargestellt.



Schema 2: Synthese von β -Diketiminatoverbindungen des Cobalts und deren Reaktion mit den E_4 -Elementmodifikationen (E = P, As).

Durch die Verwendung des β -Diketiminatoliganden können Verbindungen, die neue Struktur motive enthalten, synthetisiert und charakterisiert werden. Diese E_n -Ligandkomplexe (E = P, As) des Cobalts sind mit den Cyclopentadienylliganden nicht bekannt. Als Struktur motive sind ein cyclo-P_4 -Ring in Verbindung **75** und eine cyclo-E_3 -Einheit in den Verbindungen **76** (E = P) und **78** (E = As) beobachtbar.

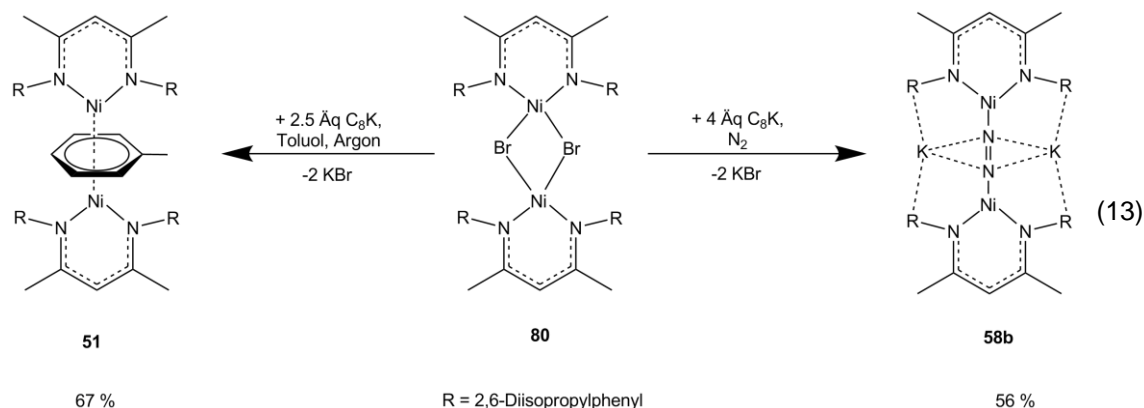
3.2.2 Verbindungen des Nickels

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, zeigte die Arbeitsgruppe Driess, dass sich $[\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-toluol})]$ (**51**)^[60] für die milde Aktivierung von weißem Phosphor unter der Ausbildung des Prismans $[\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (**62**) eignet.^[70] In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass sich **51** für die Aktivierung von weißem Phosphor und gelbem Arsen eignet. Es soll weiterhin verdeutlicht werden, dass sich weitere geeignete Nickelverbindungen für die Aktivierung der E_4 -Elementmodifikationen (E = P, As) synthetisieren lassen.

3.2.2.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-N}_2)][\text{K}_2]$ (**58b**)

Bei der Reduktion von $[\{(\text{MeNacNac})\text{NiBr}\}_2]$ (**80**) lässt sich **51** als rote Kristalle unter Argonatmosphäre in guten Ausbeuten herstellen. Führt man die Reduktion von **80** mit einem

Überschuss an Reduktionsmittel und unter Stickstoffatmosphäre durch, so lässt sich der violette Distickstoffkomplex $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-N}_2)][\text{K}_2]$ (**58b**) synthetisieren (Gleichung 13).



Verbindung **58b** ist in Hexan, THF und Toluol gut löslich. In Lösungsmitteln wie Acetonitril wird Stickstoff freigesetzt und **58b** zersetzt sich. Im ^1H -NMR-Spektrum von **58b** findet man bei einer chemischen Verschiebung von 1.15, 1.33 und 3.67 ppm die Signale für die *iso*-Propylgruppen des Liganden. Die Protonen der Methylgruppen zeigen bei einer chemischen Verschiebung von 1.5 ppm ein Singulett. Das Signal bei 4.7 ppm lässt sich dem CH-Proton zuordnen. Die Phenylprotonen werden bei 6.8 ppm detektiert. Im Ramanspektrum kann bei einer Wellenzahl von 1572 cm^{-1} die N–N-Streckschwingung beobachtet werden. Die N–N-Streckschwingung von freiem und nichtkoordiniertem Distickstoff findet man bei einer Wellenzahl von 2331 cm^{-1} . Die N–N-Streckschwingung im Ramanspektrum deutet daraufhin, dass der N_2 -Ligand als N_2^{2-} vorliegt.^[62]

Kristalle von **58b** werden aus einer konzentrierten Hexanlösung bei 8°C erhalten. **58b** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbcn* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **58b** im Festkörper ist in Abbildung 36 gezeigt.

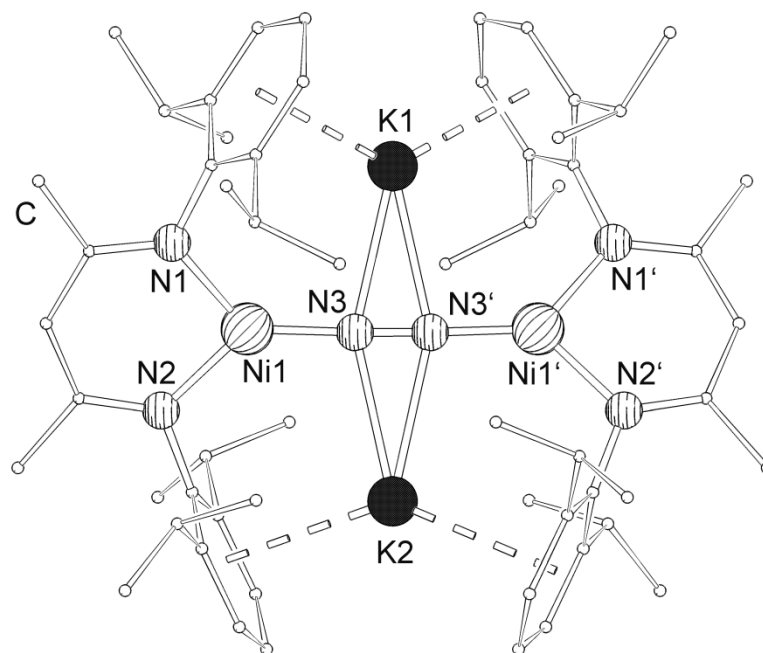


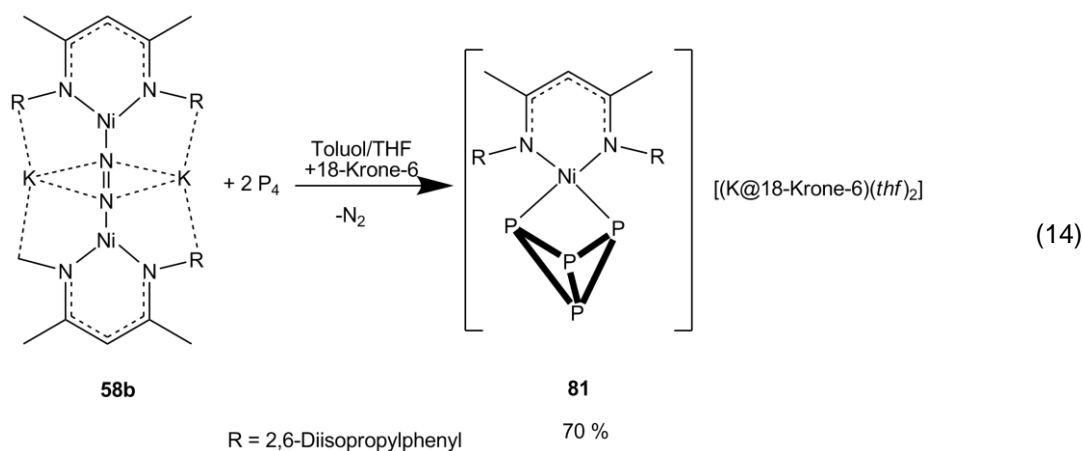
Abbildung 36: Molekülstruktur von **58b** im Festkörper. Die Wasserstoffatome und *iso*-Propylgruppen sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1–N1 1.928(2), Ni1–N2 1.918(2), Ni1–N3 1.725(3), K1–N3 2.710(2), K2–N3 2.754(2), N3–N3' 1.195(4), K1–Toluol_{cent} 2.7903(4), K2–Toluol_{cent} 2.9060(4), N1–Ni1–N2 95.6(1), N1–Ni1–N3 131.8(1), N3–K1–N3' 25.47(8), N3–K2–N3' 25.06(7), N1–Ni1–N3–K1 -21.9(2), N2–Ni1–N3–K2 -18.9(2), N3'–K1–N3–K2 0.0(2).

Das zentrale Strukturmotiv von **58b** ist eine N₂-Einheit, die „end-on“ zwischen zwei [(^{Me}NacNac)Ni]-Fragmente koordiniert ist. Zusätzlich koordinieren zwei Kaliumatome an den N₂-Liganden und wechselwirken mit dem aromatischen System der Phenylringe. Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, sind schon einige analoge Verbindungen zu **58b** literaturbekannt, zum Beispiel [(^tBuNacNac)M]₂(μ,η^{1:1}-N₂)[K₂] (M = Fe (**56**), Co (**57**), Ni(**58a**)). In diesen Verbindungen liegt die N–N-Bindungslänge im Bereich von 1.185(8) bis 1.251(7) Å.^[62] Die Stickstoffbindungslänge von **58b** liegt mit 1.195(4) Å in einem vergleichbaren Bereich. Die Bindungslänge Ni1–N3 ist im Vergleich zu den Nickel–Stickstoff-Bindungen des NacNac-Liganden um 0.2 Å kürzer. Die N–N-Streckschwingung im Ramanspektrum wird mit 1572 cm⁻¹ beobachtet und ist mit denen von **56** (1589 cm⁻¹), **57** (1599 cm⁻¹) und **58b** (1696 cm⁻¹) vergleichbar. Die N–N-Streckschwingung für nicht koordinierten Distickstoff wird bei einer Wellenzahl von 2331 cm⁻¹ detektiert. Das N₂-Molekül liegt in Verbindung **58b**, wie auch in den Verbindungen **56**, **57** und **58b**, als N₂²⁻ vor.^[62]

3.2.2.2 Darstellung und Charakterisierung von [(^{Me}NacNac)Ni](η²-P₄)[(K@18-Krone-6)(thf)₂] (**81**)

In der zuvor beschriebenen Verbindung liegt Distickstoff in aktivierter Form vor und es stellte sich die Frage, ob sich mit dieser Verbindung auch die E₄-Elementmodifikationen (E = P, As) aktivieren lassen. Bei der Reaktion von **58b** mit weißem Phosphor bei Raumtemperatur in Toluol entsteht Stickstoff, der aus dem Reaktionsgemisch entweicht, wobei eine gelbbraune Lösung

entsteht. Gibt man zu der Reaktionslösung [18-Krone-6] und kristallisiert **81** aus einer konzentrierten THF-Lösung, so werden bei -28°C Kristalle von $[\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})(\eta^2\text{-P}_4)\}][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_2]$ (**81**) erhalten (Gleichung 14).



Verbindung **81** ist in THF und Acetonitril gut löslich und in Hexan unlöslich. Im ^1H -NMR-Spektrum von **81** findet man bei einer chemischen Verschiebung von 1.12, 1.55 und 3.62 ppm die Signale für die *iso*-Propylgruppen des Liganden. Die Protonen der Methylgruppen zeigen ein Singulett bei 1.39 ppm. Das Signal bei 4.44 ppm kann dem CH-Proton zugeordnet werden. Die Phenylprotonen werden bei einer chemischen Verschiebung von 6.69 und 6.94 ppm gefunden. Die CH_2 -Protonen des Kronenethers werden bei 3.56 ppm detektiert und die Signale der koordinierenden THF-Moleküle findet man als Quartett bei einer chemischen Verschiebung von 1.78 beziehungsweise 3.62 ppm. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum findet man bei -376.3 und -210.6 ppm je ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von 133 Hz. Für den end-on Butterflykomplex $[\{\text{Cp}^{\text{""}}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (**7**) detektiert man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Triplets bei einer chemischen Verschiebung von -81.4 und -324.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von 183 Hz.^[22]

Kristalle von **81** werden aus einer konzentrierten THF-Lösung erhalten. **81** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **81** im Festkörper ist in Abbildung 37 dargestellt.

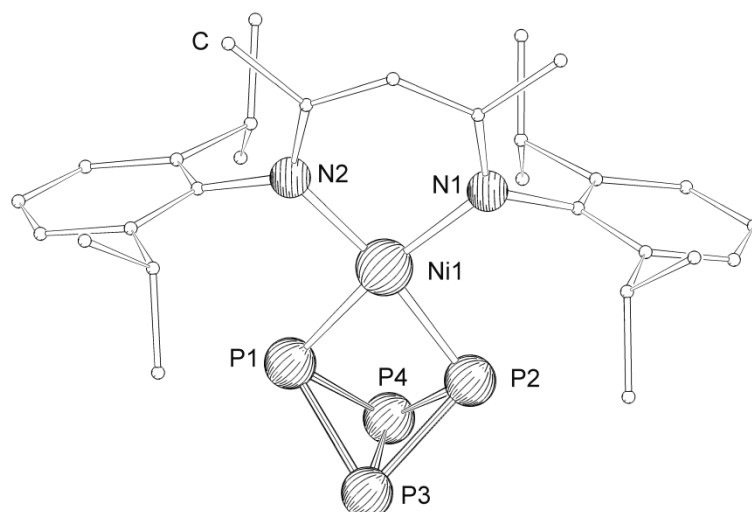


Abbildung 37: Molekülstruktur des Anions von **81** im Festkörper. Die Wasserstoffatome, zwei THF-Moleküle und $[(K@18\text{-Krone-6})^+]$ sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1–P1 2.1959(8), Ni–P2 2.1883(8), Ni1–N1 1.982(2), Ni1–N2 1.975(2), P1–P4 2.226(1), P1–P3 2.220(1), P2–P4 2.210(2), P2–P3 2.220(2), P3–P4 2.151(2), P1–Ni1–N2 96.58(6), P2–Ni1–N1 95.38(6), P1–Ni1–P2 74.51(3), P3–P1–P4 57.86(4), P2–P3–P4 60.75(4), P1–P3–P2 73.43(4), P1–P3–P4 61.21(4), P1–P4–P3 60.93(4), P2–P4–P3 61.18(4), P1–P4–P2 73.49(3), P1–Ni1–P2–P4 30.80(4), P3–P2–P4–P1 65.46(4).

Das zentrale Strukturmotiv von **81** ist ein P_4 -Butterfly-Motiv, das an einem $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]$ -Fragment koordiniert ist. Dieses $\{[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}](\eta^2\text{-P}_4)\}$ -Fragment ist negativ geladen und $[(K@18\text{-Krone-6})^+]$ ist das Gegenion, das nicht in Abbildung 37 gezeigt ist. Das Nickelatom ist in Verbindung **81** quadratisch planar umgeben. Die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen sind mit den bekannten „Butterfly-Verbindungen“, wie in Verbindung **7**, vergleichbar. Derartige Struktur motive sind bislang nicht mit den Cyclopentadienylsubstituierten Nickelverbindungen bekannt. Die Arbeitsgruppe um Driess veröffentlichten das Prisman $[(^{\text{Me}}\text{NacNacNi})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (**62**), welches in aromatischen Lösungsmitteln in ein $\{[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}](\eta^2\text{-P}_4)\}$ (**82**) und $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]$ dissoziieren soll. Für Verbindung **82** wurden theoretische Rechnungen durchgeführt. Diese zeigen, dass die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in **82** für die „side-on“-Koordination eines intakten P_4 -Tetraeders an ein $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]$ -Fragment sprechen.^[70] In Verbindung **81** ist die Koordination eines P_4 -Tetraeders mit einer geöffneten Phosphor–Phosphor-Bindung zu sehen ($P1\cdots P2$ 2.654(1) Å).

Die theoretischen Rechnungen der Arbeitsgruppe Driess zeigen, dass Verbindung $\{[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}](\eta^2\text{-P}_4)\}$ (**82**) in der Gasphase stabil ist, weswegen es möglich sein sollte, diese Verbindung zu synthetisieren. Die zuvor beschriebene Verbindung **81** stellt eine geeignete Vorstufe für die Synthese von **82** dar. Deswegen wurde von **81** ein Cyclovoltammogramm aufgenommen (Abbildung 38).

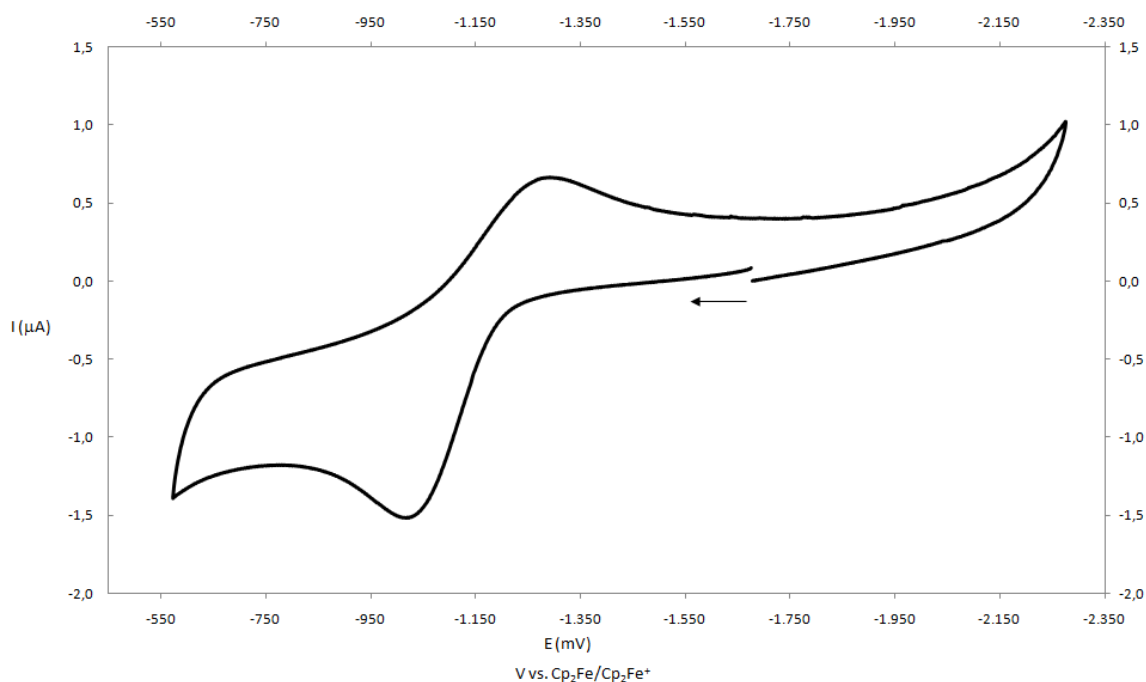
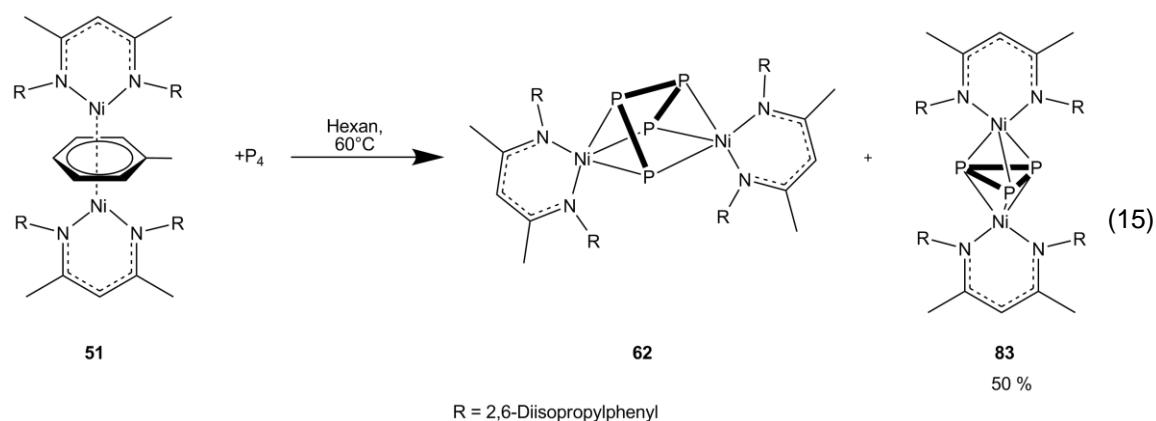


Abbildung 38: Cyclovoltammogramm von **81** in Acetonitril bei $v = 50 \text{ mV/s}$ gegen Ferrocen als internen Standard, umgerechnet auf die Ferrocen/Ferrociniumskala ($v = \text{Vorschubgeschwindigkeit}$).

In Abbildung 38 ist das Cyclovoltammogramm von Verbindung **81** in Acetonitril dargestellt. Das Cyclovoltammogramm zeigt bei einem Halbstufenpotential von -1.15 V eine quasireversible Oxidation von **81**. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde versucht, Verbindung **81** mit Silbertriflat in THF zu oxidieren. Es fand eine Reaktion unter Abscheidung eines Silberniederschlags statt. Leider konnten keine Reaktionsprodukte charakterisiert werden. Wahrscheinlich ist die neutrale Verbindung $[\{(\text{Me})\text{NacNacNi}\}(\eta^2\text{-P}_4)]$ (**82**) in Lösung nicht stabil und lagert sich um.

3.2.2.3 Darstellung und Charakterisierung von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (**83**)

Bei der Reaktion von **51** mit weißem Phosphor bei -78°C in Toluol entsteht durch Aktivierung von weißem Phosphor das Prisman $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (**62**) in Ausbeuten von 88%.^[70] Wird die Reaktion in Hexan und bei 60°C durchgeführt, kann im FD-Massenspektrum der Reaktionslösung der Molekülionenpeak für das Prisman **62**, als auch ein Molekülionenpeak für $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (**83**) gefunden werden. Wechselt man das Lösungsmittel zu Toluol und refluxiert Verbindung **62** für drei Stunden, so wird nur ein Molekülionenpeak für **83** im FD-Massenspektrum beobachtet. Führt man die zuvor beschriebenen Reaktionen bei 0°C durch, so können beide Verbindungen im FD-Massenspektrum detektiert werden. Die Reaktion von **51** mit weißem Phosphor bei 60°C ist in Gleichung 15 dargestellt. Nach einer säulenchromatographischen Aufarbeitung wurde Verbindung $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (**83**) als Reinsubstanz erhalten. Verbindung $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (**62**) hat sich auf dem Säulenmaterial zersetzt und konnte nicht mehr eluiert werden.



Verbindung **83** ist in Hexan, THF und Toluol sehr gut löslich, in Acetonitril ist **83** unlöslich. Mittels der Evans-Methode wurde ein effektives magnetisches Moment aus einer C_6D_6 -Lösung bestimmt. Das μ_{eff} wurde mit $1.93 \mu_{\text{B}}$ berechnet, was ungefähr einem ungepaarten Elektron entspricht. Im FD-Massenspektrum von **83** findet man bei einem $m/z = 1043.4$ den Molekülionenpeak und bei einem $m/z = 418.6$ den Peak des NacNac-Liganden als Fragment.

Kristalle von **83** werden aus einer konzentrierten Hexanlösung bei 8°C erhalten. Verbindung **83** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **83** im Festkörper ist in Abbildung 39 gezeigt.

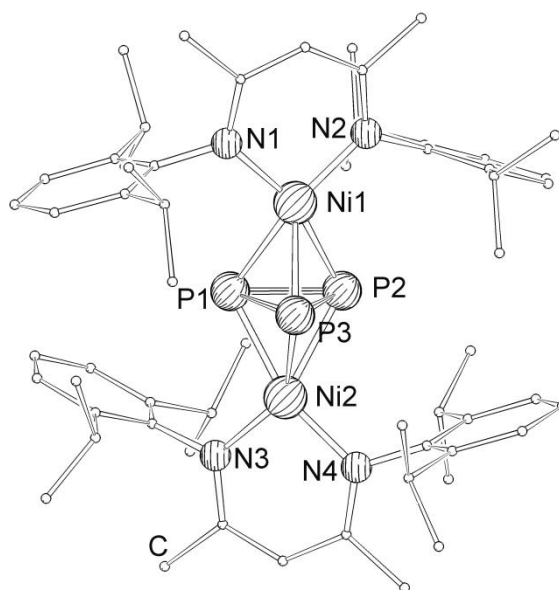


Abbildung 39: Molekülstruktur von **83** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1–P1 2.3535(8), Ni1–P2 2.2804(8), Ni1–P3 2.2609(6), Ni1–N1 1.917(2), Ni1–N2 1.917(2), Ni2–P1 2.2958(8), Ni2–P2 2.3362(8), Ni2–P3 2.2556(6), Ni2–N3 1.9130(17), Ni2–N4 1.9155(16), P1–P2 2.1521(1), P1–P3 2.187(1), P2–P3 2.1794(9), P2–P1–P3 60.29(3), P1–P2–P3 60.66(3), P1–P3–P2 59.05(3).

Das zentrale Strukturmotiv von **83** ist ein *cyclo*-P₃-Ring, der zwei [(^{Me}NacNac)Ni]-Fragmente verbrückt. Die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 2.152(1) bis 2.187(1) Å, was unterhalb der Phosphor–Phosphor-Bindungslängen liegt, welche im weißem Phosphor bestimmt wurden. Die Bindungslängen sind mit den Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in dem 33-Valenzelektronenkomplex in [{(triphos)Ni}₂(μ,η^{3:3}-P₃)] [BPh₄]₂ (**18**) von Sacconi *et. al.* vergleichbar (2.151(8) bis 2.171(7) Å).^[31] Die Winkel zwischen den Phosphoratomen liegen nahe 60° und die Bindungslängen sind in einem vergleichbaren Bereich, sodass man den *cyclo*-P₃-Ring als gleichseitiges Dreieck betrachten kann. Ein zu **83** analoges Strukturmotiv wurde im eigenen Arbeitskreis gefunden, indem [Cp^{'''}Ni(η³-P₃)] (**21d**) mit Kupfer(I)chlorid überschichtet wurde. Bei dieser Reaktion entsteht ein Tripeldeckerkomplex mit einem P₃-Mitteldeck in [(Cp^{'''}Ni)₂(μ,η^{3:3}-P₃)] (**77**).^[45] In Verbindung **77** liegen zwei Phosphor–Phosphor-Bindungen mit einer Länge von 2.182(2) Å in einem vergleichbaren Bereich. Ein Abstand zwischen zwei Phosphoratomen ist mit 2.392(2) Å deutlich länger und somit liegt in **77** ein gleichschenkliges Dreieck vor. Weiterhin konnte im eigenen Arbeitskreis bei der Thermolyse von [(Cp^{'''}(CO)₂Fe)₂(μ,η^{1:1}-P₄)] (**7**) mit [BuCP] die Verbindung [(Cp^{'''}Fe)₂(μ,η^{3:3}-P₃)] erhalten und charakterisiert werden.^[107] In dieser Verbindung liegt ein Triphosphaallyl-Ligand vor, dessen Phosphor–Phosphor-Bindungslängen mit 2.148(1) Å zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung liegt. Die Verbindung besitzt ein ungepaartes Elektron, das über beide Eisenatome delokalisiert ist.^[107] Verbindung **77** ist analog zu **18** ein 33-Valenzelektronenkomplex mit einem ungepaarten Elektron. Die magnetischen Messungen für **83** zeigen ein effektives

magnetisches Moment von $1.93 \mu_B$, was ebenfalls für das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons spricht. Dieses ungepaarte Elektron wird vermutlich über beide Nickelatome in Analogie zu **77** delokalisiert sein.

Der Arbeitsgruppe Sacconi gelang es neben der Synthese des 33-Valenzelektronenkomplexes **18** einen 34-Valenzelektronenkomplex $[(\text{triphos})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)[\text{BPh}_4]$ zu synthetisieren. Deswegen wurde von Verbindung **83** ein Cyclovoltammogramm in THF aufgenommen, welches in Abbildung 40 dargestellt ist.

