
Synthese und Reaktivität von pentelreichen Koordinationsverbindungen

Dissertation
zur Erlangung des
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV
Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Diplom-Chemikerin
Maria Eckhardt
aus St. Petersburg

Regensburg 2014

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Manfred Scheer.

Promotionsgesuch eingereicht am: 13.01.2014

Tag der mündlichen Prüfung: 31.01.2014

Vorsitzender: Prof. Dr. Arnd Vogler

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.

Maria Eckhardt

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2009 bis Januar 2014 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer angefertigt.

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- U. Vogel, M. Eberl, M. Eckhardt, A. Seitz, E.-M. Rummel, A. Y. Timoshkin, E. V. Peresypkina, M. Scheer: Access to Phosphorus-Rich Zirconium Complexes, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9144 – 9148; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8982 – 8985.
- S. S. Sen, J. Hey, M. Eckhardt, R. Herbst-Irmer, E. Maedl, R. A. Mata, H. W. Roesky, M. Scheer, D. Stalke: A Stable Cation of a CSi_3P Five-Membered Ring with a Weakly Coordinating Chloride Anion, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12718 – 12721; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12510 – 12513.
- E.-M. Rummel, M. Eckhardt, M. Bodensteiner, E. V. Peresypkina, W. Kremer, C. Gröger, M. Scheer: Formation of 1,3-Diphosphacyclobutadiene Complexes from Phosphaalkynes and Their Coordination Behaviour, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, in print. DOI:10.1002/ejic.201301299

Für Lena und Stephan

“Ehrliche, herzliche Begeisterung ist einer der wirksamsten Erfolgsfaktoren.”

Dale Carnegie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Historischer Überblick über Phosphaalkine	1
1.2 Oligomerisierungsreaktionen von Phosphaalkinen in Gegenwart von Übergangsmetallen.....	3
1.3 Phosphor und Arsen.....	5
1.4 Reaktion von E ₄ mit späten Übergangsmetallkomplexen (E = P, As)	6
1.5 Übertragung von E _n -Einheiten	11
1.6 Aktivierung von P ₄ durch Carbene und Silylene	13
1.7 Reaktivität von Silylenen mit (Phospha-)Alkinen	16
1.8 Übergangsmetallkomplexe mit nackten Antimon-Liganden.....	18
1.9 Koordinationsverbindungen von E _n -Ligandkomplexen mit CuX.....	20
2. Aufgabenstellung	23
3. Ergebnisse und Diskussion.....	25
3.1 Synthese des Tripeldeckerkomplexes [(Cp Co) ₂ (μ,η ^{4:4} -(CH ₃ CP) ₂)] und sein Reaktionsverhalten gegenüber Cu(I)-Halogeniden und [W(CO) ₄ (nbd)]	25
3.1.1 Synthese und Charakterisierung von [(Cp Co) ₂ (μ,η ^{4:4} -(CH ₃ CP) ₂)] (1)	25
3.1.2 Synthese und Charakterisierung von [(Cp Co){μ ₃ ,η ^{4:1:1} -(CH ₃ CP) ₂ }(CH ₃ CN){Cu(μ-Br)} ₂] ₂ (2) und [(Cp Co){μ ₃ ,η ^{4:1:1} -(CH ₃ CP) ₂ }(CH ₃ CN){Cu(μ-I)} ₂] ₂ (3)	31
3.1.3 Synthese und Charakterisierung von [(Cp Co){μ ₃ ,η ^{4:1:1} -(CH ₃ CP) ₂ }](μ-W(CO) ₄) ₃ (59)	35
3.2 Das Reaktionsverhalten von [Cp Co(η ⁴ -P ₂ C ₂ tBu ₂)] (4) gegenüber CuX (X = Cl, Br, I).....	37
3.2.1 Synthese und Charakterisierung von [(Cp Co){μ,η ^{4:1} -(tBuCP) ₂ }Cu(μ-X)] ₂ (X = Cl (5), Br (6), I (7))	37
3.2.2 Synthese und Charakterisierung von [{(Cp Co)(μ ₃ ,η ^{4:1:1} -(PCtBu) ₂) ₂ }{Cu(μ ₃ -X) ₄] _n (X = Cl (8), Br (9), I (10))	41