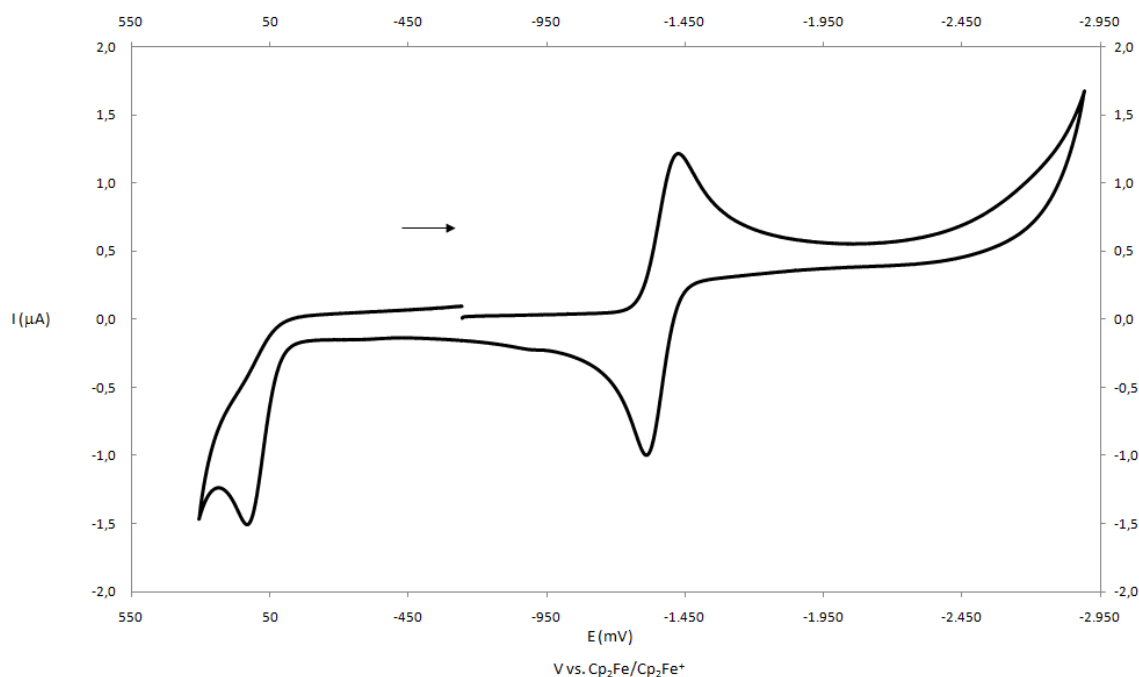
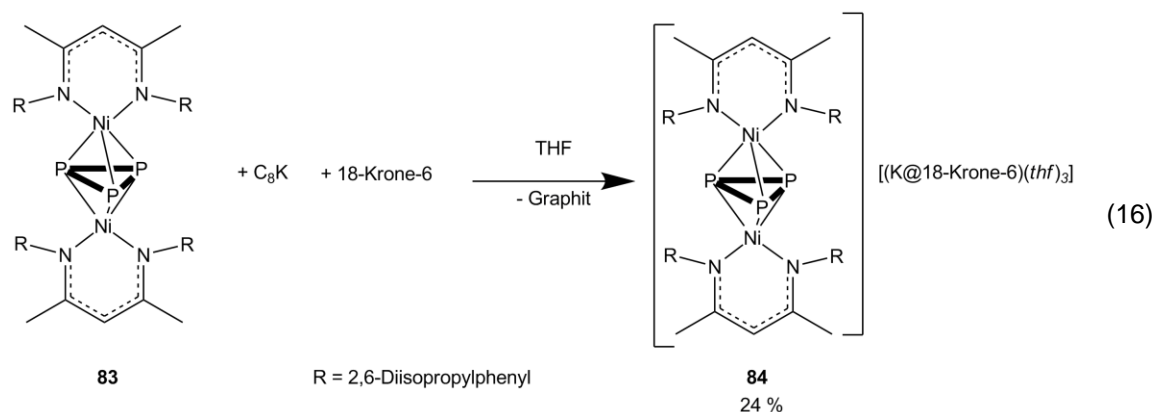


Abbildung 40: Cyclovoltammogramm von **83** in THF bei $v = 100 \text{ mV/s}$ gegen Ferrocen als internen Standard, umgerechnet auf die Ferrocen/Ferrociniumskala ($v = \text{Vorschubgeschwindigkeit}$).

Bei einem Halbstufenpotential von -1.37 V findet man eine reversible Reduktion. Im Bereich der Oxidation findet man bei einem Potential von 0.12 V eine irreversible Oxidation von **83**. Die chemische Reduktion von **83** ist mit C_8K gelungen und wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

3.2.2.4 Charakterisierung von $[(\text{MeNacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (**84**)

Wie zuvor beschrieben, findet man im Cyclovoltammogramm von $[(\text{MeNacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)$ (**83**) bei einem Potential von -1.37 V eine reversible Reduktion. Bei der Reaktion von **83** mit C_8K in THF kann durch Zugabe von [18-Krone-6] die reduzierte Spezies $[(\text{MeNacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (**84**) isoliert und charakterisiert werden (Gleichung 16).



Verbindung **84** ist in THF und in Acetonitril sehr gut löslich. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **84** detektiert man bei einer chemischen Verschiebung von -268 ppm ein Singulett für den *cyclo*- P_3 -Liganden. Im ESI-Massenspektrum findet man im Anionenbereich bei einem $m/z = 1045.6$ den Molekülionenpeak des Anions. Im Kationenbereich bei einem $m/z = 303$ den Molekülionenpeak für $[\text{K@18-Krone-6}]$.

Kristalle von **84** werden aus einer konzentrierten THF-Lösung, die unter Hexan geschichtet wurde, bei -28°C erhalten. Verbindung **84** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der *cyclo*- P_3 -Ring ist über zwei Positionen fehlgeordnet (Abbildung 42) und mit einer Besetzung von 85 beziehungsweise 15 % besetzt. Es wird nur die Hauptkomponente in Abbildung 41 dargestellt.

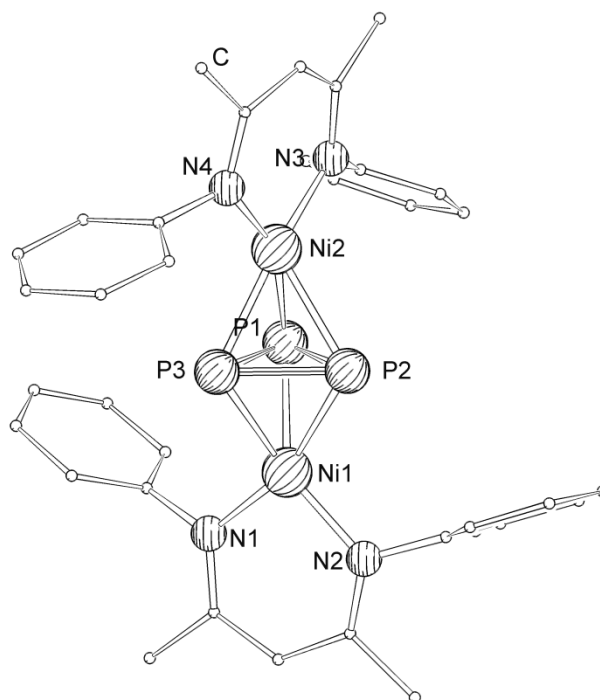


Abbildung 41: Molekülstruktur des Anions von **84** im Festkörper. Die Wasserstoffatome, THF-Moleküle, $[(K@18\text{-Krone-6})]^+$ und *iso*-Propyl-Gruppen sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1–P1 2.267(2), Ni1–P2 2.259(2), Ni1–P3 2.308(2), Ni1–N1 1.949(3), Ni1–N2 1.934(3), Ni2–P1 2.254(2), Ni2–P2 2.348(2), Ni2–P3 2.274(2), Ni2–N3 1.946(2), Ni2–N4 1.934(3), P1–P2 2.167(3), P1–P3 2.197(3), P2–P3 2.165(2), P2–P1–P3 59.49(8), P1–P2–P3 60.94(9), P1–P3–P2 59.57(9).

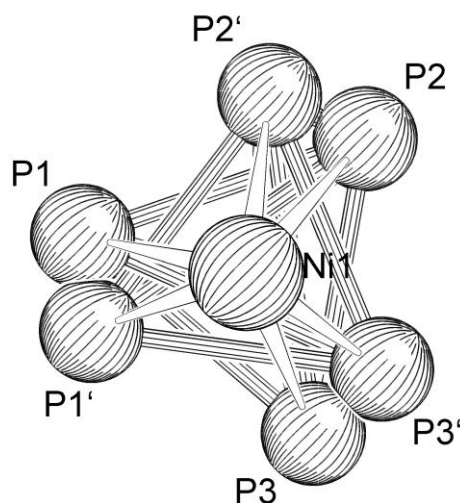


Abbildung 42: Fehlordnung des *cyclo*-P₃-Ringes in Verbindung **84**. Die β -Diketiminatoliganden sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet.

Das zentrale Strukturmotiv von **84** ist analog wie in Verbindung **83** ein *cyclo*-P₃-Ring, der von zwei [$^{Me}\text{NacNac}$]Ni]-Fragmenten verbrückt wird. Die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in **84** liegen in einem Bereich von 2.165(2) bis 2.197(3) Å. Sie sind im Vergleich zur neutralen Verbindung **83**

um ca. 0.02 Å verlängert. Die Winkel zwischen den Phosphoratomen liegen nahe 60° und sind mit denen in Verbindung **83** vergleichbar.

Vergleicht man die Aufsicht beider Molekülstrukturen (Abbildung 43), so erkennt man einen Unterschied in der Orientierung der β -Diketiminatoliganden. Legt man durch je ein Metallatom und das Rückgrat des β -Diketiminatoliganden eine Ebene, so sind diese beide Ebenen in Verbindung **83** um 40.2° verdreht. In der anionischen Verbindung **84** ist die Verdrehung dieser Ebenen mit 80.1° größer wie in **83**.

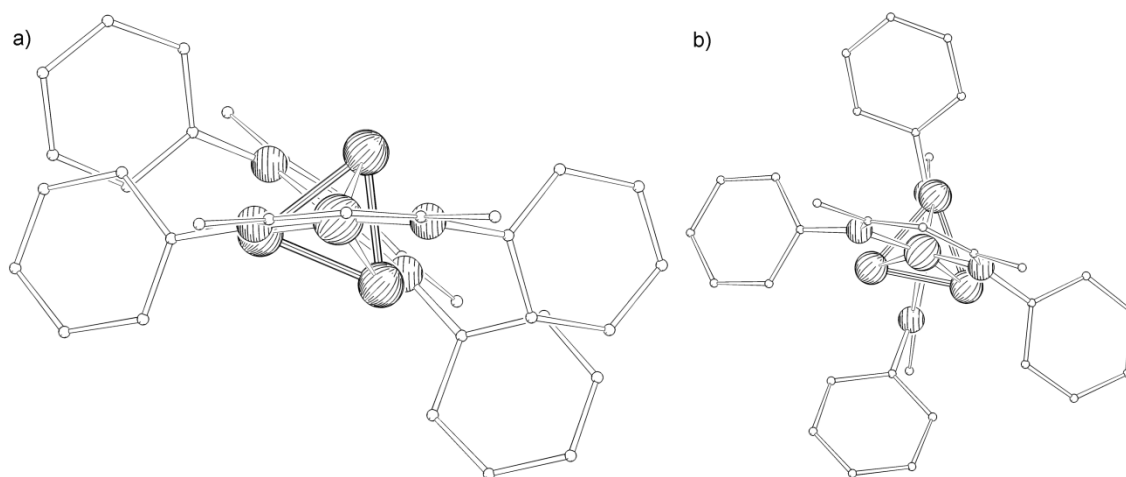


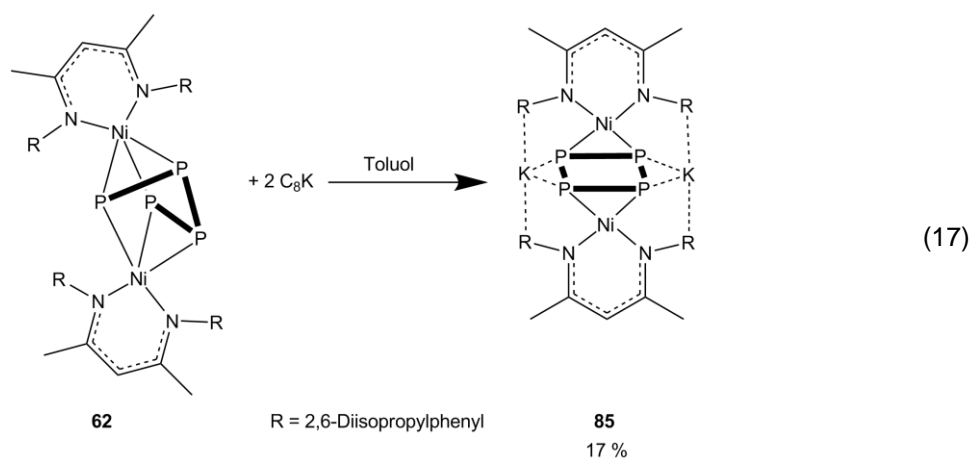
Abbildung 43: a) Blickrichtung entlang der Nickelatome der neutralen Molekülstruktur von **83**; b) Blickrichtung entlang der Nickelatome der anionischen Molekülstruktur von **84**.

Sacconi *et. al.* konnte neben dem 33 Valenzelektronenkomplex in **18** einen 34 Valenzelektronenkomplex $[(\text{triphos})\text{Ni}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)][\text{BPh}_4]$ darstellen und charakterisieren.^[108] Bei diesen beiden Verbindungen wird ebenfalls eine Verdrehung der Triphosliganden gegeneinander beobachtet. Verbindung **84** ist ein diamagnetischer 34-Valenzelektronenkomplex.

3.2.2.5 Darstellung und Charakterisierung von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)][\text{K}_2]$ (**85**)

Dass sich Verbindungen mit dem β -Diketiminatoliganden für die Aktivierung von kleinen Molekülen eignen wurde schon in der Einleitung beschrieben. Beispielsweise zeigte die Arbeitsgruppe Holland, dass in Verbindung **53** Stickstoff in komplexierter Form vorliegt und durch schrittweise Reduktion dieser weiter aktiviert werden kann. Die reduzierte Form liegt in Verbindung **56** vor.^[65] Weißer Phosphor konnte durch die Reaktion mit **51** aktiviert werden und Verbindung **62** wurde charakterisiert. Es stellte sich nun die Frage, ob eine analoge schrittweise Reduktion von Verbindung **62** möglich ist.

Bei der Reaktion von **62** mit zwei Äquivalenten C_8K findet ein Farbumschlag von grün nach rot statt. Aus einer konzentrierten Toluollösung werden Kristalle von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)][\text{K}_2]$ (**85**) erhalten (Gleichung 17).



Aufgrund des β -Diketiminatoliganden ist Verbindung **85** in Toluol und Hexan gut löslich. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **85** findet man ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 80 ppm. Für freies cyclo-P_4^{2-} in $[(\text{K@18-Krone-6})_2\text{P}_4 \cdot 8.5\text{NH}_3]$ wird ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 322.8 ppm beobachtet.^[103]

Aus einer gesättigten Toluollösung werden bei -28°C Kristalle von Verbindung **85** erhalten. **85** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von Verbindung **85** im Festkörper ist in Abbildung 44 gezeigt.

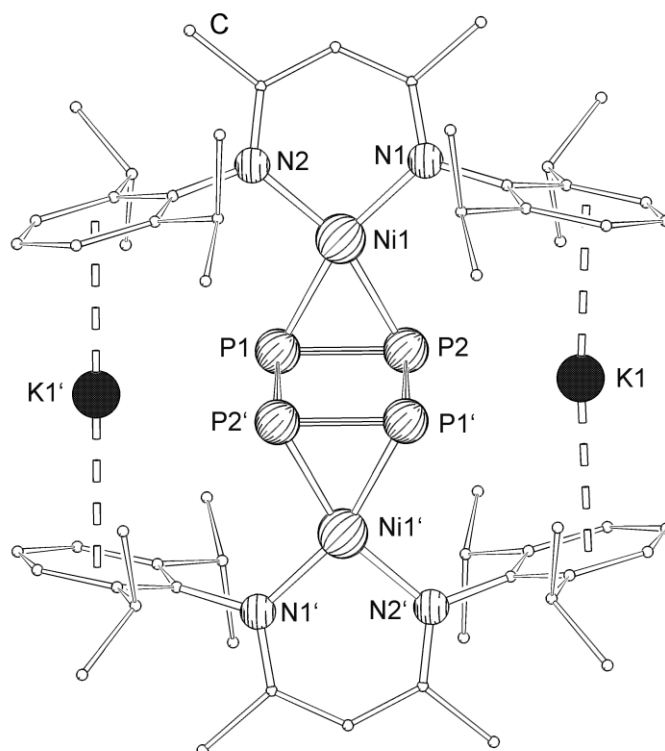


Abbildung 44: Molekülstruktur von **85** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ni1–P2 2.248(1), Ni1–N1 1.938(3), Ni1–N2 1.936(3), Ni1–P1 2.246(1), K1–Tol1_{cent} 2.9584(9), K1–Tol2_{cent} 2.9329(9), K1–P1 3.130(2), K1–P2 3.114(1), P1–P2 2.259(2), P1–P2' 2.135(2), N1–Ni1–N2 96.26(11), P1'–K1–P2 42.41(3), P2–P1–P2' 90.21(5), P1–P2–P1' 89.79(5), P1–K1'–P2'–P1' 6.0(2), P2'–P1–P2–P1' 0.00(5).

In Verbindung **85** kann ein *cyclo*-P₄-Ring, an den zwei [(^{Me}NacNac)Ni]-Fragmente mit einer Haptizität von zwei gebunden sind, als zentrales Strukturmotiv angesehen werden. Es liegen zwei Arten von Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in dem *cyclo*-P₄-Ring vor, eine kurze Bindung mit einer Bindungslänge von 2.135(2) Å und eine längere Bindung mit einer Bindungslänge von 2.259(2) Å. Von Korber *et. al.* wurde das *cyclo*-P₄²⁻ in der Verbindung [(K@18-Krone-6)₂P₄·8.5NH₃] synthetisiert. In dieser Verbindung liegen die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in einem Bereich von 2.160(2) bis 2.172(2) Å und somit zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung.^[103]

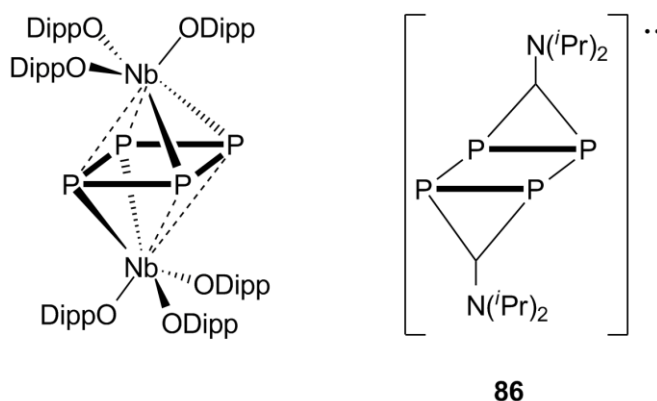
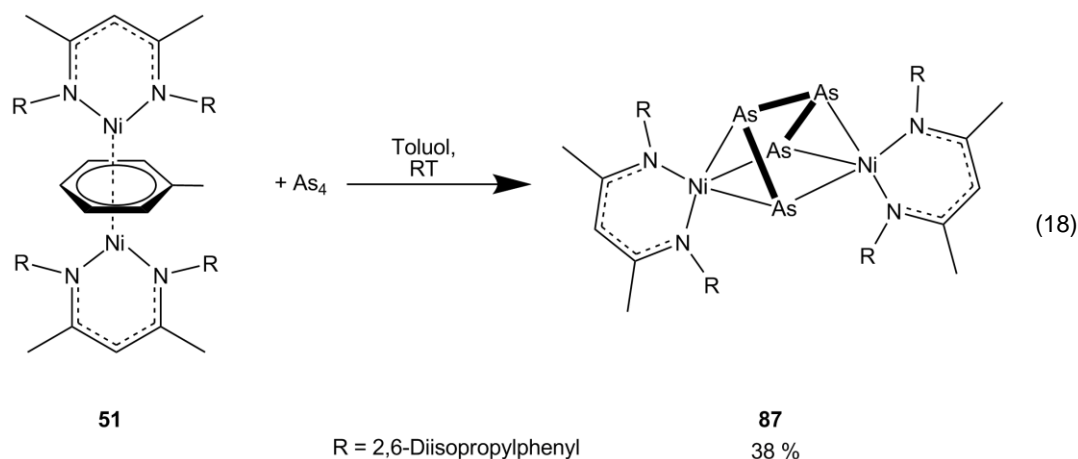


Abbildung 45: Festkörperstrukturen von $[\{(\text{DippO})_3\text{Nb}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]^{[106]}$ und $[\{(\text{iPr})_2\text{NCP}_2\}_2] \text{ (86)}^{[109]}$.

Die Arbeitsgruppe um Cummins veröffentlichten $[\{(\text{DippO})_3\text{Nb}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ (Abbildung 47) mit Phosphor–Phosphor-Bindungslängen im Bereich von 2.230(2) bis 2.259(2) Å.^[106] Ein zu **85** ähnliches Strukturmotiv wurde von Driess *et. al.* in $[\{(\text{Me})\text{NacNacNi}\}_2\text{S}_4]$ gefunden.^[68] In dieser Verbindung liegen ebenfalls zwei kurze und zwei längere Schwefel–Schwefel-Bindungen vor. Die Autoren beschreiben die Bindungssituation in diesem Motiv als vier Zentren zwei Elektronenbindungen, in Analogie zu der Verbindung $[\{(\text{iPr})_2\text{NCP}_2\}_2] \text{ (86)}$ die von Guy Bertrand *et. al.* veröffentlicht wurde (Abbildung 47). In dem Diphosphirenyl Radikal **86** wurden Phosphor–Phosphor-Bindungslängen mit 2.205(3) und 2.634(3) Å bestimmt.^[109] Die kurze Phosphor–Phosphor-Bindungslänge liegt im Bereich einer Phosphor–Phosphor-Einfachbindung und wird als Einelektronenbindung beschrieben. Die Bindung mit dem Abstand von 2.634(3) Å ist eine der längsten Phosphor–Phosphor-Bindungen. Diese wird am besten mit einer $\pi^*\text{-}\pi^*$ -Wechselwirkung beschrieben. Der *cyclo-P*₄-Ring in Verbindung **86** wird als erstes Derivat des Tetraphosphabenzols bezeichnet. Die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in Verbindung **85** sind mit denen im Diphosphirenyl Radikal **86** vergleichbar.

3.2.2.6 Darstellung und Charakterisierung von $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**87**)

Wie schon in Gleichung 15 gezeigt wurde, kann bei der Reaktion von **51** mit weißem Phosphor Verbindung **62** charakterisiert werden.^[70] Führt man die Reaktion mit einer gesättigten Arsenlösung bei Raumtemperatur durch, so lässt sich die isotruktuelle Arsenverbindung $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**87**) isolieren (Gleichung 18).



Das Prisma **87** ist in Hexan, Diethylether und Toluol sehr gut löslich und löst sich olivgrün in diesen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **87** findet man bei einer chemischen Verschiebung von 1.15, 1.29 und 3.43 ppm die Signale für die *iso*-Propylgruppen. Die Signale für die Methylgruppen und das aromatische Proton am Rückgrat des Liganden können den Signalen bei einer chemischen Verschiebung von 0.94 bzw. 3.97 ppm zugeordnet werden. Die Protonen des Phenylringes werden bei einer chemischen Verschiebung von 6.13 bzw. 7.47 ppm detektiert. Im FD-Massenspektrum von **87** findet man neben dem Molekülionenpeak von **87** den Peak für den NacNac-Liganden.

Kristalle von $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**87**) werden aus einer konzentrierten Diethyletherlösung bei 8°C erhalten. **87** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **87** im Festkörper ist in Abbildung 46 gezeigt.

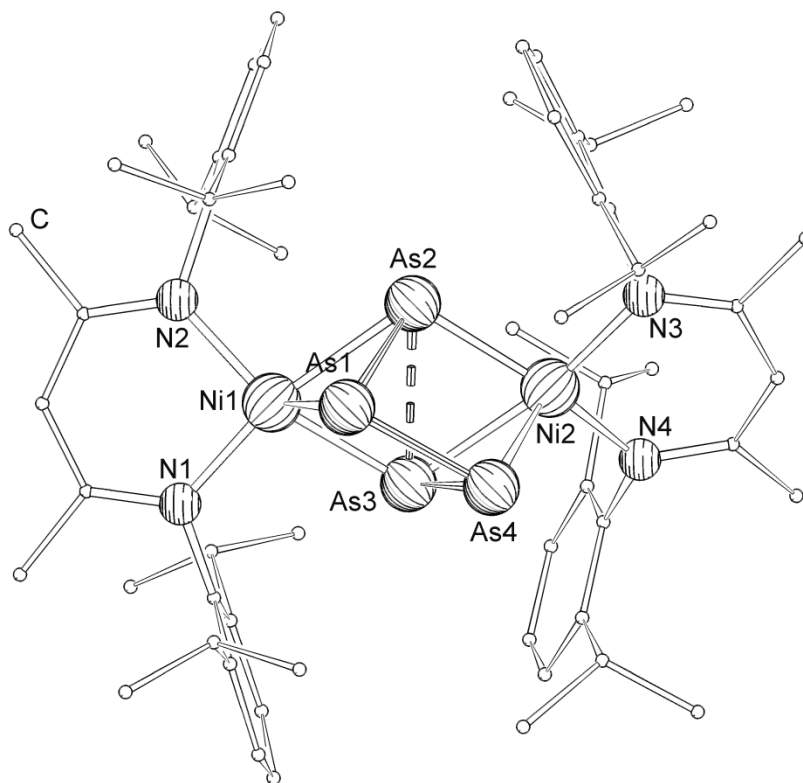


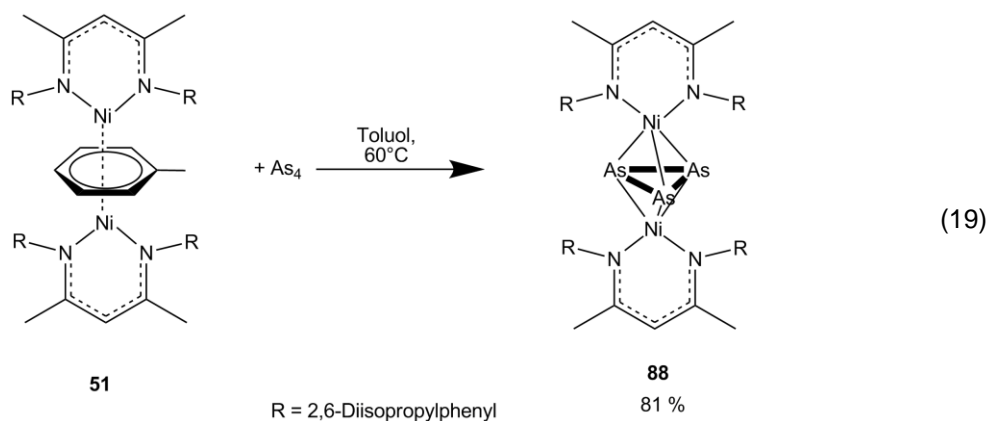
Abbildung 46: Molekülstruktur von **87** im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.4124(6), As1–As4 2.3927(6), As1–Ni1 2.3108(8), As2···As3 2.7199(5), As2–Ni1 2.4617(7), As2–Ni2 2.3306(7), As3–As4 2.4139(6), As3–Ni1 2.3256(7), As3–Ni2 2.4562(6), As4–Ni2 2.3170(7), Ni1–N1 1.948(3), Ni1–N2 1.969(3), Ni2–N3 1.959(3), Ni2–N4 1.977(3), As2–As1–As4 78.51(2), As1–As2–As3 70.99(2), As2–As3–As4 72.35(1), As1–As4–As3 76.94(2), N1–Ni1–N2 95.08(12), N3–Ni2–N4 95.13(11), As4–As1–As2–As3 52.24(2), Ni2–As2–Ni1–As3 -2.67(2), Ni1–As3–As4–As1 1.13(2), Ni2–As3–Ni1–As2 2.54(2).

In Verbindung **87** kann ein Prisma als zentrales Strukturmotiv angesehen werden. An zwei Ecken des Prismas sitzt ein [$^{\text{Me}}\text{NacNac}$ Ni]-Fragment und an den anderen vier Ecken je ein Arsenatom. **87** ist isostrukturell zu Verbindung **62** und den Verbindungen [$(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)$] **39a** ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^4$) und **39b** ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}}$). Die Arsen–Arsen-Bindungslängen in **87** liegen in einem Bereich von 2.3927(6) bis 2.4139(6) Å und entsprechen einer Arsen–Arsen-Einfachbindung. Der Abstand zwischen As2 und As3 liegt mit 2.7199(5) Å unterhalb der Summe der van-der-Waals-Radien (3.7 Å). Somit kann eine Wechselwirkung zwischen diesen Atomen diskutiert werden. Die Arsen–Arsen-Bindungslängen sind mit denen in Verbindung **39a**^[34] und **39b**^[45] vergleichbar. Verbindung **87** ist das erste Arsenprisma, das nicht unter thermolytischen Bedingungen dargestellt wurde.

3.2.2.7 Darstellung und Charakterisierung von [$(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$] (**88**)

Zu einer konzentrierten Arsenlösung wird bei 60°C unter Lichtausschluss eine Lösung von **51** zugegeben. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit einem Gemisch aus Hexan/Toluol

(4/1) wird eine grüne Bande eluiert, aus der $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)]$ (**88**) in guten Ausbeuten isoliert werden kann (Gleichung 19).



Verbindung **88** ist in Hexan, Toluol und Diethylether gut löslich. Mittels der Evans-Methode wurde ein effektives magnetisches Moment aus einer C_6D_6 -Lösung bestimmt. Im FD-Massenspektrum von **88** findet man bei einem $m/z = 1175.2$ den Molekülionenpeak und bei einem $m/z = 418.6$ den Peak des NacNac-Liganden.

Kristalle von Verbindung **88** werden aus einer konzentrierten Hexanlösung bei 8°C erhalten. **88** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **88** im Festkörper ist in Abbildung 47 gezeigt.

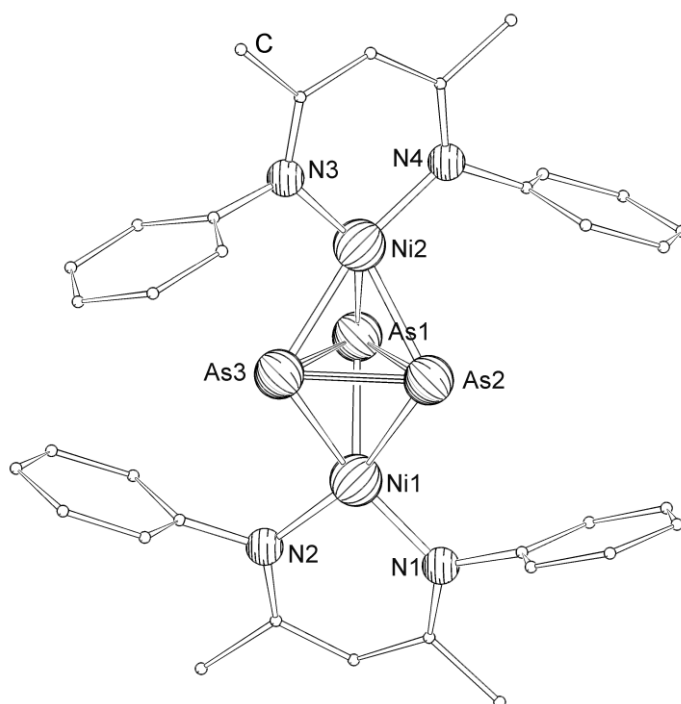


Abbildung 47: Molekülstruktur von **88** im Festkörper. Die Wasserstoffatome und *iso*-Propylgruppen sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.399(7), As1–As3 2.396(6), As2–As3 2.378(6), As1–Ni1 2.372(5), As1–Ni2 2.380(6), As2–Ni1 2.390(5), As2–Ni2 2.415(4), As3–Ni1 2.466(4), As3–Ni2 2.417(4), Ni1–N1 1.920(2), Ni1–N2 1.924(2), Ni2–N4 1.925(2), Ni2–N3 1.920(2), As2–As1–As3 59.5(2), As1–As2–As3 60.2(2), N1–Ni1–N2 96.59(7), N3–Ni2–N4 96.63(7).

Das zentrale Strukturmotiv von **88** ist ein *cyclo*-As₃-Ring, der von zwei [(^{Me}NacNac)Ni]-Fragmenten verbrückt wird. Die Arsen–Arsen-Bindungslängen (2.278(6) – 2.399(7) Å) liegen im Bereich einer Arsen–Arsen-Einfachbindung, wie sie im gelben Arsen bestimmt wurde.^[71–72] Die Bindungswinkel in dem *cyclo*-As₃-Ring sind nahe 60°, so dass man von einem gleichseitigen Dreieck, analog zu dem in Verbindung **83**, sprechen kann. In [{(^{Me}NacNac)Co}₂(μ,η^{3:3}-As₃)] (**78**) liegen die Arsen–Arsen-Bindungslängen in der *cylo*-As₃-Einheit in einem Bereich von 2.446(3) bis 2.472(3) Å. Die Winkel zwischen diesen Arsenatomen liegen im Bereich von 59.9(1) bis 60.2(1)°, was mit dem gleichseitigen Dreieck in **88** vergleichbar ist. Eine isostrukturelle Cyclopentadienylverbindung ist bislang nicht literaturbekannt. Verbindung **88** ist isostrukturell zu Verbindung **83** und von Sacconi *et. al.* wurden analoge Verbindungen [{(triphos)Ni}₂(μ,η^{3:3}-As₃)] [BX₄]₂ (X = F, Ph) mit vergleichbaren Arsen–Arsen-Bindungslängen publiziert.^[31] Verbindung **88** ist analog zu **83** ein 33 Valenzelektronenkomplex mit einem ungepaarten Elektron. Die magnetischen Messungen für **88** zeigen ein effektives magnetisches Moment von 1.96 μ_B, was ebenfalls für das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons spricht. Dieses ungepaarte Elektron wird über zwei Nickelatome verteilt sein. Legt man durch die Atome Ni1, N1, N2 eine Ebene und macht das ebenfalls für Ni2, N3, N4, so kann ein Winkel zwischen diesen beiden Ebenen von

40.6° bestimmt werden. Diese Verdrehung des β -Diketiminatoliganden ist mit der Verdrehung in Verbindung **83** vergleichbar.

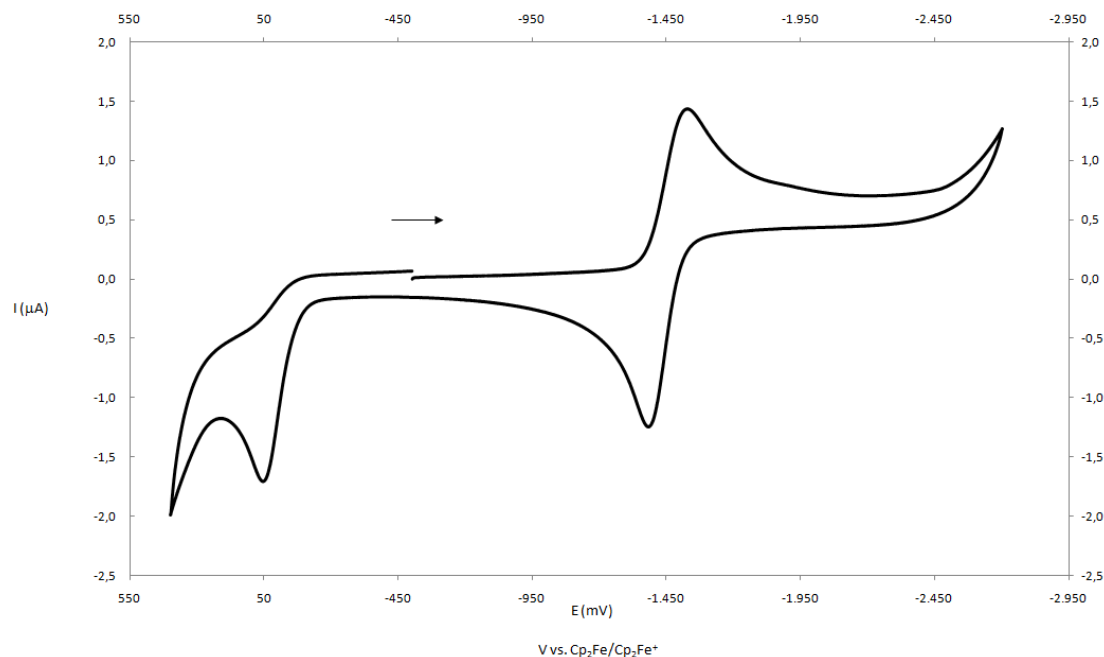
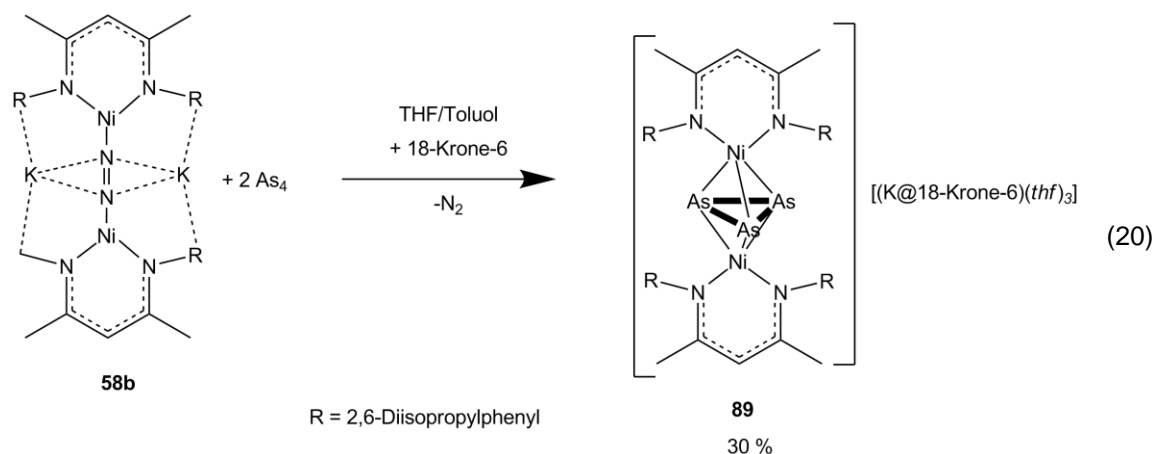


Abbildung 48: Cyclovoltammogramm von **88** in THF bei $v = 100$ mV/s gegen Ferrocen als internen Standard, umgerechnet auf die Ferrocen/Ferrociniumskala (v = Vorschubgeschwindigkeit).

In Abbildung 48 ist das Cyclovoltammogramm von Verbindung **88** einer THF-Lösung abgebildet. Bei einem Halbstufenpotential von -1.44 V kann eine reversible Reduktion beobachtet werden. Im Bereich der Oxidation findet man bei einem Potential von ungefähr 40 mV eine irreversible Oxidation von **88**. Die Synthese von **88** hinzu dem entsprechenden Anion wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

3.2.2.8 Charakterisierung von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (**89**)

Bei der Reaktion von **58b** mit einer gesättigten Lösung von gelbem Arsen und anschließender Zugabe von [18-Krone-6] wird die braune Verbindung $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (**89**) erhalten (Gleichung 20).



In polaren Lösungsmitteln wie THF und Acetonitril ist Verbindung **89** sehr gut löslich, in unpolaren Lösungsmitteln ist **89** unlöslich. Im ^1H -NMR-Spektrum von **89** findet man bei einer chemischen Verschiebung von 0.95, 1.25 und 3.47 ppm die Signale für die *iso*-Propylgruppen. Für die Methylgruppen und das Proton des Rückgrates findet man die Signale bei einer chemischen Verschiebung von 1.55 und 4.32 ppm. Bei einer chemischen Verschiebung von 6.9 ppm detektiert man die aromatischen Protonen und für den Kronenether werden die Protonen bei 3.63 ppm beobachtet.

Kristalle von $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (**89**) werden durch Unterschichten einer konzentrierten THF-Lösung von **89** unter Hexan erhalten. **89** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 49 ist die Molekülstruktur von **89** im Festkörper abgebildet.

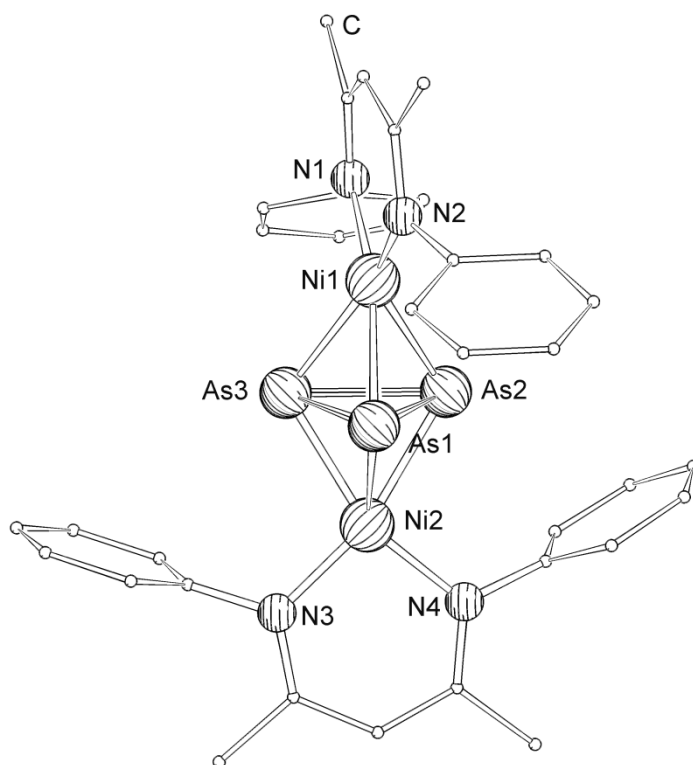


Abbildung 49: Molekülstruktur von **89** im Festkörper. Die Wasserstoffatome, THF-Moleküle, [(K@18-Krone-6)⁺] und *iso*-Propyl-Gruppen sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As3 2.435(2), As1–As2 2.431(2), As2–As3 2.457(2), As1–Ni1 2.396(2), As1–Ni2 2.501(2), As2–Ni2 2.372(2), As2–Ni1 2.381(2), As3–Ni1 2.434(2), As3–Ni2 2.379(2), Ni1–N1 1.958(2), Ni1–N2 1.932(2), Ni2–N4 1.937(2), Ni2–N3 1.950(2), As2–As1–As3 60.67(7), As1–As2–As3 59.74(6), As1–As3–As2 59.60(6), N1–Ni1–N2 96.45(9), N3–Ni2–N4 96.26(9).

Im Festkörper zeigt Verbindung **89** einen *cyclo*-As₃-Ring, der von zwei [(^{Me}NacNac)Ni]-Fragmenten verbrückt wird. Ein analoges zentrales Strukturmotiv liegt in Verbindung **88** vor. Die Arsen–Arsen-Bindungslängen (2.431(2) – 2.457(2) Å) sind im vergleichbaren Rahmen, jedoch um ca. 0.05 Å länger als in Verbindung **88**. Die Winkel zwischen den Arsenatomen liegen nahe 60°. Verbindung **89** ist ein diamagnetischer 34-Valenzelektronenkomplex.

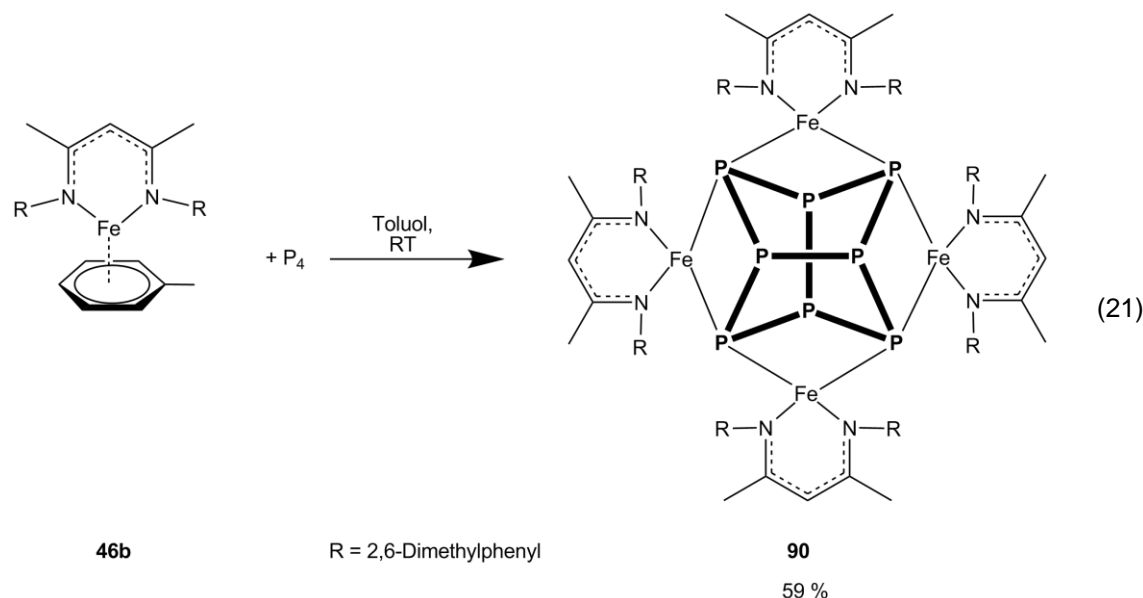
Einen Unterschied in den Verbindungen **88** und **89** erkennt man in der Orientierung der β-Diketiminatoliganden. Legt man durch je ein Metallatom und das Rückgrat des β-Diketiminatoliganden eine Ebene, so sind diese beide Ebenen in Verbindung **88** um 40.6° verdreht. In der anionischen Verbindung **89** ist die Verdrehung dieser Ebenen mit 80.7° größer als in **88**.

3.2.3 Verbindungen des Eisens

3.2.3.1 Darstellung und Charakterisierung von $[\{({}^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-P}_8)]$ (**90**)

In der Einleitung wurden viele Beispiele für E_n -Ligandkomplexe des Eisens ($E = \text{P}, \text{As}$) gezeigt. Dieses Gebiet der E_n -Ligandkomplexe spielt an unserem Arbeitskreis eine große Rolle. Vor allem das Pentaphosphaferrocen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ (**5**) und das Pentaarsaferrocen $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$ (**24a**) sind von großer Bedeutung. Diese beiden Verbindungen finden in der Supramolekularen Chemie ihre Verwendung und es können mit Kupfer(I)halogeniden verschiedene Polymere und auch sphärische Aggregate gebildet werden. Für Eisen sind bei den β -Diketiminatokomplexen bislang noch keine E_n -Ligandkomplexe ($E = \text{P}, \text{As}$) bekannt. In den vorangegangenen Kapiteln konnte gezeigt werden, dass sich Komplexe mit labilen Liganden wie Distickstoff oder Toluol für die Aktivierung von weißem Phosphor beziehungsweise gelbem Arsen eignen.

Holland *et. al.* veröffentlichten im Jahre 2008 einen Eisenkomplex mit einem Benzolliganden in Verbindung $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**46a**).^[55] Bei der Verwendung des $[\{({}^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{H}\}]$ -Liganden, der anstelle von 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten einen 2,6-Dimethylphenylsubstituenten trägt, konnte am eigenen Arbeitskreis der analoge Komplex **46b** dargestellt werden (Gleichung 21). Die Umsetzung von **45b** mit weißem Phosphor findet bereits bei Raumtemperatur, unter der Ausbildung der rotbraunen Verbindung $[\{({}^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-P}_8)]$ (**90**), statt.



Verbindung $[\{({}^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-P}_8)]$ (**90**) ist in Hexan, THF, Toluol und Diethylether gut löslich. Mittels der Evans-Methode wurde ein effektives magnetisches Moment aus einer C_6D_6 -Lösung von **90** bestimmt. Das μ_{eff} wurde mit $7.55 \mu_{\text{B}}$ berechnet. Nach der Spin-Only-Formel würde man sechs ungepaarte Elektronen erwarten. Da es sich hier aber um eine vierkernige Verbindung handelt und die Evans-Methode fehlerbelastet ist, findet man weniger Elektronen. Für

Verbindung **90** würde man acht ungepaarte Elektronen erwarten, da Eisen in der formalen Oxidationsstufe +II vorliegt. Im FD-Massenspektrum von **90** kann der Molekülionenpeak bei einem $m/z = 1692.7$ detektiert werden.

Kristalle von **90** werden aus einer konzentrierten Toluollösung bei 8°C erhalten. **90** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **90** im Festkörper ist in Abbildung 50 dargestellt.

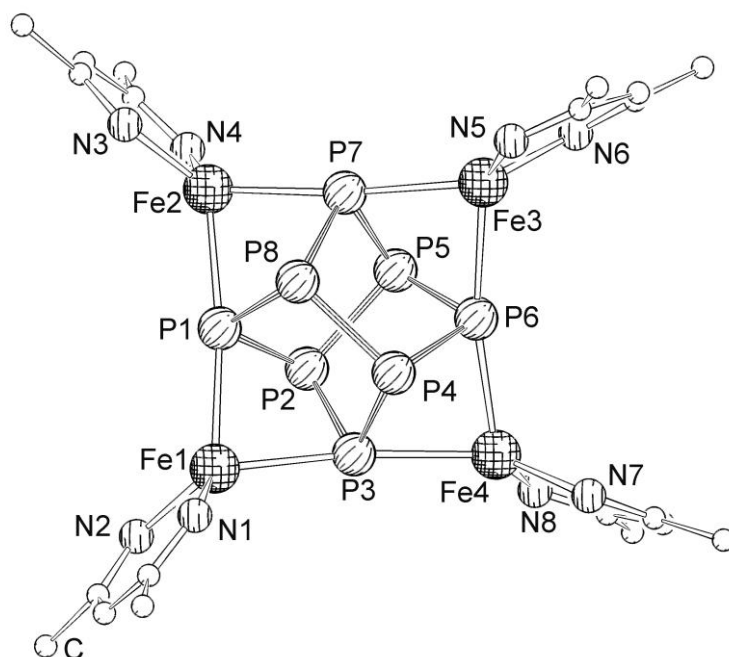


Abbildung 50: Molekülstruktur von **90** im Festkörper. Die Wasserstoffatome und 2,6-Dimethylphenylgruppen sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]: Fe1–P1 2.4785(6), Fe1–P3 2.4825(7), Fe1–N1 1.992(2), Fe1–N2 1.984(2), Fe2–P1 2.4731(6), Fe2–P7 2.4760(6), Fe2–N3 1.984(2), Fe2–N4 1.988(2), Fe3–P6 2.4664(6), Fe3–P7 2.5005(6), Fe3–N5 1.992(2), Fe3–N6 1.999(2), Fe4–P3 2.4880(7), Fe4–P6 2.4558(6), Fe4–N7 2.0036(19), Fe4–N8 1.993(2), P1–P2 2.2133(8), P1–P8 2.2132(8), P2–P3 2.2153(8), P2–P5 2.2792(8), P3–P4 2.2097(8), P4–P6 2.1997(8), P4–P8 2.2815(7), P5–P6 2.2007(8), P5–P7 2.2085(8), P7–P8 2.2166(8), P2–P1–P8 100.02(3), P1–P2–P3 91.27(3), P1–P2–P5 100.61(3), P3–P2–P5 102.23(3), P2–P3–P4 98.94(3), P3–P4–P6 91.07(3), P3–P4–P8 102.73(3), P6–P4–P8 100.44(3), P2–P5–P6 100.43(3), P2–P5–P7 102.90(3), P6–P5–P7 90.51(3), P4–P6–P5 100.48(3), P5–P7–P8 99.14(3), P1–P8–P4 100.35(3), P1–P8–P7 91.77(3), P4–P8–P7 101.75(3).

Das zentrale Strukturmotiv von **90** ist ein P_8 -Cunean, das von je vier [$(^{Me_2}NacNac)Fe$]-Fragmenten verbrückt wird. Dahl *et. al.* erhielten bei der Cophotolyse von $[(Cp^{Me}Fe(CO)_2)_2]$ (**6**) mit weißem Phosphor Verbindung $[(Cp^{Me}Fe(CO)_2)_2\{Cp^{Me}Fe(CO)_2\}(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-P_8)]$ (**9**), welche ebenfalls ein Cuneangrundgerüst enthält.^[23] In Verbindung **90** liegen die Eisen–Phosphor-Bindungslängen in einem Bereich von 2.4558(6) bis 2.5005(6) Å, die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen von 2.1997(8) bis 2.2792(8) Å. Die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in **90** sind mit denen in $[(Cp^{Me}Fe(CO)_2)_2\{Cp^{Me}Fe(CO)_2\}(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}-P_8)]$ (**9**) vergleichbar. Die Eisen–Phosphor-Abstände

sind in Verbindung **90** annähernd gleichlang. In der Verbindung **9** von Dahl *et. al.* werden unterschiedliche Eisen–Phosphor-Bindungslängen gefunden, da zwei unterschiedliche Eisenfragmente vorliegen. Ein ähnlich symmetrisches P_8^{4-} -Cunean $[(Cp^*)_2Sm]_4P_8$ (**91**) wurde bei der Reaktion von $[(Cp^*)_2Sm]$ mit weißem Phosphor erhalten.^[110] In Verbindung **91** liegen die Phosphor–Phosphor-Bindungslängen in einem Bereich von 2.189(3) bis 2.292(5) Å. Eine weitere Verbindung, die ein P_8^{4-} -Grundgerüst besitzt, wurde in Verbindung $[(NN^{fc})Sc]_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}-P_8)$ beschrieben.^[111]

Die magnetischen Messungen von **90** ergaben ein effektives magnetisches Moment von 7.55 μ_B . Die Eisenatome müssten als Eisen in der formalen Oxidationsstufe +II vorliegen, da das P_8 -Grundgerüst vierfach negativ und der Ligand einfach negativ geladen ist. Mit dem gemessenen magnetischen Moment erhält man ungefähr sieben ungepaarte Elektronen. Um den Spinzustand zu bestimmen, der energetisch am niedrigsten ist, wurden von Dr. Gábor Balázs theoretische Rechnungen an **90** durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit dem Programm TURBOMOLE^[82-83] durchgeführt. Die Geometrie wurde in den einzelnen Spinzuständen auf die PBE0^[84-88] / def-SV(P)^[89] Niveaus optimiert. Um die Rechnungen zu beschleunigen wurden in den Geometrieoptimierungen RI^[90-91]- und MARIJ^[92]-Formalismen verwendet. Die Energien der optimierten Verbindungen wurde durch Single Point Rechnungen ohne Verwendung der RI- und MARIJ-Formalismen berechnet. Die verwendeten Energien beziehen sich auf die SCF-Energien und sind von den Nullpunkt Schwingungsenergien nicht korrigiert. In Tabelle 4 sind für fünf Spinzustände die relativen Energien aufgelistet.

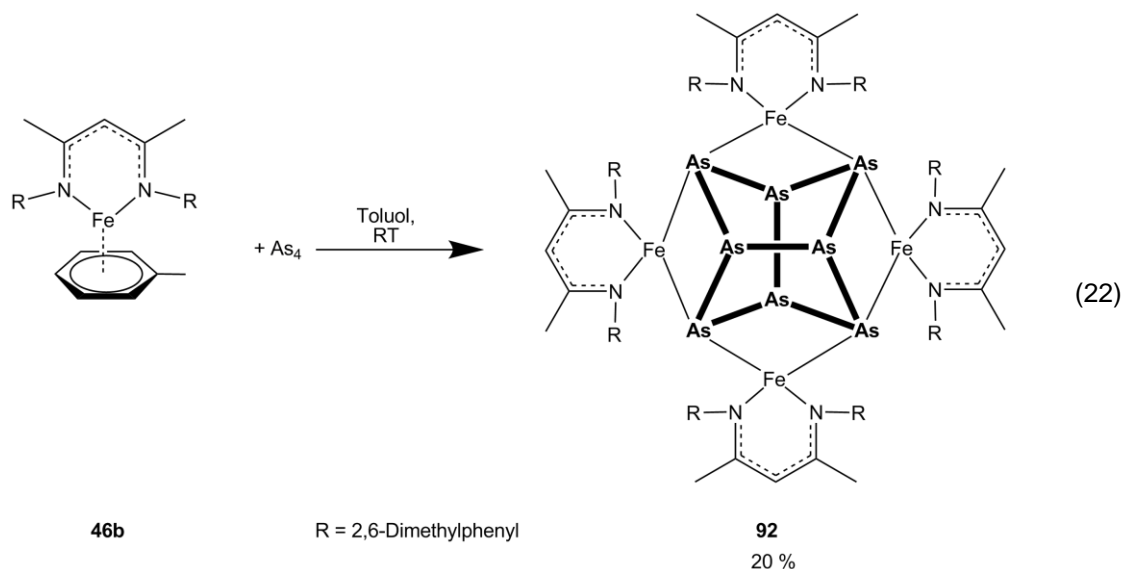
Tabelle 4: Übersicht der relativen Energien (kJ/mol) der einzelnen Spinzustände

Spinzustand	Singulett	Triplett	Quintett	Septett	Nonett
Relative Energie (kJ/mol)	428.66	106.72	70.93	33.65	0

Der energetisch niedrigste Zustand ist der Nonett Spinzustand. Die Spindichteverteilung erfolgte anhand einer Mulliken-Populationsanalyse. Diese zeigt, dass im Nonett Spinzustand jedes Eisenatom zwei ungepaarte Elektronen besitzt. Im Nonett Spinzustand variieren die Eisen–Phosphor-Bindungslängen zwischen 2.42 und 2.56 Å, sind aber mit denen im Festkörper von **90** vergleichbar. Aus den theoretischen Rechnungen und aus dem effektiven magnetischen Moment kann man schließen, dass in Verbindung **90** jedes Eisenatom zwei ungepaarte Elektronen besitzt und in der Oxidationsstufe +II vorliegt.