3.2.3 Synthese und Charakterisierung von $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-\text{PCtBu}_2)\}\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu,\eta^{4:1}-\text{PCtBu}_2)\}_2\{\text{Cu}(\mu_3-\text{I})\}_4\text{]}_n$ (11)	45
3.2.4 Synthese und Charakterisierung von $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-\text{PCtBu}_2)\}\{\text{Cu}(\mu_3-\text{I})\}_4(\text{MeCN})_2\text{]}_n$ (12)	47
3.3 Das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (13) gegenüber CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	50
3.3.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (13)	51
3.3.2 Synthese und Charakterisierung von $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-\text{PCtBu}_2)\}\{\text{Cu}(\mu-\text{X})\}_2(\text{MeCN})\text{]}_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (14), Br (15), I (16))	53
3.4 Synthese und Reaktivität von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17)	57
3.4.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17)	57
3.4.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_3\text{Zr}_2(\eta^{3:2}\text{-As}_5)]$ (18)	59
3.4.3 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (19a) und $\{(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-cyclo-As}_4)\}$ (19b)	61
3.4.4 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (20) und $\{(\text{Cp}^*\text{Fe})_4(\text{FeBr})_2(\text{P}_8)\}$ (21)	68
3.4.5 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (22) und $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (23)	75
3.4.6 Die Reaktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17) mit in situ generiertem $[\text{Cp}''\text{NiBr}]_2$	77
3.4.7 Synthese und Charakterisierung von und $[(\text{Cp}''\text{Ni})_3(\mu_3\text{-As})(\mu_3,\eta^6\text{-As}_4)]$ (26)	82
3.4.8 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)]$ (27) und $[(\text{Cp}''\text{Co})_4(\mu_4,\eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})]$ (28)	84
3.4.9 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{CoCl}_3]$ (29)	87
3.4.10 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''_2\text{Zr})(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_2,\eta^{3:1:1}\text{-P}_4)]$ (30)	89
3.4.11 Synthese und Charakterisierung von $\{(\text{Cp}''_2\text{Zr})(\text{Cp}''\text{Co})(\mu,\eta^{3:1:1}\text{-As}_4)\}$ (31)	92
3.4.12 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-As}_4\text{P}_2(\text{CtBu})_2\}]$ (32)	94
3.5 Das Reaktionsverhalten von Phosphaalkinen gegenüber $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiCl}$ (33)	99
3.5.1 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCtBu}]$ (34)	99
3.5.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{PCMe}]\text{Cl}$ (37)	102

3.6 Das Reaktionsverhalten von $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Cl}$ (33), $\text{N}(\text{TMS})_2$ (39)) gegenüber $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ und As_4.....	106
3.6.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si}]_3\text{As}_3$ (38).....	106
3.6.2 Synthese und Charakterisierung von $\{[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})(\text{N}(\text{TMS})_2)]_3\text{As}_{10}\}$ (40).....	109
3.7 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*(\text{TMS})_2\text{NSi=SiN}(\text{TMS})_2\text{Cp}^*]$ mit As_4.....	112
3.8 Reaktivität von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ gegenüber Lewis-aciden Verbindungen	114
3.8.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$ (45)	114
3.8.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_2,\eta^{2:1}\text{-P}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\}]$ (46)	116
3.8.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (47)	118
3.8.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (51)	120
3.8.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (52) und $\{[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)]_2\{\text{W}(\text{CO})_4\}_2\}$ (53)	121
3.9 Die Reaktion von $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ mit $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$	125
4. Experimenteller Teil	136
4.1 Allgemeiner Teil	136
4.1.1 Arbeitsmethoden.....	136
4.1.2 Charakterisierungsmethoden.....	136
4.1.3 Ausgangsmaterialien	137
4.1.4 Quantenchemische Rechnungen.....	137
4.2 Synthese eines neuen Trippeldeckerkomplexes und sein Reaktionsverhalten gegenüber $\text{Cu}(\text{I})\text{Halogeniden}$	139
4.2.1 Darstellung von $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-(CH}_3\text{CP})_2)]$ (1)	139
4.2.2 Darstellung von $[(\text{Cp}''''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{-(CH}_3\text{CP})_2\}(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_2]_2$ (2)	139
4.2.3 Darstellung von $[(\text{Cp}''''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{-(CH}_3\text{CP})_2\}(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_2]_2$ (3)	140
4.2.4 Darstellung von $[(\text{Cp}''''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{-(CH}_3\text{CP})_2\}(\mu\text{-W}(\text{CO})_4)]_3$ (59)	140
4.3 Das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}''''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2t\text{Bu}_2)]$ (4) mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)	141
4.3.1 Darstellung von $[(\text{Cp}''''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}\text{-(tBuCP})_2\}\text{Cu}(\mu\text{-Cl})]_2$ (5)	141
4.3.2 Darstellung von $[(\text{Cp}''''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}\text{-(tBuCP})_2\}\text{Cu}(\mu\text{-Br})]_2$ (6).....	141

4.3.3 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}-(\text{tBuCP})_2\}\text{Cu}(\mu-\text{l})]_2$ (7)	142
4.3.4 Darstellung von $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\{\text{Cu}(\mu_3-\text{Cl})\}_4$ (8)	143
4.3.5 Darstellung von $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\{\text{Cu}(\mu_3-\text{Br})\}_4$ (9)	144
4.3.6 Darstellung von $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\{\text{Cu}(\mu_3-\text{l})\}_4$ (10)	145
4.3.7 Darstellung von $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}\{\text{Cp}''\text{Co}\}(\mu,\eta^{4:1}-(\text{PCtBu})_2)\{\text{Cu}(\mu_3-\text{l})\}_4$ (11)	145
4.3.8 Darstellung von $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}\{\text{Cu}(\mu_3-\text{l})\}_4(\text{MeCN})_2$ (12)	146
4.4 Das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4-\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (13) gegenüber CuX (X = Cl, Br, I)	147
4.4.1 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4-\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (13)	147
4.4.2 Darstellung von $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\text{Cu}(\mu-\text{Cl})(\text{MeCN})$ (14)	148
4.4.3 Darstellung von $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\text{Cu}(\mu-\text{Br})(\text{MeCN})$ (15)	149
4.4.4 Darstellung von $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\text{Cu}(\mu-\text{l})(\text{MeCN})$ (16)	149
4.5 Darstellung und Reaktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}-\text{As}_4)]$ (17)	150
4.5.1 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}-\text{As}_4)]$ (17)	150
4.5.2 Darstellung von $[\text{Cp}''_3\text{Zr}_2(\mu,\eta^{2:3}-\text{As}_5)]$ (18)	151
4.5.3 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{As}_4)]$ (19a) und $\{(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{cyclo-As}_4)\}$ (19b)	152
4.5.4 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{P}_4)]$ (20)	152
4.5.5 Darstellung des Clusters $\{(\text{Cp}^*\text{Fe})_4(\text{FeBr})_2(\text{P}_8)\}$ (21)	153
4.5.6 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{As}_4)]$ (22)	153
4.5.7 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3-\text{As}_3)\text{Fe}\}]$ (23)	154
4.5.8 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Ni})_2(\mu,\eta^{3:3}-\text{As}_4)]$ (24) und $\{(\text{Cp}''\text{Ni})_3\text{Ni}(\mu_3-\text{As})_4\}_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{As}_4)$ (25)	154
4.5.9 Darstellung von $\{(\text{Cp}''\text{Ni})_3\text{Ni}(\mu_3-\text{As})(\text{As}_4)\}$ (26)	155
4.5.10 Darstellung von $\{(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}-\text{As}_2)\}_2$ (27) und $\{(\text{Cp}''\text{Co})_4(\mu_4,\eta^{4:4:2:2:1:1}-\text{As}_{10})\}$ (28)	156
4.5.11 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{As}_4)][\text{CoCl}_3]$ (29)	157
4.5.12 Darstellung von $[(\text{Cp}''_2\text{Zr})(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_2,\eta^{3:1:1}-\text{P}_4)]$ (30)	157