3.2.3.2 Darstellung und Charakterisierung von $[\{({}^{\text{Me}2}\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-As}_8)]$ (92)

Bei der Zugabe von **46b** zu einer gesättigten Arsenlösung bei Raumtemperatur findet ein Farbumschlag von rot nach rotbraun statt. Nach mehrmaligem Abfiltrieren von grauem Arsen werden rotbraune Kristalle von $\{[(\text{Me}^2\text{NacNac})\text{Fe}]_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-As}_8)\}$ (**92**) erhalten (Gleichung 22).



Verbindung $[\{(\text{Me}_2\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-As}_8)]$ (**92**) ist in Hexan, THF, Toluol und Diethylether gut löslich. Mittels der Evans-Methode wurde ein effektives magnetisches Moment aus einer C_6D_6 -Lösung von **92** bestimmt. Das μ_{eff} wurde mit $5.62 \mu_{\text{B}}$ bestimmt. Nach der Spin-Only-Formel würde man daraus das Vorliegen von fünf ungepaarten Elektronen folgern. Analog zur Phosphorverbindung **90** erwartet man acht ungepaarte Elektronen. Im FD-Massenspektrum von **92** findet man den Molekülionenpeak bei einem $m/z = 2043.7$.

Kristalle von **92** werden aus einer konzentrierten Toluollösung bei 8°C erhalten. **92** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems mit einer Formeleinheit pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **92** im Festkörper ist in Abbildung 51 dargestellt.

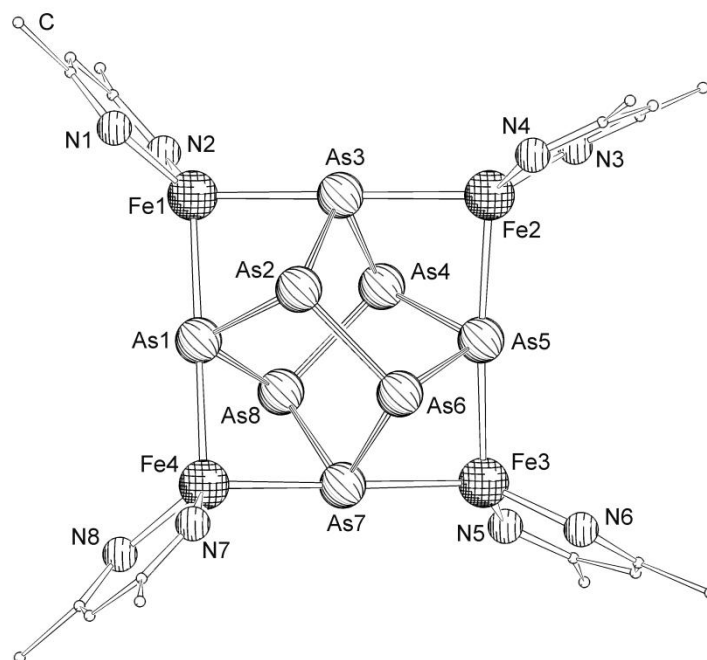


Abbildung 51: Molekülstruktur von **92** im Festkörper. Die Wasserstoffatome und 2,6-Dimethylphenylgruppen sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.4406(4), As1–As8 2.4424(4), As2–As3 2.4416(4), As2–As6 2.4949(4), As3–As4 2.4362(4), As4–As5 2.4262(4), As4–As8 2.4974(4), As5–As6 2.4254(4), As6–As7 2.4351(4), As7–As8 2.4425(4), As1–Fe1 2.5744(5), As1–Fe4 2.5645(4), As3–Fe1 2.5717(5), As3–Fe2 2.5685(5), As5–Fe2 2.5445(5), As5–Fe3 2.5534(4), As7–Fe3 2.5811(4), As7–Fe4 2.5589(4), Fe1–N1 1.987(2), Fe1–N2 1.993(2), Fe2–N3 1.996(2), Fe2–N4 1.990(2), Fe3–N5 1.995(2), Fe3–N6 2.003(2), Fe4–N7 1.995(2), Fe4–N8 1.988(2), As2–As1–As8 100.23(1), As1–As2–As3 90.77(1), As1–As2–As6 100.52(1), As3–As2–As6 102.59(1), As2–As3–As4 98.96(1), As3–As4–As5 90.74(1), As3–As4–As8 103.02(1), As5–As4–As8 100.31(1), As4–As5–As6 100.69(1), As2–As6–As5 100.29(1), As2–As6–As7 103.32(1), As5–As6–As7 89.87(1), As6–As7–As8 99.24(1), As1–As8–As4 100.11(1), As1–As8–As7 91.61(1), As4–As8–As7 101.84(1).

Verbindung **92** ist isostrukturell zu der zuvor gezeigten Verbindung **90** und besitzt als zentrales Strukturmotiv ein As_8^{4-} -Cunean-Grundgerüst. Im eigenen Arbeitskreis konnte durch die Photolyse von $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ die zu **9** isostrukturelle Arsenverbindung $[\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Fe}(\text{CO})\}_2(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-As}_8)]$ (**93**) synthetisiert werden (Abbildung 52). Ein weiteres As_8 -Cunean wurde durch die Dimerisierung von $[\{\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ hinzu $[\{\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\}_4(\mu_4, \eta^{1:1:1:1}\text{-As}_8)]$ (**94**) erhalten (Abbildung 52).^[112]

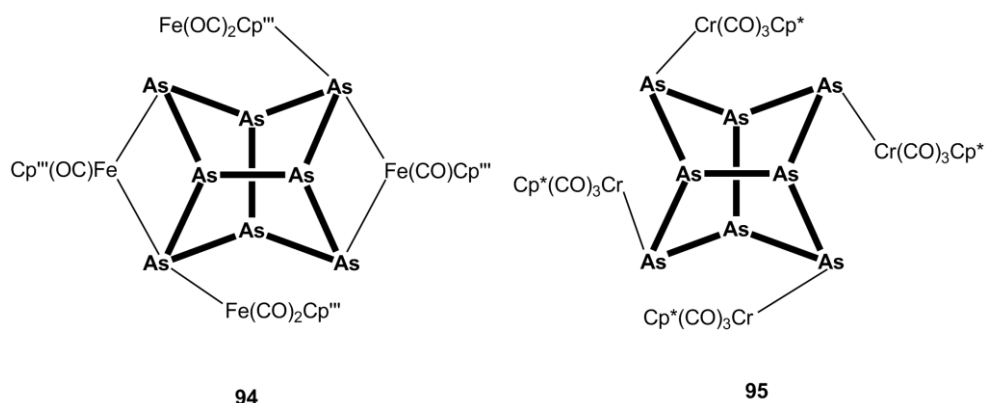


Abbildung 52: Abbildung der As₈-Cuneane **93** und **94**.^[112]

In Verbindung **93** variieren die Arsen–Arsen-Bindungslängen von 2.4317(5) bis 2.4607(4) Å, in Verbindung **94** variieren diese im Bereich von 2.4229(8) bis 2.4600(8) Å. In **92** liegen die Arsen–Arsen-Bindungen in einem Bereich von 2.4262(4) bis 2.4974(4) Å, was einer Arsen–Arsen-Einfachbindung entspricht. Die Eisen–Arsen-Bindungslängen in **92** werden im Bereich von 2.5445(5) bis 2.5811(4) Å gefunden und sind ungefähr um 0.1 Å länger als die Eisen–Arsen-Bindungen in **93**.

Verbindung **92** ist die dritte vollständig charakterisierte Verbindung, die ein As₈⁴⁻-Cuneangrundgerüst aufweist. Analog zu Verbindung **90** zeigt Verbindung **92** ein paramagnetisches Verhalten. Das effektive magnetische Moment wurde mittels der Evans-Methode mit einem effektiven magnetischen Moment von 5.6 μ_B bestimmt. In Verbindung **92** erwartet man ebenfalls einen Nonett Spinzustand mit acht ungepaarten Elektronen. Das effektive magnetische Moment steht mit dieser Erwartung nicht im Einklang, was auf eventuelle antiferromagnetische Kopplung zurückzuführen ist.

4 Experimentaltteil

4.1 Allgemeiner Teil

4.1.1 Arbeitsmethoden

Alle Arbeitsschritte wurden mit Standard-Schlenktechniken an einer Stockapparatur unter Stickstoff- oder Argonschutzatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Gase wurden getrocknet und von Sauerstoff befreit, indem sie über einen Kupferkatalysator, konzentrierte Schwefelsäure und Orange-Gel geleitet wurden.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor der Destillation entgast und mit Stickstoff gesättigt. *n*-Pentan und *n*-Hexan wurden über Na/K-Legierung, Toluol über Natrium, THF und Diethylether über Na/Benzophenon und Dichlormethan und Acetonitril über CaH_2 destilliert.

Kieselgel für die Säulenchromatographie (MN 60) wurde durch Ausheizen im dynamischen Vakuum (3d, 10^{-3} mbar, ca. 200°C) getrocknet. Kieselgur für die Verwendung von Filterfritten wurde bei 130°C im Trockenschrank aufbewahrt und unmittelbar vor seinem Einsatz nochmals im Vakuum durch Ausheizen bei 250°C von Feuchtigkeitsspuren befreit.

4.1.2 Charakterisierungsmethoden

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten AVANCE 300 (^1H : 300.13 MHz, ^{13}C : 75.48 MHz, ^{31}P : 121.49 MHz, ^{19}F : 282.40 MHz) und AVANCE 400 (^1H : 400.13 MHz, ^{13}C : 100.61 MHz, ^{31}P : 161.98 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Der externe Standard für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ist Tetramethylsilan (TMS), CFCl_3 bei ^{19}F -NMR-Spektren und 85 %ige Phosphorsäure für die ^{31}P -NMR-Spektren. Die Infrarotspektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma VARIAN (FTS 800) aufgenommen. Dabei wurden KBr-Presslinge bzw. NaCl-Küvetten verwendet. Die EI-Massenspektren wurden mit einem ThermoQuest Finnigan TSQ 7000, LIFD-Massenspektren mit einem Finnigan MAT 95 und ESI-Massenspektren mit einem ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 in der massenspektrometrischen Abteilung der Universität Regensburg aufgenommen.

Cyclovoltammetrische Messungen wurden zusammen mit Dr. Mikhail Butovskiy und M.Sc. Eric Mädl durchgeführt. Für alle Messungen diente THF als Lösungsmittel und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$ ($c = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$) als Leitelektrolyt. Referenziert wurde jeweils in separaten Messungen mit Ferrocen oder Cobaltocen als internen Standard. Als Elektroden dienten eine Platindisc-Elektrode, eine Silber-Draht-Elektrode und eine Platin-Draht-Elektrode. Die Messungen wurden unter Argonschutzatmosphäre durchgeführt.

4.1.3 Magnetische Messungen

Für die paramagnetischen Verbindungen wurde die Evans-Methode zur Bestimmung der Anzahl der ungepaarten Elektronen verwendet.^[113-114] Für die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität χ_{meas} wird 1 mL einer 0.01 Molaren Lösung der Verbindung in deuteriertem Lösungsmittel hergestellt. Die Vorbereitungen der NMR-Röhrchen werden wie in Abbildung 53 dargestellt in einer Glovebox durchgeführt.

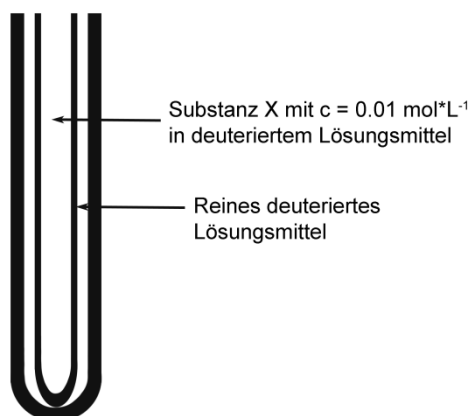


Abbildung 53: Schematischer Aufbau eines NMR-Rohres für die magnetischen Messungen.

Durch die Wechselwirkung der paramagnetischen Verbindung mit dem Lösungsmittel, ist in den Spektren eine Verschiebung des Resonanzsignal des Lösungsmittel zu sehen. Diese Verschiebung wird als $\Delta\nu$ in Hz aus dem Spektrum gelesen. Aus $\Delta\nu$, der bekannten Konzentration der Substanz X und der Messfrequenz ν_0 lässt sich die gemessene magnetische Suszeptibilität χ_{meas} berechnen.

$$\chi_{\text{meas}} = \frac{3 \cdot \Delta\nu}{10^3 \cdot \nu_0 \cdot c}$$

c = Konzentration der paramagnetischen Substanz [mol/L]

Die gemessene magnetische Suszeptibilität (χ_{meas}) setzt sich aus der diamagnetischen (χ_D) und paramagnetischen (χ_P) Suszeptibilität zusammen.

$$\chi_{\text{meas}} = \chi_P + \chi_D$$

Die diamagnetische Suszeptibilität lässt sich aus den diamagnetischen Suszeptibilitäten eines jeden Atoms und derer Bindungen λ_i aus Tabellenwerten berechnen.^[115]

$$\chi_D = \sum_i \chi_{D_i} + \sum_i \lambda_i$$

Aus den berechneten Werten für die gemessene magnetische und berechnete diamagnetische Suszeptibilität lässt sich die paramagnetische Suszeptibilität berechnen.

$$\chi_P = \chi_{meas} - \chi_D$$

Das effektive magnetische Moment μ_{eff} lässt sich wie folgt berechnen.

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B}{N_A \cdot \mu_B^2} \cdot (\chi_P \cdot T)} = \sqrt{0.8 \cdot (\chi_P \cdot T)}$$

$k_B = 1.380066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ (Boltzmann Konstante)

T = Messtemperatur [K]

$N_A = 6.02213 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (Avogadrokonstante)

$\mu_B = 9.27402 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ (Bohr'sche Magneton)

Das effektive magnetische Moment wird in den Einheiten μ_B oder als Bohrsche Magneton angegeben. Die Anzahl der ungepaarten Elektronen lässt sich wie folgt berechnen.

$$N = -1 + \sqrt{\mu_{eff}^2 + 1}$$

4.1.4 Ausgangssubstanzen

Die folgenden Verbindungen standen zur Verfügung oder wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert:

$[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (**15**),^[28] As_4 -Lösungen,^[116] $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$,^[117] $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$,^[98]
 $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{H}]$ (**72**),^[118] $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Li}^*\text{thf}]$ (**73**),^[118] $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{NiBr}]_2$ (**80**),^[119] C_8K , 18-Krone-6,
 $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-toluol})$ (**51**),^[60] $[(^{\text{Me}2}\text{NacNac})\text{Fe}\{\eta^6\text{-toluol}\}]$ (**45b**).^[55]

4.2 Reaktion von gelbem Arsen mit $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (**15**)

4.6 g (15 mmol) graues Arsen werden bei 750°C in gelbes Arsen überführt und der dabei entstandene Arsendampf wird in siedendes Toluol (250 mL) eingeleitet.^[38] Die Toluollösung wird mittels Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. 0.35 g (0.5 mmol) $[(\text{Cp}^{\text{---}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (**15**) werden in 50 mL gelöst und im Dunklen zur Arsenlösung gegeben. Nach zwei Stunden rühren bei Raumtemperatur wird von der grünlichbraunen Lösung das Lösungsmittel abkondensiert. Der bräunliche Feststoff wird auf 2 g Kieselgel adsorbiert. Durch

säulenchromatographische Aufarbeitung (SiO_2 , 28 cm, \varnothing 3cm, $T = -20^\circ\text{C}$) wird eine grüne Bande von $[(\text{Cp}^{\text{Co}}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2))_2]$ (**30b**) mit Hexan eluiert. Die zweite braune Bande $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_3(\mu, \eta^{4:4:2:1}\text{-As}_{12})]$ (**64**) wird mit einem Gemisch von Hexan/Toluol (9/1) eluiert. Die dritte Bande braune $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_4(\mu_4, \eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})]$ (**35**) wird mit Toluol eluiert.

Analytische Daten für $[(\text{Cp}^{\text{Co}}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2))_2]$ (**30b**):

Ausbeute: 0.24 g (0.27 mmol, 54 % bezogen auf $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 1.29 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
4.25 (s, 2 H, CH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 31.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.1 (s, CH_3), 33.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
34.4 (s, CH_3), 79.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 106.3 (s, CH),
107.60 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

FD-MS (Toluol) m/z (%) = 883.6 (100) [M^+]

EA (%) berechnet: C 46.18, H 6.61

$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Co}_2\text{As}_4$ gefunden: C 45.96, H 6.92

$M = 884.01$ g/mol

Analytische Daten $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_3(\mu_3, \eta^{4:4:2:1}\text{-As}_{12})]$ (**64**):

Ausbeute: 0.12 g (0.07 mmol, 13.5 % bezogen auf $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 1.07 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.30 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
1.39 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.42 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
1.43 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.55 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
4.36 (s, 2 H, CH), 4.80 (s, 2 H, CH),
5.03 (s br, 2H, CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 31.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32.5 (s br, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
32.8 (s, CH_3), 33.5 (s, CH_3), 33.7 (s, CH_3),
33.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.2 (s br, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),

34.3 (s, CH₃), 34.4 (s, CH₃), 34.7 (s, CH₃),
 79.2 (s, C(CH₃)₃), 82.2 (s, C(CH₃)₃), 82.6 (s, C(CH₃)₃),
 85.8 (s, C(CH₃)₃), 107.4 (s, CH), 109.1 (s, CH),
 110.1 (s, CH), 112.8 (s, C(CH₃)₃), 113.6 (s, C(CH₃)₃).

FD-MS (Toluol)

m/z (%) = 1775.5 (100) [M⁺], 1033.9 (40)

[M⁺ - Cp^{'''}CoAs₆], 884.3 (68) [M⁺ - Cp^{'''}CoAs₈],

662.9 (100) [M⁺ - Cp^{'''}CoAs₁₁].

EA (%)

berechnet: C 34.49, H 4.94

C₅₁H₈₇Co₃As₁₂

gefunden: C 34.81, H 4.91

M = 1775.54 g/mol

Analytische Daten [(Cp^{'''}Co)₄(μ_{4,η}^{4:4:2:2:1:1}-As₁₀)] (35):

Ausbeute: 0.077 g (0.04 mmol, 8.0 % bezogen auf [(Cp^{'''}Co)₂(μ,η^{4:4}-toluol)])

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ (ppm) = 1.06 (br s, 9 H, C(CH₃)₃), 1.12 (br s, 9 H, C(CH₃)₃),
 1.25 (br s, 18 H, C(CH₃)₃), 1.43 (br s, 18 H, C(CH₃)₃),
 4.25 (s, 1 H, CH), 4.28 (s, 2 H, CH),
 4.30 (s, 2 H, CH), 5.03 (br s, 2 H, CH).

FD-MS (Toluol)

m/z (%) = 1918.4 (100) [M⁺], 1326.3 (100)

[M⁺ - Cp^{'''}CoAs₄], 884.3 (68) [M⁺ - (Cp^{'''}Co)₂As₆].

EA (%)

berechnet: C 42.57, H 6.05

C₅₁H₈₇Co₃As₁₂

gefunden: C 42.70, H 6.05

M = 1775.54 g/mol

4.3 Reaktion von gelbem Arsen mit $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (15) und $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$

4.0 g (13.3 mmol) graues Arsen werden bei 750°C in gelbes Arsen überführt und der dabei entstandene Arsendampf wird in siedendes Toluol (250 mL) eingeleitet.^[38] Die Toluollösung wird mittels Eisbad auf 0°C abgekühlt. 200 mL einer Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$ mit einer Konzentration von 0.028 mol/L wird zur Arsenlösung gegeben und anschließend werden 0.32 g (0.5 mmol) $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (15) in 50 mL Toluol gelöst im Dunklen zugegeben. Nach 16 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird von der braunen Lösung das Lösungsmittel abkondensiert. Der bräunliche Feststoff wird auf 2 g Kieselgel adsorbiert. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung (30 cm, Ø 4cm, T = 25°C) wird eine braungüne Bande von $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:4:1:1}\text{-As}_4)]$ (66) mit einem Gemisch aus Hexan/Toluol (5/1) eluiert. Eine braune Bande von $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:3:1:1}\text{-As}_5)]$ (67) wird mit einem Gemisch aus Hexan/Toluol (5/1) eluiert. Die dritte braune Bande $[\{\text{W}(\text{CO})_3\}_4\{\mu_3\text{-AsW}(\text{CO})_5\}_4]$ (68) wird mit Toluol eluiert.

Analytische Daten für $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:4:1:1}\text{-As}_4)]$ (66):

Ausbeute:	220.0 mg (0.1 mmol, 19.6 % bezogen auf $(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})$)
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 1559.5 (100) $[\text{M}^+ + \text{CO}]$, 1475.5 (80) $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$, 1235.8 (50) $[\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_4]$.
EI-MS (CH_2Cl_2)	m/z (%) = 1563.7 (30) $[\text{M}^+ + \text{O}_2]$, 1475.7 (60) $[\text{M}^+ - 2\text{CO}]$, 1445.7 (10) $[\text{M}^+ - 3\text{CO}]$, 1393.0 (20) $[\text{M}^+ - 5\text{CO}]$, 1363.8 (50) $[\text{M}^+ - 6\text{CO}]$, 1335.8 (20) $[\text{M}^+ - 7\text{CO}]$, 1281.8 (40) $[\text{M}^+ - 9\text{CO}]$, 1239.8 (20) $[\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_4]$, 1151.8 (10) $[\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_7]$, 1123.8 (20) $[\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_8]$, 1068.0 (30) $[\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_{10}]$, 1051.9 (60) $[\text{M}^+ - \text{AsW}(\text{CO})_8]$, 884.3 (90) $[\text{M}^+ - \text{W}_2(\text{CO})_{10}]$, 809.1 (40) $[\text{M}^+ - \text{AsW}_2(\text{CO})_{10}]$.
IR (CH_2Cl_2)	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ = 2068 (m), 1939 (br s).
IR (KBr)	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ = 2064 (s), 1916 (br s).

EA (%) berechnnet: C 33.42, H 3.74

$C_{44}H_{58}Co_2As_4W_2O_{10}$ gefunden: C 33.51, H 3.92

$M = 1532.16 \text{ g/mol}$

Analytische Daten für $[(Cp^{''''}Co)_2\{W(CO)_5\}_2(\mu_4\eta^{4:3:1:1}-As_5)]$ (67):

Ausbeute: 140.0 mg (0.09 mmol, 17.4 % bezogen auf $(Cp^{''''}Co)_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-toluol})$)

Magnetische Messungen $\Delta v = 18.97 \text{ Hz}$; $\chi_D = -629.44 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$; $T = 300 \text{ K}$;
 $\mu_{\text{eff}} = 2.04 \mu_B$;

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 1.32 (s, 9 H, $C(CH_3)_3$), 1.36 (s, 9 H, $C(CH_3)_3$)
 1.41 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$), 1.55 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$),
 5.09 (s, 2H, CH), 5.41 (s, 2H, CH).

FD-MS (Toluol) m/z (%) = 1606.6 (100) $[M^+]$, 1559.2 (100) $[M^+ - C_3H_{12}]$,
 1475.4 (100) $[M^+ - As(CO)_2]$, 1282.5 (30) $[M^+ - As(CO)_9]$,
 1235.5 (60) $[M^+ - AsW(CO)_4]$, 1151.7 (10)
 $[M^+ - AsW_2(CO)_7]$ 883.9 (10) $[M^+ - AsW_2(CO)_{10}]$.

IR (CH_2Cl_2) $\nu(CO)/cm^{-1} = 2074$ (m), 2064 (m), 2024 (m), 1947 (s),
 1930 (s).

IR (KBr) $\nu(CO)/cm^{-1} = 2073$ (s), 2064 (s), 2024 (s), 1995 (s), 1981
 (s), 1930 (s, br).

EA (%) berechnnet: C 32.88, H 3.64

$C_{44}H_{58}Co_2As_5O_{10}W_2$ gefunden: C 32.55, H 3.97

$M = 1607.08 \text{ g/mol}$

Analytische Daten für $\{W(CO)_3\}_4\{\mu_3\text{-AsW(CO)}_5\}_4$ (68):

Ausbeute: 290.0 mg (0.11 mmol, 22.0 % bezogen auf $(Cp^{''''}Co)_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-toluol})$)

EI-MS (CH_2Cl_2) m/z (%) = 2667.0 (100) $[M^+]$, 2019.9 (100) $[M^+ - (CO)_{23}]$

IR (CH₂Cl₂) $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1} = 2068 \text{ (m)}, 2046 \text{ (m)}, 2024 \text{ (m)}, 1975 \text{ (s)}, 1937 \text{ (s)}.$

IR (KBr) $\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1} = 2067 \text{ (m)}, 1923 \text{ (s, br)}.$

4.4 Orientierende Reaktionen von 30b

4.4.1 Reaktion von 30b mit CuCl

88.0 mg (0.1 mmol) [$\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2$] (**30b**) werden in 5 mL Dichlormethan gelöst und mit 10 mg (0.1 mmol) CuCl in 5 mL Acetonitril überschichtet. Bei der Durchmischung färbt sich die Lösung braun und die Überschichtung ist nach einer Woche vollständig. Kristalle von $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)(\mu, \eta^{2:2:2}\text{-As}_2)\}]$ (**69**) bilden sich an der Grenzfläche und werden bei Raumtemperatur erhalten.

Analytische Daten für $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)(\mu, \eta^{2:2:2}\text{-As}_2)\}]$ (**69**):

Ausbeute: 50.0 mg (0.03 mmol, 50.8 % bezogen auf [$\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2$])

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ (ppm) = 1.37 (br s, 9H, C(CH₃)₃), 1.43 (br s, 18H, C(CH₃)₃),
4.12 (br s, 2H, CH).

EA(%) berechnet: C 40.39, H 5.80

C₆₉H₁₁₈Co₄As₈Cl₄Cu₂ gefunden: C 40.33, H 5.75

M = 2051.68 g/mol

4.4.2 Reaktion von 30b mit CuBr

88.0 mg (0.1 mmol) [$\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2$] (**30b**) werden in 5 mL Dichlormethan gelöst und mit 14 mg (0.1 mmol) CuBr in 5 mL Acetonitril überschichtet. Bei der Durchmischung färbt sich die Lösung braun und die Überschichtung ist nach einer Woche vollständig. Kristalle bilden sich an der Grenzfläche und werden bei Raumtemperatur erhalten.

Analytische Daten:

Ausbeute: 55.0 mg (0.03 mmol, 53.6 % bezogen auf [$\{\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2$])

¹H-NMR (CD₂Cl₂) δ (ppm) = 1.38 (br s, 9H, C(CH₃)₃), 1.47 (br s, 18H, C(CH₃)₃),

4.08 (br s, 2H, CH).

EA(%)

berechnet: C 38.72, H 5.56

$C_{69}H_{118}Co_4As_8Br_2Cl_2Cu_2$

gefunden: C 38.10, H 5.31

M = 2051.71 g/mol

4.4.3 Reaktion von 30b mit CuI

88.0 mg (0.1 mmol) $[(Cp^{III}Co(\mu, \eta^{2:2}-As_2))_2]$ (**30b**) werden in 5 mL Dichlormethan gelöst und mit 20 mg (0.1 mmol) CuBr in 5 mL Acetonitril überschichtet. Bei der Durchmischung färbt sich die Lösung braun und die Überschichtung ist nach einer Woche vollständig. Kristalle bilden sich an der Grenzfläche und werden bei Raumtemperatur erhalten.

Analytische Daten:

Ausbeute: 44.0 mg (0.02 mmol, 39.4 % bezogen auf $[(Cp^{III}Co(\mu, \eta^{2:2}-As_2))_2]$)

1H -NMR (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 1.25 (br s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.37 (br s, 18H, $C(CH_3)_3$),
4.19 (br s, 2H, CH).

EA(%)

berechnet: C 37.09, H 5.32

$C_{69}H_{118}Co_4As_8Cl_2I_2Cu_2$

gefunden: C 36.82, H 5.17

M = 2231.63 g/mol

4.4.4 Reaktion von 30b mit $[W(CO)_5thf]$

640 mg $[(Cp^{III}Co(\mu, \eta^{2:2}-As_2))_2]$ (**30b**) (0.7 mmol) werden in 50 mL THF gelöst. Zu der grünen Lösung werden 60 mL einer gelben Lösung $[W(CO)_5thf]$ ($c = 0.028$ mol/L) zugegeben. Die Lösung färbt sich grünbraun und wird für sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der braune Feststoff auf 1.5 g Kieselgel adsorbiert. Durch eine Säulenchromatographie (SiO_2 , 15 cm, \varnothing 4 cm, RT) wird eine grünbraune Bande von $[(Cp^{III}Co)_2\{W(CO)_5\}(\mu_3, \eta^{4:4:1}-As_4)]$ (**70**) mit einem Gemisch aus Hexan/Toluol (9/1) eluiert. Mit Toluol wird eine zweite braune Bande von $[(Cp^{III}Co)_2\{W(CO)_5\}(\mu_4, \eta^{4:4:1:1}-As_4)]$ (**66**) eluiert.