4.5.13 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Zr})(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_2,\eta^{3:1:1}\text{-As}_4)]$ (31)	158
4.5.14 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Zr}\{\eta^2\text{-As}_4\text{P}_2(\text{C}^t\text{Bu})_2\}]$ (32)	158
4.6 Das Reaktionsverhalten von Phosphaalkinen gegenüber $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiCl}$.....	159
4.6.1 Darstellung von $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCtBu}]$ (34).....	159
4.6.2 Darstellung von $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCM}_{\text{es}}]$ (36)	160
4.6.3 Darstellung von $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{PCMe}]_{\text{Cl}}$ (37).....	160
4.7 Das Reaktionsverhalten von $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiR}$ (R = Cl, N(TMS)₂) gegenüber $[\text{Cp}''\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ und As_4.....	161
4.7.1 Darstellung von $(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{As}_3$ (38).....	161
4.7.2 Darstellung von $\{[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})(\text{N}(\text{TMS})_2)]_3\text{As}_{10}\}$ (40).....	161
4.8 Die Reaktion von $\text{Cp}^*(\text{TMS})_2\text{NSi=SiN}(\text{TMS})_2\text{Cp}^*$ mit As_4	162
4.9 Reaktivität von $[\text{Cp}''\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ gegenüber Lewis-aciden Verbindungen	162
4.9.1 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$ (45).....	162
4.9.2 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\}]$ (46)	163
4.9.3 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (47)	163
4.9.4 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (51)	164
4.9.5 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (52) und $\{[\text{Cp}''\text{Zr}(\mu,\eta^{1:1}\text{-As}_4)\}_2\{\text{W}(\text{CO})_4\}_2]$ (53).....	164
4.10 Die Reaktion von $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ mit $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$	164
5. Kristallographischer Teil	166
5.1 Allgemeine Bemerkungen	166
5.2 Probenhandhabung	166
5.3 Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen.....	167
5.3.1 $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-(CH}_3\text{CP})_2)]$ (1)	167
5.3.2 $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{-(CH}_3\text{CP})_2\}(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_2]_2$ (2).....	168
5.3.3 $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{-(CH}_3\text{CP})_2\}(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_2]_2$ (3)	169
5.3.4 $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{-(CH}_3\text{CP})_2\}(\mu\text{-W}(\text{CO})_4)]_3$ (59)	170
5.3.5 $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}\text{-(tBuCP})_2\}\text{Cu}(\mu\text{-Cl})]_2$ (5).....	171

5.3.6 $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}-(t\text{BuCP})_2\}\text{Cu}(\mu\text{-Cl})]_2$ (6).....	172
5.3.7 $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}-(t\text{BuCP})_2\}\text{Cu}(\mu\text{-Cl})]_2$ (7).....	173
5.3.8 $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\{\text{Cu}(\mu_3\text{-Cl})\}_4$ (8).....	174
5.3.9 $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\{\text{Cu}(\mu_3\text{-Cl})\}_4$ (10).....	175
5.3.10 $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}\{\text{Cp}''\text{Co}\}(\mu,\eta^{4:1}-(\text{PCtBu})_2)\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_4$ (11).....	176
5.3.11 $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}\{\text{Cp}''\text{Co}\}(\mu,\eta^{4:1}-(\text{PCtBu})_2)\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_4$ (11).....	177
5.3.12 $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_4(\text{MeCN})_2$ (12).....	178
5.3.13 $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2t\text{Bu}_2)]$ (13)	179
5.3.14 $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\text{MeCN})$ (14)	180
5.3.15 $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\text{Cu}(\mu\text{-Br})(\text{MeCN})$ (15)	181
5.3.16 $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{MeCN})$ (16)	182
5.3.17 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17).....	183
5.3.18 $[\text{Cp}''_3\text{Zr}_2(\eta^{2:3}\text{-As}_5)]$ (18)	184
5.3.19 $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (19a).....	185
5.3.20 $\{(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-cyclo-As}_4)\}$ (19b)	186
5.3.21 $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (20)	187
5.3.22 $\{(\text{Cp}^*\text{Fe})_4(\text{FeBr})_2(\text{P}_8)\}$ (21).....	188
5.3.23 $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (22)	189
5.3.24 $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\eta^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (23).....	190
5.3.25 $[(\text{Cp}''\text{Ni})_2(\mu,\eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (24).....	191
5.3.26 $[(\text{Cp}''\text{Ni})_3\text{Ni}(\mu_3\text{-As})_4]_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)$ (25).....	192
5.3.27 $\{(\text{Cp}''\text{Ni})_3\text{Ni}(\mu_3\text{-As})_4\}_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)$ (25)	193
5.3.28 $[(\text{Cp}''\text{Ni})_3(\mu_3\text{-As})(\mu_3,\eta^6\text{-As}_4)]$ (26).....	194
5.3.29 $\{(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2$ (27).....	195
5.3.30 $\{(\text{Cp}''\text{Co})_4(\mu_4,\eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})\}$ (28)	196
5.3.31 $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{CoCl}_3]$ (29)	197
5.3.32 $[(\text{Cp}''_2\text{Zr})(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_2,\eta^{3:1:1}\text{-P}_4)]$ (30)	198
5.3.33 $[(\text{Cp}''_2\text{Zr})(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_2,\eta^{3:1:1}\text{-As}_4)]$ (31)	199

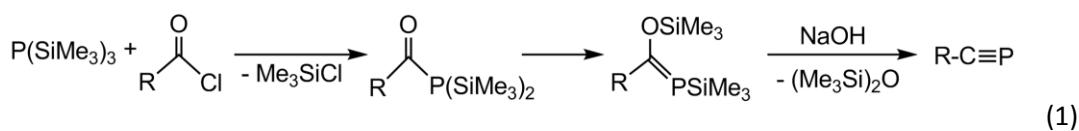
5.3.34 [$\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-As}_4\text{P}_2(\text{CtBu})_2\}$] (32)	200
5.3.35 [$(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCtBu}$] (34)	201
5.3.36 [$(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCM}_{\text{es}}$] (36)	202
5.3.37 [$(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCM}_{\text{es}}$] (36)	203
5.3.38 [$(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{PCMe}\text{Cl}^{[134]}$] (37)	204
5.3.39 $(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{As}_3$ (38)	205
5.3.40 $\{[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})(\text{N}(\text{TMS})_2)]_3\text{As}_{10}\}$ (40)	206
5.3.41 $[\text{Cp}^*\{(\text{TMS})_2\text{N}\}\text{SiAs}]_2$ (42)	207
5.3.42 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$ (45)	208
5.3.43 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_2,\eta^{2:1}\text{-P}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\}]$ (46)	209
5.3.44 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (47)	210
5.3.45 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (51)	211
5.3.46 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (52)	212
5.3.47 $\{[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{1:1}\text{-As}_4)]_2\{\text{W}(\text{CO})_4\}_2\}$ (53)	213
5.3.48 $\{[\text{Cp}''''\text{Co}]_3(\mu_3,\eta^{3:3:2}\text{-Sb}_3)\}$ (56)	214
5.3.49 $(t\text{Bu}_6\text{Sb}_8)$ (57)	215
5.3.50 $\{[\text{Cp}''''\text{Co}]_3(\mu_3,\eta^{4:2:2}\text{-Sb}_4)(\mu,\eta^{1:1}\text{-SbOH})\}$ (58)	216
6. Zusammenfassung.....	217
6.1 Untersuchung der Reaktivität von $\text{RC}\equiv\text{P}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, t\text{Bu}$) mit $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$	217
6.2 Das Reaktionsverhalten von Diphosphhetkomplexen gegenüber $\text{Cu}(\text{I})\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$	217
6.3 Das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17) gegenüber Übergangsmetallkomplexen.....	220
6.4 Das Koordinationsverhalten von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ gegenüber Lewis-aciden Verbindungen	223
6.5 Untersuchungen zur Reaktivität von $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)	224
6.6 Das Reaktionsverhalten von $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ gegenüber $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$	226