Analytische Daten für $[(Cp^{III}Co)_2\{W(CO)_5\}(\mu_3, \eta^{4:4:1}-As_4)]$ (**70**):

Ausbeute: 520.0 mg (0.43 mmol, 57 % bezogen auf $[(Cp^{III}Co(\mu, \eta^{2:2}-As_2))_2]$)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2)	δ (ppm) =	1.28 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.47 (br s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 4.37 (s, 2H, CH).
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_2Cl_2)	δ (ppm) =	31.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 (s, CH_3), 33.8 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.2 (s, CH_3), 80.3 (br s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 107.6 (s, CH), 108.8 (s, CH), 199.3 (s, CO), 199.5 (s, CO).
EI-MS (CH_2Cl_2)	m/z (%) =	1207.8 (50) [M^+], 1153.9 (10) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_2$], 1124.3 (20) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_3$], 1099.8 (20) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_4$], 1067.9 (20) [$\text{M}^+ - (\text{CO})_5$], 883.9 (60) [$\text{M}^+ - \text{W}(\text{CO})_5$].
IR (CH_2Cl_2)	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ =	2067 (m), 1945 (s), 1927 (s).
IR (KBr)	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$ =	2066 (s), 1986 (m), 1948 (s), 1924 (s, br), 1487 (w), 1460 (w), 1399 (w), 1362 (w), 1245 (w, br), 1167 (w), 596 (m), 575 (m).
EA (%)		berechnet: C 37.15, H 4.68
$\text{C}_{39}\text{H}_{58}\text{Co}_2\text{As}_4\text{O}_5\text{W}$		gefunden: C 37.27, H 4.62
M		1208.27 g/mol

Analytische Daten für $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:4:1:1}\text{-As}_4)]$ (**66**):

Ausbeute: 260.0 mg (0.17 mmol, 24 % bezogen auf $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2))_2]$)

Restanalytik siehe Kapitel 4.3

4.4.5 Reaktion von **30b** mit $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$

44.0 mg (50 μmol) $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2))_2]$ (**30b**) werden in 10 mL Dichlormethan gelöst. 116 mg $\text{Ag}[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ (100 μmol) werden in 10 mL Dichlormethan bei Raumtemperatur gelöst und zu der Lösung von **30b** zugegeben. Eine Farbveränderung von tiefgrün nach moosgrün ist zu beobachten, während sich ein schwarzer Niederschlag bildet. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel am Vakuum auf 5 mL eingeeengt und filtriert. Die Lösung wird mit 5 mL Hexan überschichtet. Die Kristallisation beginnt sofort und ist nach zwei Wochen abgeschlossen, wobei grüne Kristalle von $[(\text{Cp}^{\text{***}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (**71**) isoliert werden können.

Analytische Daten für $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$ (**71**):

Ausbeute: 60.0 mg (0.02 mmol, 44.2 % bezogen auf $[(\text{Cp}^{\text{Co}})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)]_2$)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 1.50 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.66 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
6.55 (s, 2H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = 31.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 33.4 (s, CH_3), 34.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$),
35.5 (s, CH_3), 84.9 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 121.6 (q, $^1J_{\text{F,C}} = 292.7$ Hz,
 CF_3), 122.4 (s, CH), 124.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2) δ (ppm) = -75.5 (s, CF_3).

ESI-MS (CH_2Cl_2) Kationen: m/z (%) = 442.1 (100) $[\text{M}^+]$,

Anionen: m/z (%) = 967.0 (100) $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$

EA(%) berechnet: C 28.12, H 2.07

$\text{C}_{66}\text{H}_{58}\text{Co}_2\text{As}_4\text{Al}_2\text{O}_8\text{F}_{72}$ gefunden: C 28.56, H 2.40

$M = 2107.64$ g/mol

4.5 β -Diketiminatoverbindungen des Cobalts

4.5.1 $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{CoBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_4]$ (**74**)

8.0 g (19.1 mmol) $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{H}]$ (**72**) werden in 50 mL THF gelöst und mittels Eisbad auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung werden 12 mL (19.1 mmol) einer 1.6 M $^n\text{BuLi}$ Hexanlösung zugegeben. Die Lösung färbt sich gelblich und wird über 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. 4.18 g (19.1 mmol) CoBr_2 werden in 50 mL THF suspendiert und auf -75°C abgekühlt. Zu dieser blauen Suspension wird die $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Li}]$ -Lösung zugegeben, wobei sich die Lösung grün färbt. Diese wird über 16 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wird über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum auf 50 mL eingeeengt. $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{CoBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_4]$ (**74**) kristallisiert als grünblaue Kristalle über mehrere Tage bei 8°C .

Analytische Daten für $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{CoBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_4]$ (**74**):

Ausbeute: 11.7 g (12.6 mmol, 66 % bezogen auf $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{H}]$)

Magnetische Messungen $\Delta\nu = 145.79$ Hz; $\chi_D = -363.37 \cdot 10^{-6}$ emu/mol; $T = 300$ K;

$\mu_{\text{eff}} = 5.22 \mu_B$.

ESI-MS (CH₂Cl₂)Kationen: m/z (%) = 419.3 (100) [^{Me}NacNacH⁺]Anionen: m/z (%) = 636.2 (100) [M⁻]

EA (%)

berechnet: C 56.43, H 7.30, N 3.56

C₄₅H₇₃N₂CoBr₂LiO₄

gefunden: C 56.51, H 7.02, N 3.57

M = 931.75 g/mol

4.5.2 [(^{Me}NacNac)Co(η⁶-toluol)] (46b)

5.0 g (5.4 mmol) [(^{Me}NacNac)CoBr₂][Li(*thf*)₄] (**74**) und 1.0 g (7.4 mmol) C₈K werden in 150 mL Toluol gelöst und über 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbt sich von grünbraun nach rot. Das Lösungsmittel wird am Vakuum abgezogen und der Feststoff getrocknet. Dieser wird in Diethylether aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe des Vakuums auf die Hälfte eingengt und bei -28°C werden rote Kristalle von [(^{Me}NacNac)Co(η⁶-toluol)] (**46b**) erhalten.

Analytische Daten für [(^{Me}NacNac)Co(η⁶-toluol)] (**46b**):

Ausbeute: 1.73 g (3.04 mmol, 56 % bezogen auf [(^{Me}NacNac)CoBr₂][Li(*thf*)₄])

Magnetische Messungen $\Delta\nu = 48.03$ Hz; $\chi_D = -359.61 \cdot 10^{-6}$ emu/mol; T = 300 K; $\mu_{\text{eff}} = 3.08 \mu_B$.

FD-MS (Toluol)

 m/z (%) = 568.5 (100) [M⁺], 557.7 (50) [M⁺ - C₇H₈ + Br]

4.5.3 [{(^{Me}NacNac)Co}₂(μ,η^{4:4}-P₄)] (75)

0.23 g (0.4 mmol) [(^{Me}NacNac)Co(η⁶-toluol)] (**46b**) werden in 5 mL Toluol gelöst und zu dieser roten Lösung werden 0.025 g (0.2 mmol) weißer Phosphors in 5 mL Toluol bei Raumtemperatur zugegeben. Es findet dabei ein Farbumschlag von rot nach rotbraun statt und diese Lösung wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird am Vakuum abgezogen und der violettbraune Niederschlag in 10 mL THF aufgenommen. Kristalle von [{(^{Me}NacNac)Co}₂(μ,η^{4:4}-P₄)] (**75**) werden bei -28°C erhalten.

Analytische Daten für $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)$ (**75**):

Ausbeute: 0.15 g (0.14 mmol, 70 % bezogen auf $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}(\eta^6\text{-toluol})]$)

Magnetische Messungen $\Delta\nu = 52.04 \text{ Hz}$; $\chi_D = -601.54 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$; $T = 300 \text{ K}$;

$$\mu_{\text{eff}} = 3.15 \mu_B.$$

FD-MS (Toluol) m/z (%) = 1076.5 (100) $[\text{M}^+]$, 1045.4 (10) $[\text{M} + \text{-P}]$,

418.7 (20) $[(^{\text{Me}}\text{NacNacH})^+]$

EA(%) berechnet: C 64.68, H 7.67, N 5.20

$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Co}_2\text{P}_4$ gefunden: C 64.19, H 7.56, N 5.00

$M = 1076.42 \text{ g/mol}$

4.5.4 $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)$ (76**)**

0.065 g (0.5 mmol) P_4 und 0.6 g (1.0 mmol) $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}(\eta^6\text{-toluol})]$ (**46b**) werden in 20 mL Toluol gelöst. Die rote Lösung wird für drei Stunden refluxiert, wobei ein Farbumschlag von rotbraun nach oliv stattfindet. Das Lösungsmittel wird am Vakuum entfernt und der braune Niederschlag in 10 mL THF aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum auf 5 mL eingengt. Kristalle von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)$ (**76**) werden durch Überschichten mit 5 mL Acetonitril erhalten.

Analytische Daten für $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)$ (**76**):

Ausbeute: 0.20 g (0.19 mmol, 40 % bezogen auf $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}(\eta^6\text{-toluol})]$)

Magnetische Messungen $\Delta\nu = 46.62 \text{ Hz}$; $\chi_D = -622.00 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$; $T = 300 \text{ K}$;

$$\mu_{\text{eff}} = 3.02 \mu_B.$$

FD-MS (Toluol) m/z (%) = 1045.8 (100) $[\text{M}^+]$, 418.4 (100) $[(^{\text{Me}}\text{NacNacH})^+]$

EA(%) berechnet: C 66.59, H 7.90, N 5.36

$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Co}_2\text{P}_3$ gefunden: C 65.87, H 7.71, N 5.20

$M = 1045.44 \text{ g/mol}$

4.5.5 $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$ (**78**)

7.0 g (23.3 mmol) graues Arsen wird bei 750°C in gelbes Arsen überführt und der dabei entstandene Arsendampf wird in siedendes Toluol (250 mL) eingeleitet.^[38] Diese Arsenlösung wird mittels Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. 0.50 g (0.88 mmol) $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}(\eta^6\text{-toluol})]$ (**46b**) werden in 70 mL Toluol gelöst. Die rote Lösung wird bei Raumtemperatur zur Arsenlösung zugegeben und für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der braune Niederschlag wird in 10 mL THF aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Die THF Lösung wird mit 10 mL Acetonitril überschichtet. Braune Kristalle von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$ (**78**) werden bei Raumtemperatur erhalten.

Analytische Daten für $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$ (**78**):

Ausbeute: 0.14 g (0.12 mmol, 30 % bezogen auf $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}(\eta^6\text{-toluol})]$)

Magnetische Messungen $\Delta v = 91.72 \text{ Hz}$; $\chi_D = -677.64 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$; $T = 300 \text{ K}$;
 $\mu_{\text{eff}} = 3.96 \mu_B$.

FD-MS (Toluol) m/z (%) = 1177.3 (100) $[\text{M}^+]$, 984.2 (40) $[\text{M}^+ - 3 \text{ As} + 2 \text{ O}]$,
925.6 (70) $[\text{M}^+ - 3 \text{ As}]$, 909.6 (50) $[(^{\text{Me}}\text{NacNacCoO}^+]$,
418.7 (10) $[(^{\text{Me}}\text{NacNacH}^+]$

EA(%) berechnet: C 59.14, H 7.02, N 4.76

$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Co}_2\text{As}_3$ gefunden: C 57.15, H 7.09, N 4.25

$M = 1177.93 \text{ g/mol}$

4.6 β -Diketiminatoverbindungen des Nickels

4.6.1 $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu\text{-N}_2)[\text{K}_2]$ (**58b**)

In einem 250 mL Rundkolben werden 2.0 g (1.8 mmol) von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{NiBr}]_2$ (**80**) in 100 mL Toluol gelöst. Zur entstandenen blauen Lösung wird unter N_2 -Atmosphäre 0.97 g (7.2 mmol) C_8K zugegeben. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten rot und nach einer Stunde ist die Lösung tiefviolett. Nach 16 Stunden wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der schwarzviolette Rückstand wird in Hexan aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Die Lösung wird am Vakuum eingeeengt. Innerhalb eines Tages werden schwarzviolette Kristalle von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu\text{-N}_2)[\text{K}_2]$ (**58b**) bei 8°C erhalten.

Analytische Daten für $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu\text{-N}_2)[\text{K}_2]$ (**58b**):

Ausbeute:	1.1 g (1.0 mmol, 56 % bezogen auf $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{NiBr}]_2$)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ (ppm) = 1.15 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz; 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.33 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz; 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.51 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$), 3.67 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz; 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.70 (s, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$), 6.83 (m, 6H, C_6H_3)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ (ppm) = 22.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$), 23.5 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 27.8 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 95.0 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$), 119.3 (s, C_6H_3), 123.3 (s, C_6H_3), 140.9 (s, C_6H_3), 150.5 (s, C_6H_3), 154.1 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$)
Raman	$\nu(\text{NN}) = 1572 \text{ cm}^{-1}$
EA(%)	berechnet: C 65.79, H 7.81, N 7.94
$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{K}_2$	gefunden: C 65.48, H 8.19, N 7.53
M	1058.92 g/mol

4.6.2 $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}](\eta^2\text{-P}_4)[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_2]$ (81**)**

0.3 g (0.28 mmol) von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu\text{-N}_2)[\text{K}_2]$ (**58b**) werden in 10 mL THF gelöst. Zur violetten Lösung werden 0.15 g (0.56 mmol) 18-Krone-6 in 10 mL THF zugegeben, wobei ein Farbumschlag nach rot zu beobachten ist. Zur roten Lösung werden 0.07 g (0.56 mmol) weißer Phosphor in 10 mL THF zugegeben, wobei ein Farbumschlag nach gelbrot zu beobachten ist. Die Lösung wird filtriert und auf 10 mL im Vakuum eingeeengt. Kristalle von $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}](\eta^2\text{-P}_4)[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_2]$ (**81**) werden bei -28°C erhalten.

Analytische Daten für $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}](\eta^2\text{-P}_4)[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_2]$ (**81**):

Ausbeute:	0.35 g (0.38 mmol, 70 % bezogen auf $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu\text{-N}_2)[\text{K}_2]$)
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_8\text{-THF}$)	δ (ppm) = 1.12 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz; 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),

	1.39 (s, 6H, C(CH ₃)CHC(CH ₃)),
	1.55 (d, ³ J _{H,H} = 6.9 Hz; 12H, CH(CH ₃) ₂),
	8H), 3.56 (s, CH ₂ (18-K-6), 24H),
	8H), 3.82 (sept, ³ J _{H,H} = 6.9 Hz; 4H, CH(CH ₃) ₂),
	4.44 (s, 1H, C(CH ₃)CHC(CH ₃)),
	6.69 (t, ³ J _{H,H} = 7.5 Hz; 2H, <i>p</i> -C ₆ H ₃),
	6.94 (d, ³ J _{H,H} = 7.5 Hz; 4H, <i>m</i> -C ₆ H ₃)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (d ₈ -THF) δ (ppm) =	-376.3 (t, ¹ J _{P,P} = 133 Hz; 2P),
	-210.6 (t, ¹ J _{P,P} = 133 Hz; 2P),
¹³ C{ ¹ H}-NMR(d ₈ -THF) δ (ppm) =	26.3 (s, CH(CH ₃) ₂), 28.5 (s, C(CH ₃)CHC(CH ₃)),
	71.1 (s, CH ₂ (18-K-6)), 94.9 (s, CH(CH ₃) ₂),
	122.7 (s, C(CH ₃)CHC(CH ₃)), 142.1 (s, C ₆ H ₃),
	150.8 (s, C ₆ H ₃), 156.9 (s, C(CH ₃)CHC(CH ₃))
EA(%)	berechnet: C 56.16, H 7.79, N 2.67
C ₄₉ H ₈₁ N ₂ NiKO ₈ P ₄	gefunden: C 55.75, H 7.65, N 2.47
M = 1046.39 g/mol	

4.6.3 [(^{Me}NacNac)Ni]₂(μ,η^{3:3}-P₃) (83)

0.34 g (0.3 mmol) [(^{Me}NacNac)Ni]₂(μ,η^{3:3}-*toluol*) (51) werden in 100 mL Hexan gelöst. Zur siedenden Lösung werden 40 mg (0.3 mmol) weißer Phosphor in 50 mL Hexan zugetropft. Die Lösung färbt sich von rot nach grün. Nach drei Stunden wird das Lösungsmittel abgezogen. Bei der säulenchromatographische Aufarbeitung (18 cm, Ø 4 cm, T = 25°C) wird eine grüne Bande mit einem Gemisch aus Hexan/Toluol (4/1) als [(^{Me}NacNac)Ni]₂(μ,η^{3:3}-P₃) (83) eluiert.

Analytische Daten für [(^{Me}NacNac)Ni]₂(μ,η^{3:3}-P₃) (83):

Ausbeute: 0.15 g (14.3 μmol, 48 % bezogen auf [(^{Me}NacNac)Ni]₂(μ,η^{3:3}-*toluol*))

Magnetische Messungen

Δv = 18.87 Hz; χ_D = - 626.94 * 10⁻⁶ emu/mol; T = 300 K;

μ_{eff} = 1.93 μ_B.

FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 1043.4 (100) [M^+], 418.6 (20) [$^{Me}NacNacH^+$]
EA (%)	berechnet: C 66.62, H 7.90, N 5.63
$C_{58}H_{82}N_4Ni_2P_3$	gefunden: C 65.99, H 7.75, N 5.22
$M = 1045.61$ g/mol	

4.6.4 [$\{(^{Me}NacNac)Ni\}_2(\mu,\eta^{3:3}-P_3)\}[(K@18-Krone-6)(thf)_3]$ (**84**)

0.52 g (0.5 mmol) [$\{(^{Me}NacNac)Ni\}_2(\mu,\eta^{3:3}-P_3)\}$ (**83**) und 68 mg (0.5 mmol) C_8K werden in 20 mL Toluol gelöst, wobei sich die Lösung braungrün färbt. Nach zwei Stunden bei Raumtemperatur wird über Kieselgur filtriert und 0.13 g (0.5 mmol) 18-Krone-6 zugegeben. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der braune Feststoff wird in 3 mL THF aufgenommen. Es werden 20 mL Hexan vorgelegt und unter diese Lösung wird die THF-Lösung geschichtet. Kristalle von [$\{(^{Me}NacNac)Ni\}_2(\mu,\eta^{3:3}-P_3)\}[(K@18-Krone-6)(thf)_3]$ (**95**) werden bei $-28^\circ C$ erhalten.

Analytische Daten für [$\{(^{Me}NacNac)Ni\}_2(\mu,\eta^{3:3}-P_3)\}[(K@18-Krone-6)(thf)_3]$ (**84**):

Ausbeute: 0.19 g (0.09 mmol, 24 % bezogen auf [$\{(^{Me}NacNac)Ni\}_2(\mu,\eta^{3:3}-P_3)\}$])

^{31}P -NMR (CD_3CN) δ (ppm) = -268.9 (s, P).

ESI-MS (CH_3CN) Kationen: m/z (%) = 303.0 (100) [$K@18-Krone-6^+$]

Anionen: m/z (%) = 1045.6 (100) [M^-], 555.2 (100) [$C_{33}H_{47}N_4Ni^-$],

535.2 (40) [$C_{29}H_{41}N_2NiP_2^-$], 507.2 (20) [$C_{29}H_{41}N_2NiP^-$].

4.6.5 [$\{(^{Me}NacNac)Ni\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_4)\}[K_2]$ (**85**)

100 mg (0.1 mmol) von [$\{(^{Me}NacNac)Ni\}_2(\mu,\eta^{3:3}-toluol)\}$ (**51**) und 12.4 mg weißer Phosphor (0.1 mmol) werden in 10 mL Toluol gelöst. Zur grünen Lösung werden 28.4 mg (0.21 mmol) C_8K zugegeben. Ein Farbumschlag nach rot ist innerhalb weniger Minuten zu beobachten. Nach drei Stunden bei Raumtemperatur wird die Lösung über Kieselgur filtriert und auf etwa 5 mL im Vakuum eingeeengt. Kristalle von [$\{(^{Me}NacNac)Ni\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_4)\}[K_2]$ (**85**) werden bei $-28^\circ C$ innerhalb weniger Tage erhalten.

Analytische Daten für [$\{(^{Me}NacNac)Ni\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_4)\}[K_2]$ (**85**):

Ausbeute: 0.02 g (17.3 μ mol, 17 % bezogen auf [$\{(^{Me}NacNac)Ni\}_2(\mu,\eta^{3:3}-toluol)\}$])

1H -NMR (C_6D_6) δ (ppm) = 1.01 (d, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz; 12H, $CH(CH_3)_2$),

1.05 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz; 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),1.43 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz; 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),1.46 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$),1.97 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz; 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),2.10 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$),3.84 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz; 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),5.06 (s, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$),5.31 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz; 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),6.41 (s, 1H, C_6H_3), 6.43 (s, 1H, C_6H_3),6.45 (s, 1H, C_6H_3), 6.89 (s, 3H, C_6H_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6) $\delta(\text{ppm}) =$ 80.3 (s)

EA(%) berechnet: C 62.61, H 7.28, N 4.49

 $\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{K}_2\text{P}_4$ gefunden: C 62.34, H 7.27, N 4.22 $M = 1154.78$ g/mol

4.6.6 [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$] (**88**)

5.5 g (18.3 mmol) graues Arsen werden bei 750°C in gelbes Arsen überführt und der dabei entstandene Arsendampf wird in siedendes Toluol (250 mL) eingeleitet.^[38] 0.49 g (0.47 mmol) 0.49 g (0.47 mmol) [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-toluol})$] (**51**) werden in 50 mL Toluol gelöst. Diese rote Lösung wird in die 60°C warme Arsenlösung gegeben und bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Von der restlichen braunen Lösung wird das Lösungsmittel am Vakuum vollständig entfernt. Der bräunliche Feststoff wird auf 2 g Kieselgel adsorbiert. Durch säulenchromatographische Aufarbeitung (17 cm, \varnothing 4cm, $T = +20^\circ\text{C}$) wird eine braune Bande mit Hexan eluiert. Kristalle von [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$] (**88**) werden aus einer konzentrierten Hexanlösung bei 8°C innerhalb weniger Tage erhalten.

Analytische Daten für [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$] (**88**):

Ausbeute: 0.45 g (0.38 mmol, 81 % bezogen auf [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-toluol})$])

Magnetische Messungen $\Delta\nu = 18.79$ Hz; $\chi_D = -677.64 \cdot 10^{-6}$ emu/mol; $T = 300$ K;

$$\mu_{\text{eff}} = 1.96 \mu_{\text{B.}}$$

FD-MS (Toluol) m/z (%) = 1175.2 (100) [M^+], 418.6 (20) [$^{\text{Me}}\text{NacNacH}^+$]

EA(%) berechnet: C 59.16, H 7.02, N 4.76

$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{As}_3$ gefunden: C 60.51, H 7.00, N 4.23

$M = 1175.29 \text{ g/mol}$

4.6.7 [$\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)\}[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (**89**)

4.6 g (15.3 mmol) graues Arsen werden bei 750°C in gelbes Arsen überführt und der dabei entstandene Arsendampf wird in siedendes Toluol (250 mL) eingeleitet.^[38] Die Toluollösung wird mit einem Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. 0.35 g (0.3 mmol) [$\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu\text{-N}_2)\}[\text{K}_2]$ (**58b**) werden in 25 mL Toluol gelöst und zu dieser Arsenlösung gegeben. Diese Reaktionslösung wird im Dunklen für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel abkondensiert. Der braune Feststoff wird in THF aufgenommen und es werden 0.18 g (0.3 mmol) 18-Krone-6 zugegeben. Die braune Lösung wird über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum auf die Hälfte eingengt. Kristalle von [$\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)\}[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (**89**) werden bei -28°C erhalten.

Analytische Daten für [$\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)\}[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (**89**):

Ausbeute: 0.15 g (0.09 mmol, 30 % bezogen auf [$\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu\text{-N}_2)\}[\text{K}_2]$)

$^1\text{H-NMR}$ ($d_8\text{THF}$) $\delta(\text{ppm}) =$

- 0.94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$; 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),
- 1.26 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$; 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),
- 1.28 (br s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$),
- 3.47 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8 \text{ Hz}$; 4H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),
- 3.63 (s, $\text{CH}_2(18\text{-K-6})$, 24H),
- 4.32 (s, 1H, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$),
- 6.73 (s, 1H, C_6H_3), 6.84 (s, 2H, C_6H_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ ($d_8\text{THF}$) $\delta(\text{ppm}) =$

- 23.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$)
- 26.2 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.3 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$),
- 32.4 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 71.2 (s, $\text{CH}_2(18\text{-K-6})$),
- 95.2 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHC}(\text{CH}_3)$)

122.7 (s, C₆H₃), 123.2 (s, C₆H₃), 140.9 (s, C₆H₃),

154.9 (s, C(CH₃)CHC(CH₃))

ESI-MS (CH₃CN)

Kationen: m/z (%) = 303.0 (100) [K@18-Krone-6⁺]

Anionen: m/z (%) = 1202.9 (80) $[M^- + O_2]$.

$$1109.6 [\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{AsO}_5]^-.$$
$$M = 1694.58 \text{ g/mol};$$

4.6.8 $[\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (87)

4.6 g (15.3 mmol) graues Arsen werden bei 750°C in gelbes Arsen überführt und der dabei entstandene Arsendampf wird in siedendes Toluol (250 mL) eingeleitet.^[38] 0.52 g (0.5 mmol) $[[(\text{}^{\text{Me}}\text{NacNacNi})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-toluol})]$ (**51**) werden in 50 mL Toluol gelöst. Diese rote Lösung wird bei Raumtemperatur zur Arsenlösung gegeben und über zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Von der grünbraunen Lösung wird das Lösungsmittel am Vakuum vollständig entfernt. Der braune Feststoff wird mit Diethylether extrahiert und über Kieselgur filtriert. Kristalle von $[[(\text{}^{\text{Me}}\text{NacNacNi})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**87**) werden aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei 8°C erhalten.

Analytische Daten für $\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)$ (**87**):

Ausbeute: 0.24g (0.19 mmol, 38% bezogen auf $[(\text{Me-NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-toluol})$)

¹ H-NMR (C ₆ D ₆)		δ (ppm) =	0.94 (s, 6H, C(CH ₃)CHC(CH ₃)),
			1.15 (d, ³ J _{H,H} = 6.6 Hz; 12H CH(CH ₃) ₂),
			1.29 (d, ³ J _{H,H} = 6.6 Hz; 12H, CH(CH ₃) ₂),
			3.43 (sept, ³ J _{H,H} = 6.6 Hz; 4H, CH(CH ₃) ₂),
			3.97 (s, 1H, C(CH ₃)CHC(CH ₃)),
			6.13 (t, ³ J _{H,H} = 7.7Hz; 2H, <i>p</i> -C ₆ H ₃),
			7.47 (d, ³ J _{H,H} = 7.7Hz; 4H, <i>m</i> -C ₆ H ₃)

$$^{13}\text{C-NMR (C}_6\text{D}_6) \quad \delta \text{ (ppm)} = \quad 26.1 \text{ (s, CH(CH}_3)_2), 26.7 \text{ (s, C(CH}_3\text{)CHC(CH}_3\text{))},$$

⁴ Die Molekülonenpeaks, in denen Sauerstoff vorkommt, lassen sich auf die Sauerstoffempfindlichkeit dieser Substanz und der Aufnahme der Massenspektren an Luft zurückführen.

27.8 (s, CH(CH₃)₂), 38.1 (s, CH(CH₃)₂),

100.2 (s, C(CH₃)CHC(CH₃)), 120.2 (s, C₆H₃),

123.3 (s, C₆H₃), 148.0 (s, C₆H₃), 151.2 (s, C₆H₃),

159.0 (s, C(CH₃)CHC(CH₃))

FD-MS (Toluol)

m/z (%) = 1252.2 (100) [M⁺], 418.6 (20) [^{Me}NacNacH⁺]

4.7 β-Diketiminatoverbindungen des Eisens

4.7.1 [^{Me}₂NacNac)Fe]₄(μ₄,η^{2:2:2:2}-P₈) (90)

In einem Schlenk werden 0.943g (2.0 mmol) von [^{Me}₂NacNac)Fe](η⁶-toluol) (**45b**) in 50 mL Toluol gelöst. Zur roten Lösung werden 0.506g (4.0 mmol) weißer Phosphor in 20 mL Toluol zugegeben. Die Lösung färbt sich innerhalb weniger Minuten gelb und nach einer Stunde ist die Lösung rot. Nach 16 Stunden wird das Lösungsmittel auf 30 mL am Vakuum eingengt und über Kieselgur filtriert. Aus dieser Lösung werden innerhalb eines Tages rote Kristalle von [^{Me}₂NacNac)Fe]₄(μ₄,η^{2:2:2:2}-P₈) (**90**) bei 8°C erhalten.

Analytische Daten für [^{Me}₂NacNac)Fe]₄(μ₄,η^{2:2:2:2}-P₈) (**90**):

Ausbeute: 0.05 g (29.6 μmol, 59 % bezogen auf [^{Me}₂NacNac)Fe](η⁶-toluol))

Magnetische Messungen

Δv = 148,30 Hz; χ_D = - 923,93 · 10⁻⁶ emu/mol; T = 300 K;

μ_{eff} = 7.55 μ_B.

FD-MS (Toluol)

m/z (%) = 1692.7 (100) [M⁺]

EA(%)

berechnet: C 59.60, H 5.95, N 6.62

C₈₄H₁₀₀N₈Fe₄P₈

gefunden: C 61.11, H 6.38, N 6.62

M = 1692.92 g/mol

4.7.2 [^{Me}₂NacNac)Fe]₄(μ₄,η^{2:2:2:2}-As₈) (92)

3.6 g (11.3 mmol) graues Arsen werden bei 750°C in gelbes Arsen überführt und der dabei entstandene Arsendampf wird in siedendes Toluol (250 mL) eingeleitet.^[38] Diese Arsenlösung wird mittels Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. 0.190g (0.3 mmol) [^{Me}₂NacNac)Fe](η⁶-toluol) (**45b**) werden in 50 mL Toluol gelöst und zur Arsenlösung gegeben. Die Lösung wird für eine Stunde im Dunklen gerührt, von der orangebraunen Lösung wird das Lösungsmittel

abkondensiert. Der rotbraune Feststoff wird in Toluol aufgenommen und über Kieselgur filtriert. Kristalle von $[\{({}^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-As}_8)]$ (**92**) werden bei 8°C erhalten.

Analytische Daten für $[\{({}^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-As}_8)]$ (**92**):

Ausbeute: 0.02 g (9.8 μmol , 20 % bezogen auf $[\{({}^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}\}(\eta^6\text{-toluol})]$)

Magnetische Messungen $\Delta\nu = 84.30 \text{ Hz}$; $\chi_D = -1060.76 \cdot 10^{-6} \text{ emu/mol}$; $T = 300 \text{ K}$;

$\mu_{\text{eff}} = 5.62 \mu_B$;

FD-MS (Toluol) m/z (%) = 2043.7 (100) $[\text{M}^+]$

EA (%) berechnet: C 52.18, H 5.25, N 5.03

$\text{C}_{98}\text{H}_{116}\text{N}_8\text{Fe}_4\text{As}_8$ gefunden: C 52.40, H 5.58, N 4.99

$M = 2228.78 \text{ g/mol}$

5 Kristallographischer Teil

5.1 Allgemeines

Die Kristallstrukturbestimmungen wurden entweder an einem Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) Gemini R Ultra Diffraktometer mit Cu- oder Mo-Strahlung mit einer sealed-tube-Röhre und einem Ruby CCD-Detektor oder an einem Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) SuperNova-Gerät mit microfocus-Cu-Quelle und Atlas CCD-Detektor durchgeführt. Es wurde entweder eine semi-empirische^[120] oder eine analytische^[121] Absorptionskorrektur durchgeführt. Zur Strukturlösung wurden die Programme SUPERFLIP^[122], SIR-92^[123] und SHELXS-97^[124] eingesetzt und die Strukturmodelle anschließend mit SHELXL-97^[124] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von F^2 verfeinert. Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit den Programmen SCHAKAL99 angefertigt.^[125] Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, andernfalls wird dies erwähnt. Die Wasserstoffatome wurden nach dem Reitermodell in idealisierten Positionen isotrop verfeinert. Für eingesetzte *least square restraints* werden die in SHELXL^[124]-Befehlen üblichen Abkürzungen verwendet: *EADP* (gleiche anisotrope Auslenkungsparameter/ADPs), *DFIX* (vorgegebener Abstand), *ISOR* (isotropere ADPs), *SADI* (gleicher Abstand), *SIMU* (ähnliche ADPs).

5.2 Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen

5.2.1 $[\{\text{Cp}^{\text{''''}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{As}_2)\}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]$ (30b)

Verbindung **30b**·CH₂Cl₂ kristallisiert bei -28°C in Form von schwarzgrünen Blöcken. Für das fehlgeordnete Dichlormethanmolekül wurden SADI Restraints verwendet.

Summenformel	C ₃₅ H ₆₀ Co ₂ As ₄ Cl ₂	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	967.25	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zellparameter Å bzw. °	17.893(1)	90
	19.9249(11)	107.903(5)
	11.6299(5)	90
	3945.5(4)	
Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße /mm ³	0.58 x 0.37 x 0.35	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.628	
$F(000)$	1952	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	4.328	
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.529/1.000	
Absorptionskorrektur	Multi-scan	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	0.71073 (Mo)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	13850/6515 (0.0241)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5548	
Indexbereich hkl	-27 ≤ h ≤ 26	
	-17 ≤ k ≤ 28	
	-17 ≤ l ≤ 10	
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	2.69/32.75/30.50	
Completeness (θ_{full})	0.999	
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	6515/3/212	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0393/0.0950	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0496/0.0999	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.108	
Max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.909/-0.904	

5.2.2 [(Cp^{'''}Co)₄(μ₄,η^{4:4:2:2:1:1}-As₁₀)] (35)

Verbindung **35** kristallisiert aus einer konzentrierten Hexanlösung bei 8°C in Form von braunen Blöcken. Die wR_2 -Werte sind wegen einer nicht berücksichtigten Fehlordnung der Cyclopentadienylringe erhöht.

Summenformel	C ₆₈ H ₁₁₆ Co ₄ As ₁₀	
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	1918.53	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellparameter Å bzw. °	10.3921(5)	62.530(5)
	14.3707(7)	76.535(5)
	14.8262(8)	79.819(4)
	1904.35(19)	
Formeleinheiten Z	1	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße /mm ³	0.11 x 0.09 x 0.04	
Röntgenographische Dichte $\rho/Mg \cdot m^{-3}$	1.673	
$F(000)$	962	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	11.799	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.202/0.524	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	22490/7152 (0.0363)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6114	
Indexbereich hkl	$-12 \leq h \leq 12$	
	$-17 \leq k \leq 15$	
	$-18 \leq l \leq 18$	
Messbereich $\theta_{min}/\theta_{full}/\theta_{max}/^\circ$	3.41/70.82/70.82	
Completeness (θ_{full})	0.972	
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	7152/0/295	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0765/0.2087	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0846/0.2161	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.048	
Max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.699/-0.928	

5.2.3 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_3(\mu_3, \eta^{4:4:2:1}\text{-As}_{12})]$ (**64**)

Kristalle von **64** werden aus einer konzentrierten Hexanlösung bei 8°C in Form von schwarzbraunen Blöcken erhalten.

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{Co}_3\text{As}_{12}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1776.04	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zellparameter Å bzw. °	28.9202(3)	90
	15.7899(1)	112.752(1)
	29.9375(3)	90
	1832.24(3)	
Formeleinheiten Z	8	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.08 x 0.04 x 0.01	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.872	
$F(000)$	6960	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	13.346	
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.563/0.916	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	38088/11768 (0.0451)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10049	
Indexbereich hkl	$-35 \leq h \leq 34$	
	$-16 \leq k \leq 19$	
	$-36 \leq l \leq 33$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\text{max}}/^\circ$	3.20/70.37/70.49	
Completeness (θ_{full})	0.975	
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	11768/0/622	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0272/0.0555	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0363/0.0589	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.033	
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.914/-0.489	

5.2.4 $[(\text{Cp}'''\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:3}\text{-As}_5)]\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ (67)

Kristalle von Verbindung **67** werden aus einer konzentrierten Hexanlösung bei -28°C in Form von grünen Stäbchen erhalten. Mit PLATON/SQUEEZE wurden zwei stark fehlgeordnete Hexanmoleküle in dem Strukturmodell nicht berücksichtigt.

Summenformel	$\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{Co}_2\text{As}_5\text{W}_2\text{O}_{10}$
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1607.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zellparameter Å bzw. °	30.1826(10) 90
	21.3601(6) 101.147(4)
	20.3059(8) 90
	12884.3(8)
Formeleinheiten Z	8
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.20 x 0.08 x 0.04
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.662
$F(000)$	6152
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	13.633
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.152/0.617
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	22946/10833 (0.0376)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7596
Indexbereich hkl	$-35 \leq h \leq 35$
	$-23 \leq k \leq 25$
	$-22 \leq l \leq 23$
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	2.98/66.63/65.08
Completeness (θ_{full})	0.988
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	10833/0/586
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0501/0.1337
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0668/0.1398
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	0.972
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	3.098/-1.169

5.2.5 $[\{W(CO)_3\}_4\{\mu_3-AsW(CO)_5\}_4] (68) \cdot CH_2Cl_2$

$68 \cdot CH_2Cl_2$ kristallisiert in Form von schwarzen Plättchen aus seiner konzentrierten Dichlormethanolösung bei $-28^\circ C$.

Summenformel	$C_{33}H_2As_4W_8O_{32}Cl_2$
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	2751.65
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Zellparameter Å bzw. °	17.6320(3) 90
	23.6745(3) 101.2520(10)
	13.1645(2) 90
	5389.61(14)
Formeleinheiten Z	4
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallgröße $/mm^3$	0.12 x 0.08 x 0.01
Röntgenographische Dichte $\rho/Mg \cdot m^{-3}$	3.391
$F(000)$	4856
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	35.085
Transmission T_{min}/T_{max}	0.116/0.618
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	11258/5227 (0.0311)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4532
Indexbereich hkl	$-21 \leq h \leq 21$
	$-28 \leq k \leq 27$
	$-11 \leq l \leq 15$
Messbereich $\theta_{min}/\theta_{full}/\theta_{max}/^\circ$	3.16/72.74/72.87
Completeness (θ_{full})	0.971
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	5227/0/370
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0262/0.0638
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0326/0.0688
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.046
Max./min. Restelektronendichte $/e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.001/-0.000

5.2.6 [$\{[Cp^*Co(\mu,\eta^{2:2}-As_2)]_2CuCl\}_2$] (69)·CH₂Cl₂

Kristalle von **69** werden durch Übersichten einer Dichlormethanolösung von **30b** mit einer CuCl-Lösung aus Acetonitril erhalten. Die Kristalle von **69** können als schwarze Blöcke bezeichnet werden. Verbindung **69** wurde als Zwillig mit HKLF5 verfeinert. Der BASF Wert beträgt 0.4916(6). Für zwei Kohlenstoffatome der *tert*-Butylgruppen wurden mit ISOR Restraints verwendet

Summenformel	C ₆₉ H ₁₁₈ Co ₄ As ₈ Cu ₂ Cl ₂
Molare Masse <i>M</i> /g·mol ⁻¹	2051.61
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Zellparameter Å bzw. °	10.0222(4) 78.050(3) 13.7635(5) 72.800(4) 16.5642(6) 70.169(4) 2038.72(15)
Formeleinheiten <i>Z</i>	1
Messtemperatur <i>T</i> /K	123(1)
Kristallgröße /mm ³	0.21 x 0.15 x 0.07
Röntgenographische Dichte ρ /Mg·m ⁻³	1.671
<i>F</i> (000)	1030
Absorptionskoeffizient μ /mm ⁻¹	4.696
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.424/0.724
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge λ /Å	0.71073 (Mo)
Gemessene Reflexe	13369
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	9185
Indexbereich <i>hkl</i>	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21
Messbereich $\theta_{min}/\theta_{full}/\theta_{max}/^\circ$	2.84/28.15/26.00
Completeness (θ_{full})	0.992
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	13369/12/425
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0418/0.0981
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0682/0.1033
<i>Goodness-of-fit</i> für <i>S</i> (<i>F</i> ²)	0.952
Max./min. Restelextronendichte /e·Å ⁻³	2.440/-0.542

5.2.7 Umsetzung von $[\{\text{Cp}'''\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}]$ (**30b**) mit CuBr

Kristalle werden durch Überschichten einer Dichlormethanolösung von **30b** mit einer CuBr-Lösung aus Acetonitril erhalten. Die Kristalle können als schwarze Blöcke bezeichnet werden. Aufgrund von Verzwilligung konnte keine Molekülstruktur erhalten werden.

Zellparameter:

$a = 10.02 \text{ \AA}$	$\alpha = 78.05^\circ$
$b = 13.76 \text{ \AA}$	$\beta = 72.8^\circ$
$c = 16.56 \text{ \AA}$	$\gamma = 70.16^\circ$
$V = 2040.1 \text{ \AA}^3$	

5.2.8 $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}]$ (70)

Verbindung **70** kristallisiert aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung bei -28°C in Form von braunen Blöcken.

Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{58}\text{Co}_2\text{As}_4\text{W}_1\text{O}_5$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1208.24	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellparameter Å bzw. °	10.9946(4)	69.969(4)
	12.5779(5)	79.274(4)
	17.5607(8)	70.970(4)
	2149.27(17)	
Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.11 x 0.04 x 0.01	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.867	
$F(000)$	1184	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	14.547	
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.411/0.830	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	23193/8457 (0.0322)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7722	
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 10$	
	$-15 \leq k \leq 15$	
	$-21 \leq l \leq 21$	
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	3.90/73.87/66.49	
Completeness (θ_{full})	0.993	
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	8457/0/478	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0268/0.0665	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0307/0.0690	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.032	
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.860/-0.831	

5.2.9 $[\{\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2] (66) \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

66 kristallisiert aus einer konzentrierten Dichlormethanolösung bei -28°C in Form von braunen Blöcken.

Summenformel	$\text{C}_{89}\text{H}_{118}\text{Co}_4\text{As}_8\text{Cl}_2\text{W}_4\text{O}_{20}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	3149.18	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellparameter Å bzw. °	12.7602(2)	90
	22.9033(3)	106.794(2)
	18.5559(3)	90
	5191.68(15)	
Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.26 x 0.05 x 0.03	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	2.014	
$F(000)$	3028	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	16.639	
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.100/0.656	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	17098/9552 (0.0477)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7831	
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 11$ $-25 \leq k \leq 27$ $-21 \leq l \leq 22$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\text{max}}/^\circ$	3.15/70.76/70.76	
Completeness (θ_{full})	0.957	
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	9552/0/595	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0529/0.1432	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0648/0.1529	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.038	
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1.970/-2.638	

5.2.10 [(Cp^{''''}Co)₂(μ,η^{4:4}-As₄)] [Al{OC(CF₃)₃]₄]₂ (71) · 0.5 CH₂Cl₂

Verbindung **71** kristallisiert aus seiner konzentrierten Dichlormethanolösung, die mit Hexan überschichtet wurde bei Raumtemperatur in Form von grünbraunen Platten. Die wR_2 -Werte sind wegen der Fehlordnung der Lösungsmittelmoleküle erhöht.

Summenformel	C _{66.5} H ₅₉ Co ₂ As ₄ Al ₂ ClF ₇₂ O ₈
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	2861.09
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
Zellparameter Å bzw. °	16.2595(2) 90 26.4319(4) 103.971(2) 23.4564(3) 90 9782.6(2)
Formeleinheiten Z	4
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallgröße /mm ³	0.27 x 0.17 x 0.02
Röntgenographische Dichte $\rho/Mg \cdot m^{-3}$	1.943
$F(000)$	5596
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	6.336
Transmission T_{min}/T_{max}	0.639/1.000
Absorptionskorrektur	Multi-scan
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	39471/19235 (0.0601)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12720
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 20$ $-27 \leq k \leq 32$ $-19 \leq l \leq 28$
Messbereich $\theta_{min}/\theta_{full}/\theta_{max}/^\circ$	3.26/73.87/73.87
Completeness (θ_{full})	0.971
Daten/Restraints/Parameter	19235/0/1429
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0678/0.1810
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0930/0.1932
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.003
Max./min. Restelektronendichte $/e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.001/-0.000

5.2.11 [^{Me}NacNac)CoBr₂][Li(thf)₄] (74)

Grüne Blöcke von **74** werden aus einer konzentrierten THF-Lösung bei 8°C erhalten. Ein THF Molekül ist über zwei Positionen mit einer Besetzung 70:30 fehlgeordnet. Hierzu wurden ISOR-Constraints verwendet.

Summenformel	C ₄₅ H ₇₃ N ₂ CoBr ₂ LiO ₄	
Molare Masse <i>M</i> /g·mol ⁻¹	931.72	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pca</i> 2 ₁	
Zellparameter Å bzw. °	16.9687(2)	90
	18.9775(2)	90
	14.7489(2)	90
	4749.49(10)	
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	
Messtemperatur <i>T</i> /K	123(1)	
Kristallgröße /mm ³	0.23 x 0.18 x 0.10	
Röntgenographische Dichte <i>ρ</i> /Mg·m ⁻³	1.303	
<i>F</i> (000)	1956	
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> /mm ⁻¹	5.109	
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.511/0.702	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge <i>λ</i> /Å	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	8996/5678 (0.0317)	
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4924	
Indexbereich <i>hkl</i>	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 19	
	-18 ≤ <i>k</i> ≤ 22	
	-17 ≤ <i>l</i> ≤ 10	
Messbereich <i>θ</i> _{min} / <i>θ</i> _{full} / <i>θ</i> _{max} /°	3.49/66.63/66.63	
Completeness (<i>θ</i> _{full})	0.960	
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	5678/13/525	
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0371/0.0875	
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0425/0.0953	
Goodness-of-fit für S(<i>F</i> ²)	0.996	
Max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.520/-0.690	
Flack Parameter	-0.022(4)	

5.2.12 [^{Me}NacNac)Co(η^6 -toluol)] (46b)

Verbindung **46b** kristallisiert aus einer konzentrierten Diethyletherlösung bei -28°C in Form von roten Platten.

Summenformel	C ₃₆ H ₄₉ N ₂ Co	
Molare Masse $M/g \cdot mol^{-1}$	568.70	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellparameter Å bzw. °	9.5541(6)	76.020(7)
	12.3444(11)	81.715(6)
	13.7398(10)	87.652(6)
	1556.0(2)	
Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße $/mm^3$	0.14 x 0.07 x 0.02	
Röntgenographische Dichte $\rho/Mg \cdot m^{-3}$	1.214	
$F(000)$	612	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	4.501	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.661/0.930	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	10157/5979 (0.0484)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5418	
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 11$	
	$-15 \leq k \leq 14$	
	$-16 \leq l \leq 11$	
Messbereich $\theta_{min}/\theta_{full}/\theta_{max}/^\circ$	3.69/73.33/67.50	
Completeness (θ_{full})	0.989	
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	5979/0/363	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0548/0.1343	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0609/0.1399	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.081	
Max./min. Restelektronendichte $/e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.504/-0.498	

5.2.13 [$\{(\text{MeNacNac})\text{Co}\}_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)$] (75)

Verbindung **75** kristallisiert aus einer konzentrierten THF-Lösung bei -28°C in Form von braunroten Prismen. Es wurden ISOR-Restraints für ein *iso*-Propyl-Kohlenstoffatom verwendet. Die hohe Restelektronendichte ist auf eine Fehlordnung der P_2 -Einheit zurückzuführen, die nicht verfeinert werden konnte.

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Co}_2\text{P}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1077.02	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellparameter Å bzw. °	14.2494(5)	90
	13.4261(5)	105.963(3)
	14.9634(7)	90
	2752.3(2)	
Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.10 x 0.10 x 0.08	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.300	
$F(000)$	1144	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	6.124	
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.575/1.000	
Absorptionskorrektur	Multi-Scan	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	12238/4300 (0.0216)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3850	
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 16$	
	$-15 \leq k \leq 15$	
	$-16 \leq l \leq 17$	
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	3.79/62.75/62.75	
Completeness (θ_{full})	0.972	
Daten/Restraints/Parameter	4300/6/317	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0525/0.1423	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0583/0.1490	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.045	
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	2.115/-0.645	

5.2.14 [$\{(\text{MeNacNac})\text{Co}\}_2(\mu,\eta^{3:3}\text{-P}_3)$] (76)

Kristalle von **76** werden aus einer konzentrierten, mit 5 mL Acetonitril überschichteten, THF-Lösung in Form von braunen Blöcken erhalten. Es findet eine Phasenumwandlung der Kristalle zwischen 183 und 193 K statt, deswegen wurde der Kristalle bei 193 K gemessen.

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Co}_2\text{P}_3$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1046.05	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zellparameter Å bzw. °	14.3774(3)	90
	13.4617(2)	105.615(2)
	15.0049(2)	90
	2796.93(9)	
Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	193(1)	
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.37 x 0.20 x 0.14	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.242	
$F(000)$	1114	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	0.718	
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.810/0.910	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	0.71073 (Mo)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	22627/6924 (0.0240)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5988	
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 19$	
	$-16 \leq k \leq 18$	
	$-20 \leq l \leq 19$	
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	2.82/25.00/29.47	
Completeness (θ_{full})	0.998	
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	6924/0/336	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0424/0.0995	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0505/0.1053	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.045	
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1.044/-1.023	

5.2.15 [$\{(\text{MeNacNac})\text{Co}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)$] (78)

Kristalle von **78** werden aus einer konzentrierten, mit 10 mL Acetonitril überschichteten, THF-Lösung in Form von braunen Blöcken erhalten. Der *cyclo*-As₃-Ring ist über 4 Positionen zu 25:25:25:25 fehlgeordnet. Hierfür wurden DFIX- und SIMU-Restraints verwendet. Es wurden SADI-Restraints für ein *iso*-Propyl-Kohlenstoffatom, das 50:50 fehlgeordnet ist, verwendet.

Summenformel	C ₅₈ H ₈₂ N ₄ Co ₂ As ₃
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1177.90
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter Å bzw. °	14.3404(3) 90
	13.4636(2) 105.764(2)
	15.0153(2) 90
	2790.02(9)
Formeleinheiten Z	2
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.81 x 0.65 x 0.13
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.402
$F(000)$	1222
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	6.927
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.262/0.706
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	12209/4837 (0.0337)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4630
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 16$
	$-10 \leq k \leq 15$
	$-17 \leq l \leq 14$
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	3.78/66.44/66.44
Completeness (θ_{full})	0.986
Daten/Restraints/Parameter	4837/42/354
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0690/0.1854
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0710/0.1879
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.055
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1.123/-1.558

5.2.16 [$\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu\text{-N}_2)\}[\text{K}_2]$] (58b)

Kristalle von **58b** werden aus seiner konzentrierten Hexanlösung bei 8°C in Form von schwarzvioletten Nadeln erhalten.

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{K}_2\text{N}_6\text{Ni}_2$
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1058.88
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
Zellparameter Å bzw. °	10.6708(2) 90
	23.1096(5) 90
	23.13390(4) 90
	5706.03(19)
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Messtemperatur <i>T</i> /K	123(1)
Kristallgröße /mm ³	0.35 x 0.03 x 0.02
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.233
<i>F</i> (000)	2264
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2.427
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.667/0.957
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)
Gemessene/ unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	15265/5300 (0.0473)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4041
Indexbereich <i>hkl</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 12
	-27 ≤ <i>k</i> ≤ 27
	-28 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\text{max}}/^\circ$	3.82/70.63/67.50
Completeness (θ_{full})	0.994
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	5300/0/318
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0528/0.1413
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0708/0.1606
Goodness-of-fit für <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.017
Max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.666/-0.466

5.2.17 [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}(\eta^2\text{-P}_4)\text{K}[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_2]$] (81)

Verbindung **81** kristallisiert in Form von orangen Blöcken aus einer konzentrierten THF-Lösung die unter 20 mL Hexan geschichtet wurde bei -28°C . Der Kronenether ist über zwei Positionen mit einer Besetzung von 80:20 fehlgeordnet. Für den fehlgeordneten Kronenether wurden SADI- und ISOR-Restraints verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{49}\text{H}_{81}\text{KN}_2\text{NiO}_8\text{P}_4$
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1047.83
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter Å bzw. °	22.6627(2) 90
	10.8342(1) 99.292(1)
	23.2949(1) 90
	5644.60(8)
Formeleinheiten Z	4
Messtemperatur T/K	153(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.25 x 0.18 x 0.11
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.233
$F(000)$	2240
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2.616
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.562/0.784
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	25426/9726 (0.0350)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8535
Indexbereich hkl	$-19 \leq h \leq 26$
	$-12 \leq k \leq 11$
	$-27 \leq l \leq 26$
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	3.85/66.56/66.56
Completeness (θ_{full})	0.977
Daten/Restraints/Parameter	9726/168/796
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0491/0.1377
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0544/0.1446
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.044
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.536/-0.333

5.2.18 [$\{(\text{Me}^{\text{NacNac}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)\}$] (83)

Aus einer konzentrierten Hexanlösung werden Kristalle von **83** bei 8°C in Form von grünen Stäbchen erhalten.

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{P}_3$
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1045.57
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Zellparameter Å bzw. °	19.0859(2) 90
	23.0113(2) 90
	25.6871(2) 90
	11281.6(2)
Formeleinheiten <i>Z</i>	8
Messtemperatur <i>T</i> /K	123(1)
Kristallgröße /mm ³	0.31 x 0.04 x 0.03
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.231
<i>F</i> (000)	4472
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	1.923
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.751/0.953
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)
Gemessene/ unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	77487/10689 (0.0442)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8678
Indexbereich <i>hkl</i>	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23
	-27 ≤ <i>k</i> ≤ 27
	-30 ≤ <i>l</i> ≤ 26
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\text{max}}/^\circ$	3.44/70.65/70.65
Completeness (θ_{full})	0.986
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	10689/0/624
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ ($I > 2\sigma(I)$)	0.0386/0.0916
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0516/0.0999
Goodness-of-fit für <i>S</i> (<i>F</i> ²)	1.013
Max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.085/-0.752

5.2.19 [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu,\eta^{3:3}\text{-P}_3)\text{[(K@18-Krone-6)(thf)}_3\text{]}]$ (**84**)

Verbindung **84** kristallisiert bei -28°C in Form von braunen Blöcken aus einer konzentrierten THF-Lösung die unter 20 mL Hexan geschichtet wurde. Der *cyclo*- P_3 -Ring ist über zwei Positionen mit einer Besetzung von 85:15% fehlgeordnet. Für ein stark fehlgeordnetes THF-Molekül wurden SADI- und ISOR-Restraints verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{82}\text{H}_{114}\text{P}_3\text{KN}_4\text{Ni}_2\text{O}_9$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1549.16	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellparameter Å bzw. °	13.0381(3)	102.687(3)
	13.6462(4)	94.055(2)
	24.4999(9)	91.751(2)
	4278.31(15)	
Formeleinheiten Z	1	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.13 x 0.08 x 0.08	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.214	
$F(000)$	1652	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	1.956	
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.849/0.905	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	25872/13142 (0.0319)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10722	
Indexbereich hkl	$-14 \leq h \leq 12$	
	$-15 \leq k \leq 15$	
	$-27 \leq l \leq 25$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\text{max}}/^\circ$	3.32/63.35/63.35	
Completeness (θ_{full})	0.972	
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	13142/29/1023	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0523/0.1456	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0658/0.1579	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.040	
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.569/-0.335	

5.2.20 [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)\text{][K}_2\text{] (85) \cdot toluol$

Verbindung **85** kristallisiert in Form von braunen Blöcken aus einer konzentrierten Toluollösung bei -28°C . Die hohe Restelektronendichte ist auf eine Fehlordnung der P_2 -Einheit zurückzuführen, die nicht sinnvoll verfeinert werden konnte. Für das Toluolmolekül wurden SAME-Restraints verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{86}\text{H}_{114}\text{K}_2\text{N}_4\text{Ni}_2\text{P}_4$
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1523.27
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zellparameter \AA bzw. $^\circ$	14.2893(2) 90
	14.5320(1) 98.780(1)
	19.6832(2) 90
	4039.36(9)
Formeleinheiten Z	2
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	$0.21 \times 0.16 \times 0.10$
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.252
$F(000)$	1624
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2.591
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.647/0.797
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{\AA}$	1.54178 (Cu)
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	16309/6977 (0.0336)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6517
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 15$
	$-17 \leq k \leq 16$
	$-22 \leq l \leq 23$
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	3.58/66.66/66.66
Completeness (θ_{full})	0.976
Daten/Restraints/Parameter	6977/62/454
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0707/0.1935
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0742/0.1964
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.035
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	1.670/-0.733

5.2.21 [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)\text{] (88)$

Kristalle von **88** werden in Form von braunen Stäbchen aus einer konzentrierten Hexanlösung bei 8°C erhalten. Der *cyclo*-As₃-Ring ist über 3 Positionen mit einer Besetzung von 50:25:25 fehlgeordnet.