7. Anhang.....	228
7.1 Ausgewählte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren.....	228
7.2 Liste der verwendeten Abkürzungen.....	235
7.3 Liste der nummerierten Verbindungen	236
7.4 Danksagung	239
8. Literaturverzeichnis.....	241

1. Einleitung

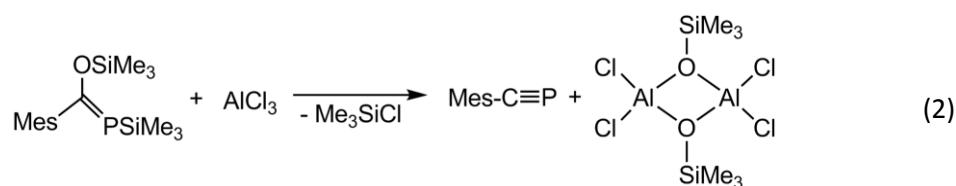
1.1 Historischer Überblick über Phosphaalkine

Durch die Synthese und Charakterisierung des ersten Phosphaaklins Methylidinphosphan $\text{HC}\equiv\text{P}$ durch *T. E. Gier* im Jahr 1961^[1] wurde der Weg zu niederkordinierten Phosphorverbindungen geebnet. Dadurch wurde die von *K. S. Pitzer*^[2] und *R. S. Mulliken*^[3] formulierte Doppelbindungsregel widerlegt. Die Isolierung des ersten stabilen Phosphaalkins $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ erfolgte im Jahr 1981 durch *G. Becker et al.*^[4] und gab einen entscheidenden Impuls für die Entwicklung der Phosphaalkinchemie. Später wurde die Reaktion durch *M. Regitz et al.*^[5] verfeinert und stellt heute noch die übliche Darstellungsmethode von verschiedenen Phosphaalkinen dar. Dabei reagiert $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ mit $t\text{BuCOCl}$ zu einem Phosphaalken, das dann durch die NaOH -katalysierte Eliminierung von Hexamethyldisiloxan in das Phosphaalkin überführt wird (Gleichung 1).



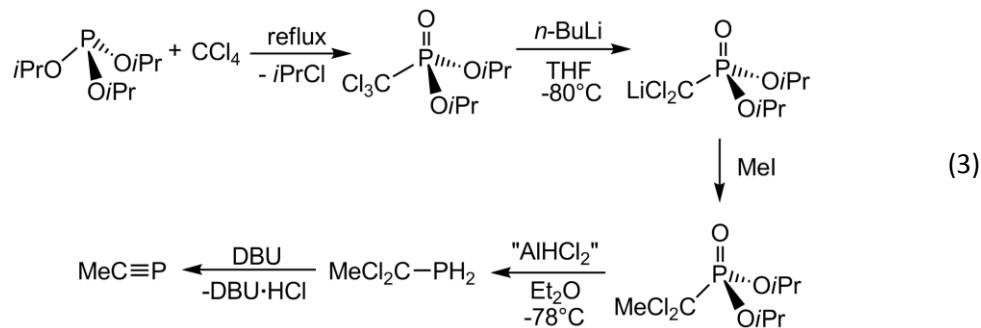
$\text{R} = t\text{Bu, Me}_2\text{EtC, Me}_2\text{BuC, Et}_2\text{CH, Ad,}$
 $\text{EtMeCH, } t\text{BuCH}_2, \text{Me}_2\text{CH, ...}$