Summenformel	C ₅₈ H ₈₂ N ₄ Ni ₂ As ₃	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1177.42	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	
Zellparameter Å bzw. °	18.9892(2)	90
	23.1903(2)	90
	25.8154(2)	90
	11368.21(18)	
Formeleinheiten <i>Z</i>	8	
Messtemperatur <i>T</i> /K	123(1)	
Kristallgröße /mm ³	0.32 x 0.07 x 0.03	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.376	
<i>F</i> (000)	4904	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	3.051	
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.576/0.914	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	31383/11613 (0.0220)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9945	
Indexbereich <i>hkl</i>	$-23 \leq h \leq 18$	
	$-15 \leq k \leq 27$	
	$-32 \leq l \leq 29$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\text{max}}/^\circ$	3.42/76.41/76.41	
Completeness (θ_{full})	0.974	
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	11613/0/678	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0292/0.0697	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0371/0.0752	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.021	
Max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.051/-0.292	

5.2.22 [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)\}[(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$ (**89**)

Verbindung **89** kristallisiert in Form von braunen Blöcken aus einer konzentrierten THF-Lösung die unter 20 mL Hexan geschichtet wird bei -28°C. Der *cyclo*-As₃-Ring ist über drei Positionen mit einer Besetzung von 47:37:16 fehlgeordnet. Für die Verfeinerung der Lösungsmittelmoleküle wurden ISOR-Restraints verwendet. Für die THF-Moleküle wurden SAME-Restraints verwendet.

Summenformel	C ₈₂ H ₁₃₀ As ₃ KN ₄ Ni ₂ O ₉
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1697.15
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Zellparameter Å bzw. °	13.0296(2) 103.245(2)
	13.7429(3) 94.289(2)
	24.6521(2) 92.093(2)
	4278.31(15)
Formeleinheiten Z	2
Messtemperatur T/K	123(1)
Kristallgröße /mm ³	0.28 x 0.26 x 0.22
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.317
$F(000)$	1792
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	2.696
Transmission $T_{\text{min}}/T_{\text{max}}$	0.599/0.682
Absorptionskorrektur	Analytisch
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	27732/14595 (0.0191)
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	13541
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 13$
	$-16 \leq k \leq 12$
	$-27 \leq l \leq 29$
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\text{max}}/^\circ$	3.31/66.51/66.51
Completeness (θ_{full})	0.966
Daten/ <i>Restraints</i> /Parameter	14595/48/987
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0444/0.1148
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0476/0.1173
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.005
Max./min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.289/-0.806

5.2.23 [$\{(\text{MeNacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)\}$ (87)·0.3 Et_2O

Verbindung **87** kristallisiert aus einer konzentrierten Diethyletherlösung bei -28°C in Form von braunen Blöcken. Der Diethylether ist zu 30% auf der Position besetzt und über zwei Positionen fehlgeordnet, dafür wurden DFIX-, EADP- und SIMU-Restraints verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{59.16}\text{H}_{84.90}\text{N}_4\text{Ni}_2\text{As}_4\text{O}_{0.295}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1273.92	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zellparameter Å bzw. °	13.9871(2)	90
	15.8985(2)	97.952(1)
	26.7822(3)	90
	5898.40(13)	
Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße $/\text{mm}^3$	0.19 x 0.13 x 0.12	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.435	
$F(000)$	2633	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	3.583	
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.584/0.694	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	19842/10108 (0.0192)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9191	
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 16$	
	$-18 \leq k \leq 18$	
	$-31 \leq l \leq 30$	
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	3.24/66.63/66.63	
Completeness (θ_{full})	0.968	
Daten/Restraints/Parameter	10108/10/646	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0385/0.0911	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0431/0.0931	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.158	
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.065/-0.477	

5.2.24 [$\{(\text{Me}_2\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-P}_8)] (90) \cdot 2 \text{ toluol}$

Aus einer konzentrierten Toluollösung werden Kristalle von **90** in Form von roten Blöcken bei 8°C erhalten. Für das 50:50 fehlgeordnete Toluolmolekül wurden SAME- und ISOR-Constraints verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{98}\text{H}_{108}\text{Fe}_4\text{N}_8\text{P}_8$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1869.09	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellparameter Å bzw. °	13.5998(2)	91.975(1)
	14.5953(2)	105,140(1)
	25.7476(4)	102.054(1)
	4803.07(13)	
Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße mm^3	0.35 x 0.15 x 0.04	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.292	
$F(000)$	1952	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	6.384	
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.508/0.888	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	35447/18636 (0.0296)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	16588	
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 16$	
	$-16 \leq k \leq 18$	
	$-31 \leq l \leq 31$	
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	3.11/73.02/73.02	
Completeness (θ_{full})	0.971	
Daten/Constraints/Parameter	18636/86/1127	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0409/0.1059	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0468/0.1107	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.021	
Max./min. Restelektronendichte $e\cdot\text{Å}^{-3}$	0.896/-0.385	

5.2.25 [$\{(\text{Me}_2\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-As}_8)\}$ (92)·3 *toluol*

Kristalle von **92** werden aus einer konzentrierten Toluollösung bei 8°C in Form von roten Blöcken erhalten. Für das 50:50 fehlgeordnete Toluolmolekül wurden ISOR- und SADI-Restraints verwendet.

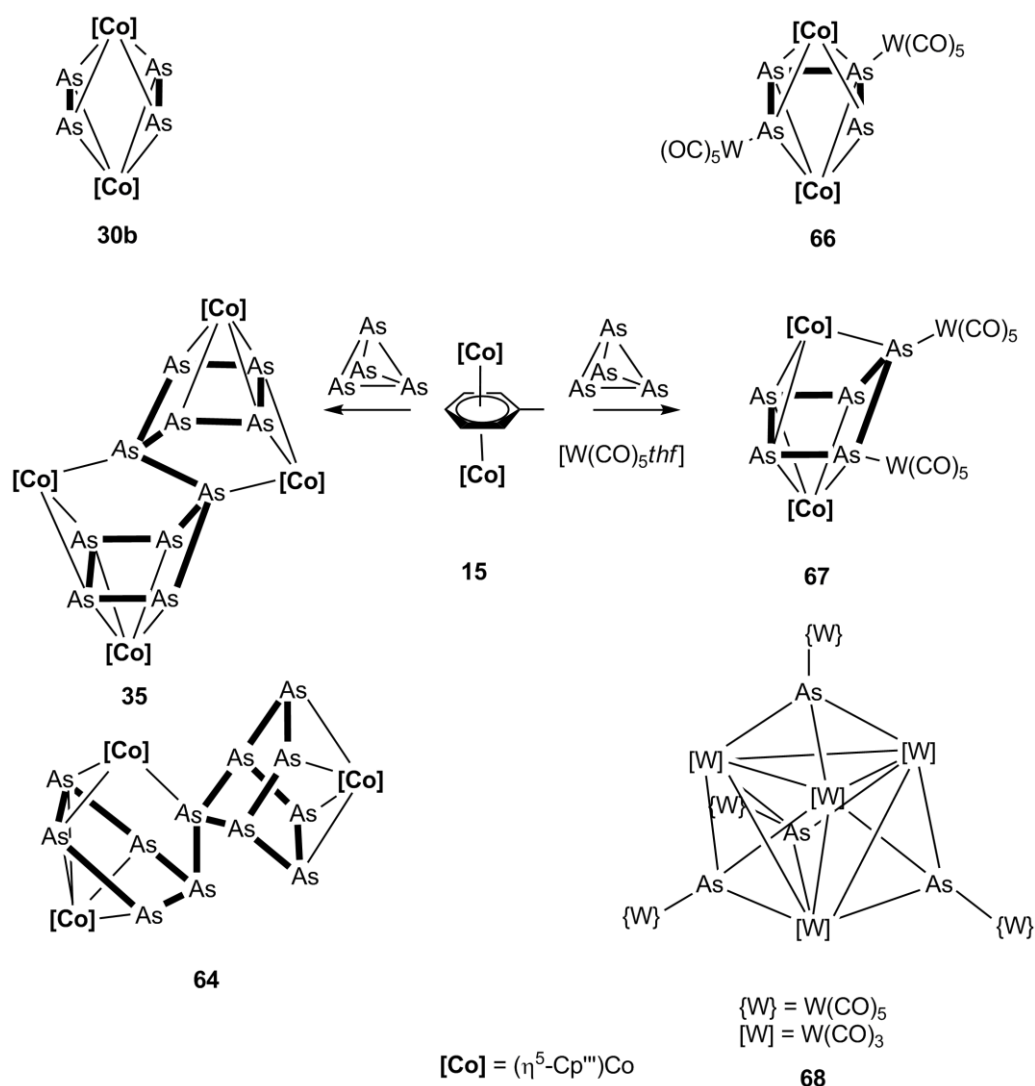
Summenformel	$\text{C}_{203}\text{H}_{232}\text{Fe}_8\text{N}_{16}\text{As}_{16}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	4541.57	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zellparameter Å bzw. °	13.6039(1)	82.176(1)
	14.7557(1)	76.443(1)
	26.0343(2)	78.116(1)
	4950.25(7)	
Formeleinheiten Z	1	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristallgröße mm^3	0.32 x 0.16 x 0.06	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.523	
$F(000)$	2298	
Absorptionskoeffizient μ/mm^{-1}	7.955	
Transmission T_{\min}/T_{\max}	0.211/0.655	
Absorptionskorrektur	Analytisch	
Wellenlänge $\lambda/\text{Å}$	1.54178 (Cu)	
Gemessene/ unabhängige Reflexe (R_{int})	32471/16931 (0.0248)	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	16091	
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 15$	
	$-17 \leq k \leq 13$	
	$-30 \leq l \leq 30$	
Messbereich $\theta_{\min}/\theta_{\text{full}}/\theta_{\max}/^\circ$	3.40/66.53/66.53	
Completeness (θ_{full})	0.968	
Daten/Restraints/Parameter	16931/44/1204	
R_1/wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0287/0.0760	
R_1/wR_2 (alle Reflexe)	0.0303/0.0771	
Goodness-of-fit für $S(F^2)$	1.030	
Max./min. Restelektronendichte $/\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	1.107/-0.630	

6 Zusammenfassung

Durch die Thermolyse beziehungsweise Photolyse von Übergangsmetallcarbonylkomplexen in Anwesenheit von gelbem Arsen wurden As_n -Ligandkomplexe mit $n \leq 8$ dargestellt und charakterisiert.^[17] Bei der Thermolyse von $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_4]$ mit gelbem Arsen konnte der bislang arsenreichste As_n -Ligandkomplex $[(\text{Cp}^*\text{Nb})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_8)]$ dargestellt werden.^[44] Basierend auf diesem Literaturstand, sollte in dieser Arbeit ein Syntheseweg zu arsenreicheren As_n -Ligandkomplexen gesucht werden.

6.1 Synthese von As_n -Ligandkomplexe und deren Reaktivität

Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch die Reaktion von $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$ (**15**) mit gelbem Arsen verdeutlicht werden, dass es möglich ist, arsenreiche As_n -Ligandkomplexe mit $n \leq 12$ bei Raumtemperatur zu synthetisieren (Schema 3).



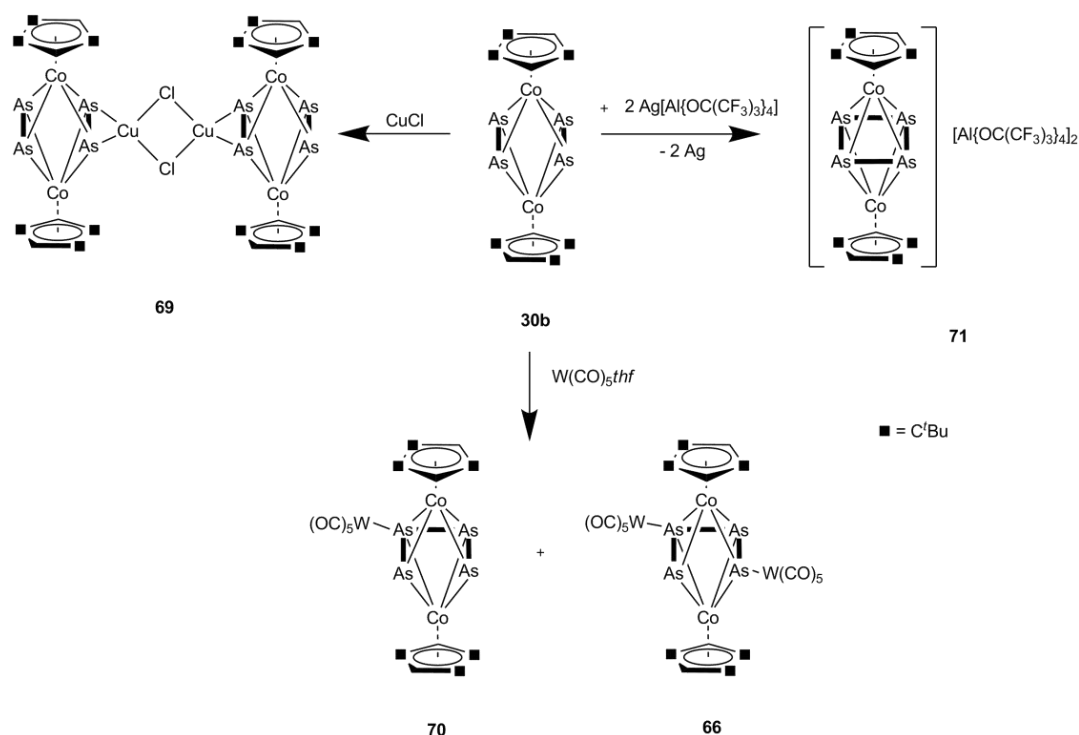
Schema 3: Synthese von Cobalt-Arsen-Verbindungen ausgehend von Verbindung **15** mit gelbem Arsen.

In Verbindung **35** können die zwei kondensierten As_5 -Ringe als 16 Elektronendonator betrachtet werden. Dieser As_{10} -Ligandkomplex kann als arsenanaloges Dihydrofulvalen interpretiert werden. Die As_{12} -Einheit in Verbindung **64** besteht aus einer norbornadienartigen As_7 -Einheit, die über eine Arsen–Arsen-Bindung an einen As_5 -Ring gebunden ist und als 12 Elektronendonator aufgefasst werden kann. Verbindung **64** stellt den arsenreichsten As_n -Ligandkomplex dar, der bislang synthetisiert wurde. Am eigenen Arbeitskreis konnte durch die Reaktion von **15** mit weißem Phosphor ein 18 Valenzelektronenkomplex mit einem *cyclo*- P_4 -Liganden in $[\text{Cp}'''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ (**65**) isoliert werden.^[80] Bei der Reaktion von **15** mit gelbem Arsen gab es keine Hinweise auf ein zu $[\text{Cp}'''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$ (**65**) isostrukturelles Intermediat. Um ein derartiges Intermediat zu stabilisieren, wurde die Reaktion in Anwesenheit von Wolframpentacarbonylfragmenten durchgeführt.

Bei der Reaktion von **15** mit gelbem Arsen in Anwesenheit von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$ können drei Verbindungen isoliert und vollständig charakterisiert werden (Schema 3). Verbindung **68** stellt dabei einen elektronenpräzisen Arsen-Wolfram-Cluster dar. Die Bildung dieses Clusters lässt auf

Arseneinheiten, die an Wolframpentacarbonylfragmente koordinieren, zurückschließen. Bei der Reaktion von **15** mit gelbem Arsen ohne Wolframpentacarbonylfragmente kann die hypothetische Verbindung $[(Cp^{III}Co)_2(As_5)]$ zwar entstehen, aber eine Dimerisierung hinzu **35** erscheint am wahrscheinlichsten. Verbindung $[(Cp^{III}Co)_2(As_5)]$ wird durch die Koordination an Wolframpentacarbonyl in **67** stabilisiert. Theoretische Rechnungen, die von Dr. Gábor Balázs durchgeführt wurden, zeigen, dass Verbindung **67** ein ungepaartes Elektron besitzt. Dieses Elektron ist auf dem dreifachkoordinierten Cobaltatom lokalisiert. Es kann sein, dass die zu $[Cp^{III}Co(\eta^4-P_4)]$ (**65**) isostrukturelle Arsenverbindung mit Wolframpentacarbonylfragmenten entstanden ist, aber mit einem weiteren $[Cp^{III}Co]$ -Fragment zu Verbindung **66** abreagiert ist.

Desweiteren waren Reaktivitätsuntersuchungen von bestimmten Produkten der As_n -Ligandkomplexe von Interesse. Dabei wurden Derivate ausgewählt, die sich bei den zuvor gezeigten Reaktionen unter hohen Ausbeuten bilden. Bei der Reaktion von $[(Cp^{III}Co(\mu, \eta^{2:2}-As_2))_2]$ (**30b**) mit Wolframpentacarbonylfragmenten bildet sich unter Koordination von ein beziehungsweise zwei Wolframpentacarbonylfragmenten an die beiden As_2 -Liganden durch elektronische Umverteilung eine butadienähnliche As_4 -Kette in den Verbindungen **70** und **66** aus (Schema 4). In Verbindung **70** besitzt die neu gebildete Arsen–Arsen-Bindung eine Länge von 2.5980(5) Å. Durch eine weitere Koordination an ein Wolframpentacarbonylfragment verkürzt sich diese Bindung in **66** auf 2.492(1) Å. Diese Bildung und anschließende Verkürzung der Arsen–Arsen-Bindung ist auf die elektronenziehenden Eigenschaften der Wolframpentacarbonylfragmente zurückzuführen. Elektrochemische Untersuchungen an **30b** haben gezeigt, dass zwei reversible Oxidationen für **30b** beobachtet werden. Durch die Wahl eines geeigneten Oxidationsmittels konnte die zweifachoxidierte Spezies in Verbindung **71** in guten Ausbeuten erhalten werden. Durch die Oxidation bilden sich zwei neue Arsen–Arsen-Bindungen aus und ein *cyclo*- As_4 -Ring entsteht.



Schema 4: Reaktionen ausgehend von **30b** gegenüber Lewis-Säuren und Oxidationsmitteln.

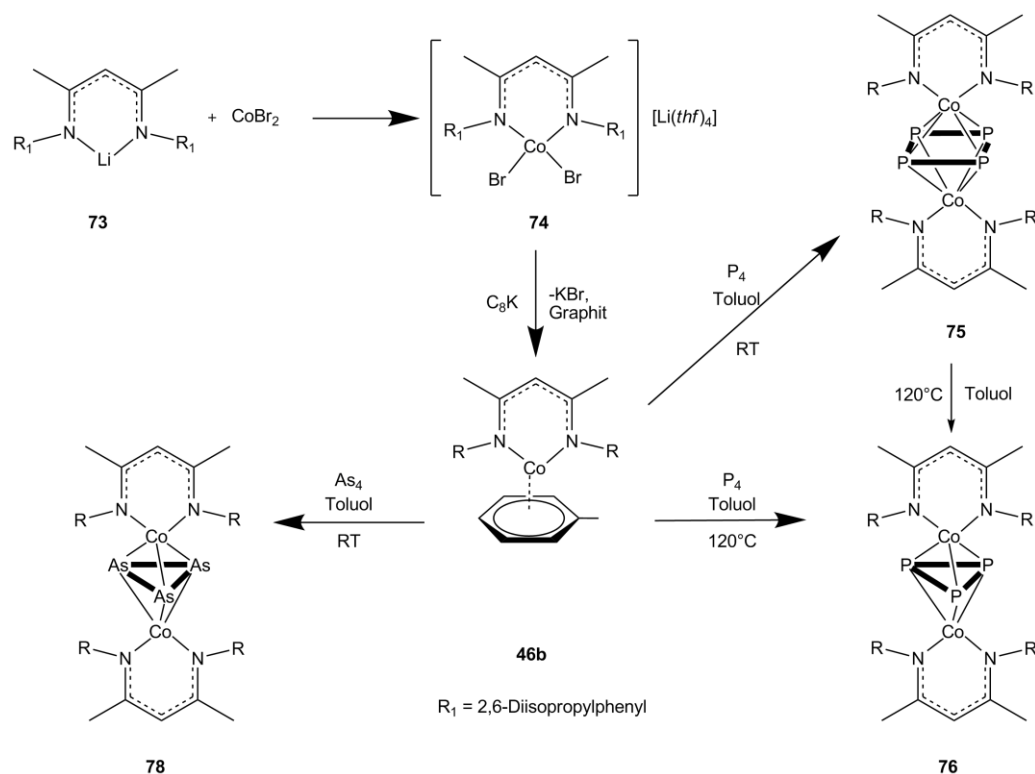
Bei der Übersättigung von **30b** mit Kupfer(I)-chlorid entsteht ein Koordinationsdimer **69**, das über die side-on Koordination der „As₂-Einheit“ mit einem Cu₂Cl₂-Vierring verbrückt ist. Derartige Koordinationsverbindungen sind für As_n-Ligandkomplexe des Cobalts noch nicht bekannt.

6.2 β-Diketiminato-Komplexe für die E₄-Aktivierung (E = P, As)

Die β-Diketiminatoliganden sind isoelektronisch zu den weitverbreiteten Cyclopentadienylliganden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, ist eine große Bandbreite an E_n-Ligandkomplexen (E = P, As) mit dem Cyclopentadienylliganden bekannt. Für die β-Diketiminatoliganden sind nur wenige Beispiele bekannt. Im zweiten Teil dieser Arbeit sollte das Reaktionsverhalten geeigneter β-Diketiminatoverbindungen gegenüber den E₄-Tetraedern (E = P, As) untersucht werden.

6.2.1 β-Diketiminato-Verbindungen des Cobalts

Bei der Reaktion von [(^{Me}NacNac)Li] (**73**) mit Cobalt(II)-bromid kann der Cobaltat-Komplex in **74** isoliert werden. Durch anschließende Reduktion mit C₈K kann **46b** mit labilem Toluolliganden charakterisiert werden, welcher für die E₄-Aktivierung (E = P, As) geeignet ist (Schema 5).



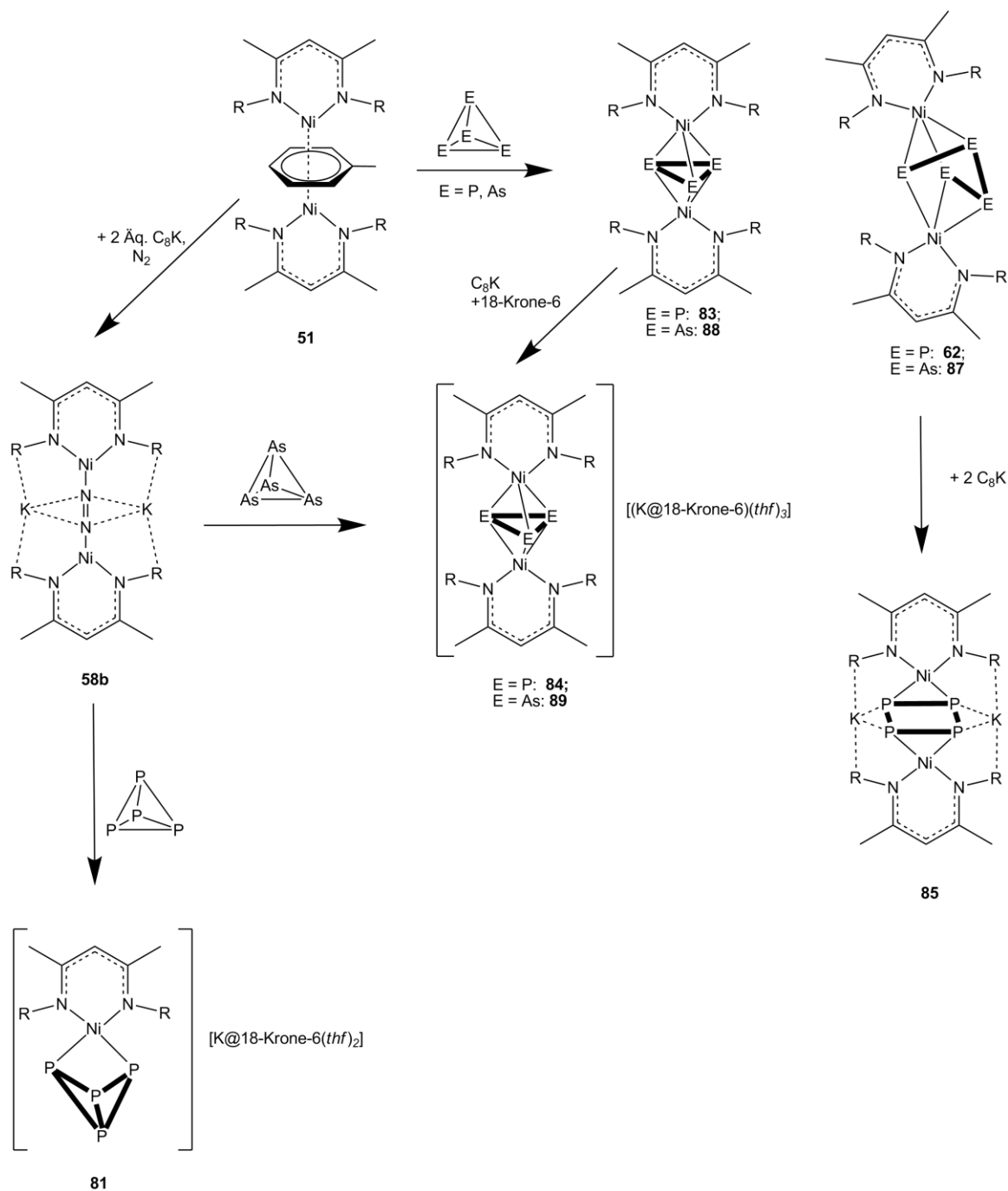
Schema 5: β -Diketiminato-Verbindungen des Cobalts.

Der Toluolligand in **46b** ist mit einer Haptizität von sechs an ein [$^{\text{Me}}\text{NacNacCo}$]-Fragment gebunden und Toluol stellt eine sehr gute Abgangsgruppe bei der Reaktion mit den E₄-Elementmodifikationen des Phosphors und Arsens dar. Die Verbindungen, die bei diesen Reaktionen entstehen, verfügen über einen *cyclo*-P₄-Ring in **75** beziehungsweise einen *cyclo*-E₃-Ring in **76** (E = P) und **78** (E = As). Unter thermolytischen Bedingungen kann aus dem *cyclo*-P₄-Ring in **75** ein *cyclo*-P₃-Ring in **76** erhalten werden. Alle Verbindungen sind paramagnetisch und deren effektives magnetisches Moment wurde mittels der Evans-Methode bestimmt. Derartige Struktur motive sind für die Cyclopentadienylverbindungen des Cobalts nicht bekannt. Die zu **75** isoelektronischen Verbindungen [$\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_2)_2\}$] (**12a** ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{H}}$) **12b** ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{Si}}$)) besitzen zwei separierte P₂-Einheiten.^[25-27] Verbindung **75** besitzt im Vergleich dazu eine *cyclo*-P₄-Einheit, was auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der verwendeten Liganden zurückzuführen ist.

6.2.2 β -Diketiminato-Verbindungen des Nickels

Im Jahre 2010 veröffentlichte Driess *et. al.* die milde Aktivierung von weißem Phosphor mit Verbindung **51** unter der Ausbildung des Prismas [$\{\text{Cp}^{\text{Me}}\text{NacNacNi}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)\text{] (62)}$. Die Autoren gaben zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von **51** weißen Phosphor und konnten in sehr guten Ausbeuten das Prisma **62** isolieren.^[70] In der vorliegenden Arbeit konnte ein weiterer neutraler P_n-Ligandkomplex des Nickels mit dem β -Diketiminatoliganden synthetisiert werden (Schema 6). Verbindung **83** ist ein 33-Valenzelektronenkomplex mit einer *cyclo*-P₃-Einheit, die von zwei

$[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]$ -Fragmente verbrückt wird. $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)$ (**62**) kann in siedendem Toluol in Verbindung **83** umgewandelt werden.



Schema 6: β -Diketiminato-Verbindungen des Nickels.

Die zu Verbindung **83** isostrukturelle Arsenverbindung **88** konnte durch die Reaktion von **51** mit gelbem Arsen bei einer Temperatur von 60°C dargestellt werden. Die Verbindungen **83** und **88** sind paramagnetisch und besitzen je ein ungepaartes Elektron, welches wahrscheinlich über beide Nickelatome delokalisiert ist. Beide Verbindungen weisen eine *cyclo*- E_3 -Einheit auf. Die zu **83** isoelektronische Cyclopentadienylverbindung $[(\text{Cp}^{\text{Ni}})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$ (**77**) besitzt im Vergleich

dazu eine Triphosphallyl-Einheit.^[45] Dies ist wahrscheinlich auf die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Liganden zurückzuführen. Führt man die Reaktion von **51** bei Raumtemperatur durch, so kann das zu **62** isostrukturelle Prisman **87** erhalten werden. **87** stellt dabei das erste Prisman dar, das nicht unter thermolytischen Bedingungen synthetisiert wurde.

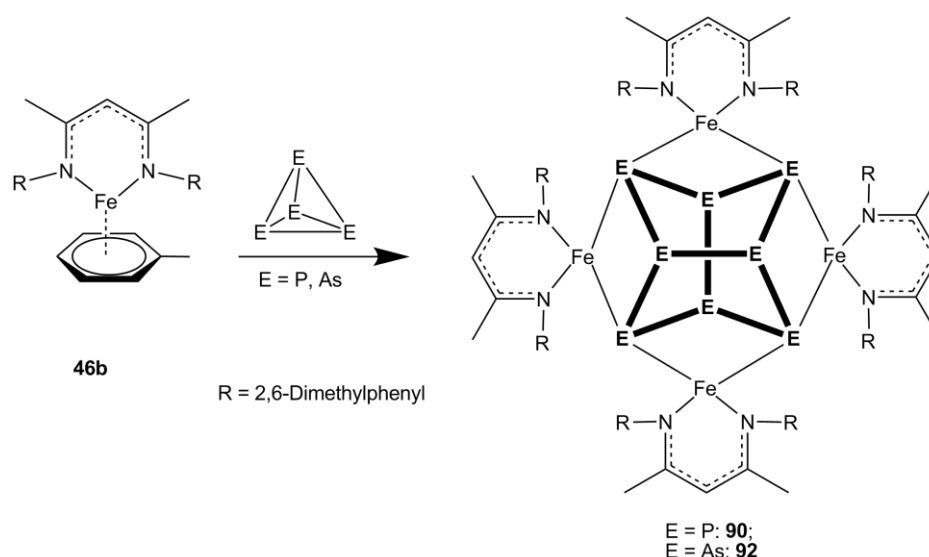
Die Verbindungen **83** und **88** sind 33-Valenzelektronenkomplexe und zeigen eine reversible Reduktion im Cyclovoltammogramm. Diese Reduktion wurde chemisch mit C₈K durchgeführt, wobei die reduzierte Verbindung **84** erhalten wurden. Bei der Reaktion von **58b** mit einer gesättigten As₄-Lösung kann Verbindung **89** synthetisiert werden. Die synthetisch zugänglichen Verbindungen **84** und **89** sind diamagnetische 34-Valenzelektronenkomplexe und weisen ebenfalls eine *cyclo*-E₃-Einheit (E = P, As) auf. Die E–E-Bindungslängen sind im Vergleich zu den neutralen Verbindungen **83** und **88** leicht verlängert. Derartige *cyclo*-E₃-Motive (E = P, As) wurden bislang nur mit dem Triphosliganden von Sacconi *et. al.* veröffentlicht.^[108]

Bei der Reduktion von **51** unter Distickstoffatmosphäre kann Verbindung **58b** in guten Ausbeuten isoliert werden (Schema 6). In Verbindung **58b** liegt Distickstoff als N₂²⁻-Einheit vor. Bei der Reaktion mit weißem Phosphor entweicht Distickstoff und Verbindung **81** kann isoliert und charakterisiert werden. In $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}(\eta^2\text{-P}_4)][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_2]$ (**81**) liegt die P₄-Einheit als intramolekulares „Butterflymotiv“ vor. Ein derartiges Strukturmotiv ist bislang für Nickel nicht beobachtet worden.

Nachdem die Verbindungen mit der *cyclo*-E₃-Einheit (E = P, As) mit C₈K reduziert werden konnten, wurde auch das Prisman **62** mit zwei Äquivalenten C₈K reduziert. Dabei kann Verbindung $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}_2\text{P}_4][\text{K}_2]$ (**85**) synthetisiert werden. In Verbindung **85** liegt eine *cyclo*-P₄-Einheit vor, die von zwei $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}]$ -Fragmente verbrückt wird. Im Vergleich mit **62** wurde in **85** eine neue Phosphor–Phosphor-Bindung gebildet. Ein derartiges *cyclo*-P₄-Motiv, wie es in Verbindung **85** auftritt, wurde bislang nicht bei den P_n-Ligandkomplexen des Nickels beobachtet.

6.2.3 β-Diketiminato-Verbindungen des Eisens

Durch die Reaktion von $[(^{\text{Me}_2}\text{NacNac})\text{Fe}(\eta^6\text{-toluol})]$ **45b** mit den E₄-Elementmodifikationen des Phosphors und Arsens können zwei isostrukturelle Verbindungen **90** und **92** isoliert und charakterisiert werden (Schema 7).



Schema 7: β -Diketiminato-Verbindungen des Eisens.

Beide Verbindungen zeigen ein E_8^{4-} -Cuneangrundgerüst, das von vier $[(^{Me_2}\text{NacNac})\text{Fe}]$ -Fragmenten symmetrisch koordiniert wird. Diese symmetrische Verbrückung der Eisenfragmente wurde bislang noch nicht beobachtet. Beide Verbindungen sind paramagnetisch und deren effektives magnetisches Moment wurde mit Hilfe der Evans-Methode bestimmt. ($E = P: \mu_{\text{eff}} = 7.55 \mu_B$; $E = As: \mu_{\text{eff}} = 5.63 \mu_B$). Das Eisen liegt in den Verbindungen in der Oxidationsstufe +II vor, was bedeutet, dass jedes Eisenatom im high-spin Zustand zwei ungepaarte Elektronen besitzen müsste.

Theoretische Rechnungen, die von Dr. Gábor Balázs durchgeführt wurden, ergaben, dass in Verbindung **90** der energetisch stabilste Spinzustand der Nonett Spinzustand ist. In diesem Zustand wurde die Spindichteverteilung mittels der Mulliken-Populationsanalyse durchgeführt. Das Ergebnis zeigt, dass jedes Eisenatom im Nonett Spinzustand zwei ungepaarte Elektronen besitzt. Das effektive magnetische Moment von **92** ist mit $5.62 \mu_B$ kleiner als der erwartete Wert für acht ungepaarte Elektronen. Dies ist auf eine mögliche antiferromagnetische Kopplung der Eisenatome über das As_8 -Grundgerüst zu erklären.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sich durch die Verwendung der β -Diketiminatoliganden eine Vielzahl an Verbindungen synthetisieren lassen. Diese E_n -Ligandkomplexe ($E = P, As$) zeigen eine große Variabilität an Strukturmotiven, welche mit den isoelektronischen Cyclopentadienylverbindungen nicht erhalten werden können.

7 Anhang

7.1 Liste der verwendeten Abkürzungen

°C	Grad Celsius
μ_B	Bohrsche Magnetone
μ_{eff}	effektives magnetische Moment
Å	Ångström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
AM	Alkalimetall
br	breit
cent	Schwerpunkt eines Ringsystems
Cp	Cyclopentadienyl, C_5H_5
Cp*	Pentamethyl-cyclopentadienyl, C_5Me_5
Cp'	<i>Tert</i> -Butylcyclopentadienyl, $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CMe}_3)$
Cp''	1,3-Di(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CMe}_3)_2$
Cp'''	1,2,4-Tri(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl, $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CMe}_3)_3$
Cp ⁺	Ethyltetramethylcyclopentadienyl, C_5EtMe_4
Cp ⁴	1,2,4,5-Tetra(<i>iso</i> -Propyl)cyclopentadienyl, $\text{C}_5\text{H}(\text{}^i\text{Pr})_4$
Cp ^{Me}	Methyl-cyclopentadienyl, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Me}$
Cp ^{Si}	1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl, $\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2$
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
d (NMR)	Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Di(<i>iso</i> -Propyl)phenyl
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
FD	Feldesorptions-Ionisation
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
J	Kopplungskonstante
m (IR)	mittel
Me	Methyl, $-\text{CH}_3$
^{Me2} NacNac	$\text{Me}(\text{CNR})\text{CH}(\text{CNR})\text{Me}$, R = 2,6-Di(Methyl)phenyl
^{Me} NacNac	$\text{Me}(\text{CNR})\text{CH}(\text{CNR})\text{Me}$, R = 2,6-Di(<i>iso</i> -Propyl)phenyl
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ppm	parts per million, $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$

RT	Raumtemperatur
s (IR)	stark
s (NMR)	Singulett
sept (NMR)	Septett
t (NMR)	Triplett
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl, -C(CH ₃) ₃
^{tbu} NacNac	^t Bu(CNR)CH(CNR) ^t Bu, R = 2,6-Di(<i>iso</i> -Propyl)phenyl
THF	Tetrahydrofuran, C ₄ H ₈ O
w (IR)	schwach

7.2 Liste der nummerierten Verbindungen

- 1 $[(\text{Ph}_3\text{P})(\text{CO})_2\text{Co}]_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)$
- 2 $[(\text{CO})_3\text{Co}](\eta^3\text{-As}_3)$
- 3 $[\text{RhClL}_2(\eta^2\text{-P}_4)]$
 - a $\text{L} = \text{PPh}_3$
 - b $\text{L} = \text{P}(m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$
 - c $\text{L} = \text{P}(p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3$
 - d $\text{L} = \text{AsPh}_3$
- 4 $[(\text{triphos})\text{Co}(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)\text{Co}(\text{triphos})][\text{BPh}_4]_2$
- 5 $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$
- 6 $[(\text{Cp}^R)\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$
 - a $\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$
 - b $\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Me}}$
 - c $\text{Cp}^R = \text{Cp}$
 - d $\text{Cp}^R = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$
 - e $\text{Cp}^R = \text{Cp}^+$
 - f $\text{Cp}^R = \text{Cp}''$
- 7 $[(\text{Cp}'''\text{Fe}(\text{CO})_2)_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$
- 8 $[(\text{Cp}'''\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$
- 9 $[(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})_2)_2\{\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Fe}(\text{CO})\}_2(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-P}_8)]$
- 10 $[(\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})(\eta^1\text{-P}_4))\text{Cl}]$
- 11 $[\text{Cp}^R\text{Co}(\text{CO})_2]$
 - a $\text{Cp}^R = \text{Cp}'''$
 - b $\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Si}}$
 - c $\text{Cp}^R = \text{Cp}^*$
- 12 $[(\text{Cp}^R\text{Co})(\mu, \eta^{2:2}\text{P}_2)]_2$
 - a $\text{Cp}^R = \text{Cp}'''$
 - b $\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Si}}$
- 13 $[(\text{Cp}^{\text{Si}}\text{Co})_4(\mu_4, \eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-P}_{10})]$
- 14 $[(\text{Cp}'''\text{Co})_3(\mu_3, \eta^{4:4:2:1}\text{-P}_{12})]$
- 15 $[(\text{Cp}'''\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-toluol})]$
- 16 $[(\text{Cp}'''\text{Co})_3\text{P}_{24}\{\text{Cr}(\text{CO})_4\}_3]$
- 17 $[\text{Ni}\{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PPh}_2)_3\}(\eta^1\text{-P}_4)]$
- 18 $[(\text{triphos})\text{Ni}(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)\text{Ni}(\text{triphos})][\text{BPh}_4]_2$

- 19** $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\text{CO})\}_2]$
- a** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{Me}}$
- b** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'$
- c** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$
- d** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}''$
- e** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^4$
- 20** $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni})_4\text{P}_4]$
- a** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{Me}}$
- b** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'$
- 21** $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$
- a** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{Me}}$
- b** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}''$
- c** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^4$
- 22** $[(\text{Cp}^4\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$
- 23** $[(\text{CpFe})_4(\mu_4, \eta^{2:2:1:1}\text{-As}_2)_2]$
- 24** $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe}(\eta^5\text{-As}_5)]$
- a** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$
- b** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{C}_5\text{Me}_4\text{Et}$
- 25** $[(\text{Cp}''\text{Fe})_3(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-As}_3)_2]$
- 26** $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$
- a** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^+$
- b** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$
- 27** $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$
- 28** $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-As}_4)]$
- 29** $[(\text{Cp}^*\text{Co})(\text{Cp}^*(\text{CO})\text{Co})(\mu, \eta^{4:1:1}\text{-As}_4)]$
- 30** $[\{\text{Cp}^{\text{R}}\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2]$
- a** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*$
- b** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}'''$
- 31** $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu_2, \eta^{4:2:2}\text{-As}_6)]$
- 32** $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_3]$
- 33** $[(\text{Cp}'\text{Co})_3(\mu_3, \eta^{2:2:2}\text{-As}_3)_2][\text{CoCl}_3(\text{thf})_2]$
- 34** $[(\text{Cp}'\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_4)][\text{Co}_3\text{Cl}_8(\text{thf})_2]$
- 35** $[(\text{Cp}'''\text{Co})_4(\mu_4, \eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})]$
- 36** $[(\text{Cp}''\text{Nb})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_8)]$
- 37** $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni})_4\text{As}_4]$

- a** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{Me}}$
- b** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}}$
- 38** $[\text{Cp}^4\text{Ni}(\eta^3\text{-As}_3)]$
- 39** $[(\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$
- a** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^4$
- b** $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^{\text{'''}}$
- 40** $[\text{K@18-Krone-6}]_2[\text{Ti}(\eta^5\text{-P}_5)_2]$
- 41** $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Al}]$
- 42** $[(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ga}]$
- 43** $[\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{M}\}(\eta^2\text{-P}_4)]$
- a** $\text{M} = \text{Ga}$
- b** $\text{M} = \text{Si}$
- 44** $[\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Al}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)]$
- a** $\text{M} = \text{Al}$
- b** $\text{M} = \text{Si}$
- 45** $[\{(^{\text{R}1}\text{NacNac})\text{Fe}\}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R}_2)]$
- a** $\text{R}_1 = \text{Me}; \text{R}_2 = \text{H};$
- b** $\text{R}_1 = \text{Me}_2; \text{R}_2 = \text{CH}_3;$
- 46** $[\{(^{\text{R}}\text{NacNac})\text{Co}\}(\eta^6\text{-toluol})]$
- a** $\text{R} = \text{Me}_2;$
- b** $\text{R} = \text{Me};$
- 47** $[\{(^{\text{Me}2}\text{NacNac})\text{Rh}\}(\eta^6\text{-toluol})]; [\{(^{\text{Me}2}\text{NacNac})\text{Rh}\}(\eta^6\text{-benzol})];$
- 48** $[\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{V}\}_2(\mu, \eta^{6:6}\text{-toluol})]$
- 49** $[\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Cr}\}_2(\mu, \eta^{6:6}\text{-toluol})]; [\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Cr}\}_2(\mu, \eta^{6:6}\text{-benzol})]$
- 50** $[\{(^{\text{Me}2}\text{NacNac})\text{Rh}\}_2(\eta^6\text{-toluol})]; [\{(^{\text{Me}2}\text{NacNac})\text{Rh}\}_2(\eta^6\text{-benzol})];$
- 51** $[\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-toluol})]$
- 52** $[\{(^{\text{Me}3}\text{NacNac})\text{Cu}\}_2(\mu, \eta^{6:6}\text{-toluol})]$
- 53** $[\{(^{\text{tBu}}\text{NacNac})\text{Fe}\}_2(\mu\text{-N}_2)]; [\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Fe}\}_2(\mu\text{-N}_2)];$
- 54** $[\{(^{\text{tBu}}\text{NacNac})\text{Co}\}_2(\mu\text{-N}_2)]$
- 55** $[\{(^{\text{tBu}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu\text{-N}_2)]$
- 56** $[\{(^{\text{tBu}}\text{NacNac})\text{Fe}\}_2(\mu\text{-N}_2)][\text{AM}_2]; [\{(^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Fe}\}_2(\mu\text{-N}_2)][\text{AM}_2]; \text{AM} = \text{Na}, \text{K};$
- 57** $[\{(^{\text{tBu}}\text{NacNac})\text{Co}\}_2(\mu\text{-N}_2)][\text{AM}_2]; \text{AM} = \text{Na}, \text{K};$
- 58** $[\{(^{\text{R}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu\text{-N}_2)][\text{K}_2]$
- a** $\text{R} = \text{tBu}$
- b** $\text{R} = \text{Me}$

- 59 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Cr}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-N}_2)]$
- 60 $[\{({}^{\text{Me}4}\text{NacNac})\text{Fe}\}_4\text{N}_2\text{Cl}_2][\text{K}_2]$
- 61 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Cr}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-E}_2)]$
- a E = S,
- b E = Se;
- c E = Te;
- 62 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_4)]$
- 63 $[(\text{CpMo})_2(\mu, \eta^{5:5}\text{-As}_5)]$
- 64 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_3(\mu_3, \eta^{4:4:2:1}\text{-As}_{12})]$
- 65 $[\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_4)]$
- 66 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:4:1:1}\text{-As}_4)]$
- 67 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2(\mu_4, \eta^{4:3:1:1}\text{-As}_5)]$
- 68 $[\{\text{W}(\text{CO})_3\}_4\{\mu_3\text{-AsW}(\text{CO})_5\}_4]$
- 69 $[\text{Cu}_2(\mu\text{-Cl})_2\{(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)(\mu, \eta^{2:2:2}\text{-As}_2)\}]$
- 70 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2\{\text{W}(\text{CO})_5\}(\mu_3, \eta^{4:4:1}\text{-As}_4)]$
- 71 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]_2$
- 72 $[({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{H}]$
- 73 $[({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Li}]$
- 74 $[({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{CoBr}_2][\text{Li}(\text{thf})_4]$
- 75 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}\}_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$
- 76 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$
- 77 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$
- 78 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)]$
- 79 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Co}\}_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_4)]$
- 80 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{NiBr}\}_2]$
- 81 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}(\eta^2\text{-P}_4)][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_2]$
- 82 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}(\eta^2\text{-P}_4)]$
- 83 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)]$
- 84 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-P}_3)][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$
- 85 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-P}_4)][\text{K}_2]$
- 86 $[\{({}^i\text{Pr})_2\text{NCP}_2\}_2]$
- 87 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$
- 88 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)]$
- 89 $[\{({}^{\text{Me}}\text{NacNac})\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_3)][(\text{K@18-Krone-6})(\text{thf})_3]$
- 90 $[\{({}^{\text{Me}2}\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-P}_8)]$

- 91 $[\{(\text{Cp}^*)_2\text{Sm}\}_4\text{P}_8]$
- 92 $[\{(\text{Me}_2\text{NacNac})\text{Fe}\}_4(\mu_4, \eta^{2:2:2:2}\text{-As}_8)]$
- 93 $[\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\text{CO})_2\}_2(\mu_4, \eta^{1:1:2:2}\text{-As}_8)\{\text{Cp}'''\text{Fe}(\text{CO})\}_2]$
- 94 $[\{\text{Cp}^*\text{Cr}(\text{CO})_3\}_4(\mu_4, \eta^{1:1:1:1}\text{-As}_8)]$

8 Literaturverzeichnis

- [1] J. O. Kesselring, *Arsenic and Old Lace. (A Comedy)*, USA, **1939**
- [2] F. Wolfe-Simon, J. S. Blum, T. R. Kulp, G. W. Gordon, S. E. Hoeft, J. Pett-Ridge, J. F. Stolz, S. M. Webb, P. K. Weber, P. C. W. Davies, A. D. Anbar, R. S. Oremland, *Science* **2011**, 332, 1163.
- [3] M. L. Reaves, S. Sinha, J. D. Rabinowitz, L. Kruglyak, R. J. Redfield, *Science* **2012**, 337, 470.
- [4] Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 102. Auflage, **2007**.
- [5] F. Krafft, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 660.
- [6] M. E. Weeks, *J. Chem. Educ.* **1932**, 9, 11.
- [7] H. Krebs, W. Holz, K. H. Worms, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 1031.
- [8] P. M. Smith, A. J. Leadbetter, A. J. Apling, *Philos. Mag.* **1975**, 31, 57.
- [9] A. Bettendorff, *Liebigs Ann. Chem.* **1867**, 144, 110.
- [10] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5633.
- [11] A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 5631.
- [12] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 2082.
- [13] A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 403.
- [14] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, F. Zanobini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 676.
- [15] O. J. Scherer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1104.
- [16] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1137.
- [17] O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 751.
- [18] M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Peruzzini, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4178.
- [19] B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4164.
- [20] M. Scheer, G. b. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4236.
- [21] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 59.
- [22] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, 17, 4110.
- [23] M. E. Barr, B. R. Adams, R. R. Weller, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3052.
- [24] I. de los Rios, J.-R. Hamon, P. Hamon, C. Lapinte, L. Toupet, A. Romerosa, M. Peruzzini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3910.
- [25] O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 635.
- [26] O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 53.
- [27] O. J. Scherer, T. Völmecke, G. Wolmershäuser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 945.
- [28] J. J. Schneider, D. Wolf, C. Janiak, O. Heinemann, J. Rust, C. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1982.
- [29] F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6860.
- [30] P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 469.
- [31] M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1757.
- [32] O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, C20.
- [33] O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 471.
- [34] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2661.
- [35] M. Scheer, U. Becker, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1307.
- [36] O. J. Scherer, G. Kemény, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1145.
- [37] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, C21.
- [38] H. F. Krauss, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2011**.
- [39] C. v. Hänisch, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 367.
- [40] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2367.
- [41] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 141.
- [42] C. von Hänisch, D. Fenske, F. Weigend, R. Ahlrichs, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1494.
- [43] F. C. Graßl, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **2008**.
- [44] O. J. Scherer, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 850.
- [45] M. D. Eberl, *Doktorarbeit*, Universität Regensburg, **2011**.
- [46] E. Urnežius, W. W. Brennessel, C. J. Cramer, J. E. Ellis, P. v. R. Schleyer, *Science* **2002**, 295, 832.
- [47] C. F. Caro, M. F. Lappert, P. G. Merle, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219–221, 605.

- [48] D. J. Mindiola, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6314.
[49] Y.-C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 722.
[50] C. Cui, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, H. Hao, F. Cimpoesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4274.
[51] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991.
[52] G. Prabusankar, A. Doddi, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7976.
[53] Y. Peng, H. Fan, H. Zhu, H. W. Roesky, J. Magull, C. E. Hughes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3443.
[54] Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4511.
[55] J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *128*, 756.
[56] X. Dai, P. Kapoor, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4798.
[57] P. H. M. Budzelaar, N. N. P. Moonen, R. de Gelder, J. M. M. Smits, A. W. Gal, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2740.
[58] Y.-C. Tsai, P.-Y. Wang, K.-M. Lin, S.-A. Chen, J.-M. Chen, *Chem. Commun.* **2008**, 205.
[59] Y.-C. Tsai, P.-Y. Wang, S.-A. Chen, J.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8066.
[60] G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 5901.
[61] Y. M. Badiie, T. H. Warren, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5989.
[62] K. Ding, A. W. Pierpont, W. W. Brennessel, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, T. R. Cundari, E. Bill, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9471.
[63] D. J. Mindiola, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6198.
[64] S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stößer, B. Ziemer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3357.
[65] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9222.
[66] W. H. Monillas, G. P. A. Yap, L. A. MacAdams, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8090.
[67] M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780.
[68] S. Yao, C. Milsman, E. Bill, K. Wieghardt, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13536.
[69] S. Yao, Y. Xiong, X. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, C. Milsman, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4551.
[70] S. Yao, Y. Xiong, C. Milsman, E. Bill, S. Pfirrmann, C. Limberg, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 436.
[71] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 699.
[72] Y. Morino, T. Ukaji, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 64.
[73] H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233.
[74] O. Mundt, H. Riffel, G. Becker, A. Simon, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 952.
[75] A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, *0*, 383.
[76] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770.
[77] G. Friedrich, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1478.
[78] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4727.
[79] J. D. King, M. J. Mays, M. McPartlin, G. A. Solan, C. L. Stone, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *681*, 102.
[80] F. Dielmann, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2011**.
[81] M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, *0*, 2827.
[82] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165.
[83] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
[84] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
[85] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
[86] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
[87] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
[88] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982.
[89] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571.
[90] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
[91] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acta* **1997**, *97*, 119.
[92] M. Sierka, A. Hogeckamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136.

- [93] B. P. Johnson, M. Schiffer, M. Scheer, *Organometallics* **2000**, 19, 3404.
- [94] H. Krauss, G. Balazs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, 1, 337.
- [95] L. J. Gregoriades, H. Krauss, J. Wachter, A. V. Virovets, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4189.
- [96] F. Dielmann, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **2006**.
- [97] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877.
- [98] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 490.
- [99] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *Chem. Commun.* **2001**, 1542.
- [100] P. L. Holland, T. R. Cundari, L. L. Perez, N. A. Eckert, R. J. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14416.
- [101] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie Prinzipien von Struktur und Reaktivität, Vol. 2. Auflage*, **1995**.
- [102] B. M. Cossairt, C. C. Cummins, A. R. Head, D. L. Lichtenberger, R. J. F. Berger, S. A. Hayes, N. W. Mitzel, G. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8459.
- [103] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2005**, 45, 1117.
- [104] C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 7283.
- [105] W. W. Seidel, O. T. Summerscales, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 121.
- [106] A. Velian, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 1003.
- [107] M. Scheer, S. Deng, O. J. Scherer, M. Sierka, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3821.
- [108] M. D. Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 330.
- [109] Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, 279, 2080.
- [110] S. N. Konchenko, N. A. Pushkarevsky, M. T. Gamer, R. Köppe, H. Schnöckel, P. W. Roesky, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 5740.
- [111] W. Huang, P. L. Diaconescu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 2216.
- [112] C. Schwarzmaier, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2012**.
- [113] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [114] S. K. Sur, *Journal of Magn. Res.* **1989**, 82, 169.
- [115] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, 85, 532.
- [116] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 309, 77.
- [117] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3608.
- [118] M. Stender, R. J. Wright, B. E. Eichler, J. Prust, M. M. Olmstead, H. W. Roesky, P. P. Power, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 3465.
- [119] N. A. Eckert, E. M. Bones, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *Inorg Chem* **2003**, 42, 1720.
- [120] S. A. CrysAlisPro software system version 1.171.34.34a oder 1.171.34.49, **2010-2011** Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.
- [121] R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr. Sec. A* **1995**, 51, 887.
- [122] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, 40, 786.
- [123] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 343.
- [124] G. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. A* **2008**, 64, 112.
- [125] E. Keller, "SCHAKAL99 - A Fortran Program for Graphical Representation of Molecular Graphics" **1997**, Universität Freiburg.

9 Danksagung

Danken möchte ich an dieser Stelle:

- Prof. Dr. Manfred Scheer für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seinem Arbeitskreis machen zu können, die Bereitstellung des interessanten Themas und die uneingeschränkte Unterstützung meiner Arbeit.
- Dr. Gábor Balázs für die DFT-Rechnungen.
- Dr. Eugenia Peresypkina, Dr. Alexander Virovets, Dmitry Piryazev, Dr. Michael Bodensteiner für die Aufnahme der Röntgenstrukturanalysen.
- Annette Schramm, Georgine Stühler, Fritz Kastner und Dr. Thomas Burgemeister für die Aufnahme der NMR-Spektren.
- Helmut Schüller, Barabara Baumann und Wilhelmine Krutina für die Geduld bei den arsenhaltigen Elementaranalysen.
- Josef Kiermaier und Wolfgang Söllner für die Aufnahmen und Geduld bei den Massenspektren.
- Dr. Mikhail Butovskiy und Eric Mädl (PewPew) für die vielen CV-Messung („Messung 10000“).
- Dr. Michael Bodensteiner, Dr. Christoph Schwarzmaier, Sebastian Heidl und Michael Seidl für Unterstützung bei kristallographischen Problemen.
- den Mitarbeitern der Elektronik- und Feinmechanikwerkstätten sowie der Glasbläserei für die schnellen Reperaturen.
- den Korrekturlesern dieser Arbeit Dr. Gábor Balázs und Susanne Bauer.
- meinen ehemaligen und aktuellen Laborkollegen: Dr. Fabian Dielmann (für die gute Musikunterhaltung im Labor), Dr. Christoph Schwarzmaier, Sebastian Heidl (für den Klassik Mittwoch) und Fabian Spitzer für die gute Arbeitsatmosphäre und die sinnvollen Ratschläge.
- den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises Scheer und Wachter: Dr. Christoph Schwarzmaier, Dr. Fabian Dielmann, Sebastian Heidl, Fabian Spitzer, Dr. Andreas Biegerl, Petra Lugauer, Dr. Hannes Krauss, Monika Schmid, Bastian Hiltl, Moritz Modl, Dr. Andrea Schindler, Claudia Heindl, Sabine Scheuermayer, Dr. Christine Thoms, Walter Meier, Dr. Michael Pronold, Dr. Patrick Schwarz, Eva-Maria Rummel, Andreas Seitz, Maria Eckhardt, Dr. Stefan Almstätter, Dr. Christian Kuntz, Michael Seidl, Giuliano Lassandro, Dr. Markus Stubenhofer, Jens Braese, Bianca Attenberger, Dr. Michael Bodensteiner, Christian Marquardt, Dr. Brian Wegley, Eric Mädl, Dr. Mikhail Butovskiy, Dr. Gábor Balázs, Dr. Stefan Welsch, Martin Fleischmann, Dr. Christian Eisenhut, Elisabeth Ederer, Matthias Hautmann, Dr. Miriam Eberl, Andreas Stauber, Susanne Bauer, Dr. Cornelia Dreher, Daniela Meyer, Thomas Schottenhammer, Barbara Treitinger und Karin Kilgert.
- meiner Familie für die Unterstützung während dieser Zeit.
- Susanne für die wunderschönen 5 Jahre, die wir bis jetzt hatten (Ich Liebe Dich!)