Diese Methode eignet sich aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen (Auftröpfen des Phosphaalkens auf festes NaOH bei 180°C) jedoch nicht für wenig stabile oder schwer flüchtige Phosphaalkine wie $\text{MeC}\equiv\text{P}$, $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{P}$, $\text{MesC}\equiv\text{P}$ ($\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$), bzw. $\text{Ar}'\text{C}\equiv\text{P}$ ($\text{Ar}' = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$). Das $\text{MesC}\equiv\text{P}$ wurde zwar im Jahr 1986 auf diesem Weg zum ersten Mal nachgewiesen,^[6] jedoch mit äußerst geringen Ausbeuten und schlechter Reproduzierbarkeit. Um für Synthesezwecke brauchbare Mengen herzustellen, wird ein milderer Reaktionsweg eingeschlagen, der 1998 von *M. Regitz et al.* entwickelt wurde.^[7] Dabei wird das $\text{MesC}\equiv\text{P}$ durch Zugabe einer stöchiometrischen Menge von AlCl_3 generiert (Gleichung 2).

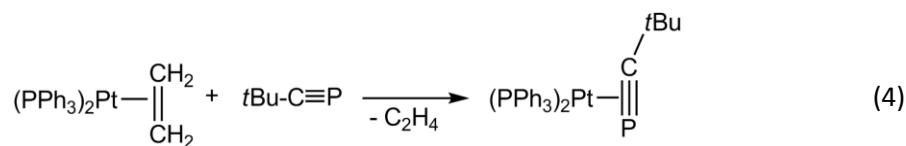


Das reine $\text{MesC}\equiv\text{P}$ polymerisiert bei Temperaturen oberhalb 0°C aufgrund der Elektronenakzeptoreigenschaften des Mesitylringes, weshalb eine eingestellte Maßlösung der

Verbindung hergestellt wird. Die Darstellung von $\text{MeC}\equiv\text{P}$ erfolgt auf einem anderen Reaktionsweg. Dabei wird zuerst das Diisopropyltrichlormethylphosphonat hergestellt,^[8] welches nach Lithiierung und Methylierung zum Diisopropyl-(1,1-dichlorethyl)-phosphonat reagiert.^[9] Diese Vorstufe wird mit AlHCl_2 reduziert und man erhält nach der HCl -Eliminierung^[10] eine Et_2O -Lösung von $\text{MeC}\equiv\text{P}$ (Gleichung 3).

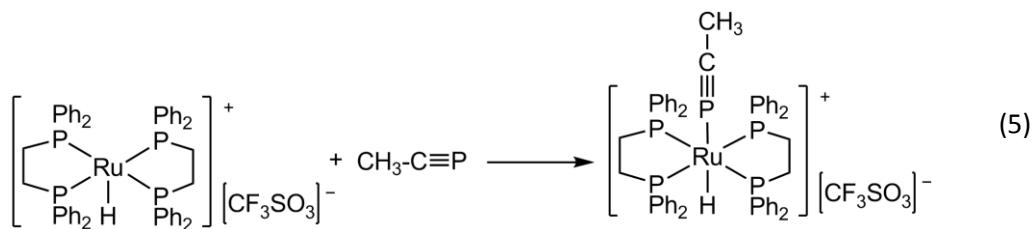


Das Reaktionsverhalten von Phosphaalkinen ist noch immer Gegenstand aktueller Forschung.^[11] Aufgrund der Polarität der $\text{P}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung (${}^{\delta+}\text{P}\equiv\text{C}{}^{\delta-}$) ähnelt die Chemie mehr der von Alkinen als der von Nitrilen.^[12] Die positive Partialladung am Phosphoratom führt zur Kontraktion des freien Elektronenpaares und wird dadurch energetisch gesenkt. Die π -Orbitale der $\text{P}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung stellen die energetisch höchstliegenden HOMO-Orbitale dar.^[13] In Reaktionen mit geeigneten Reaktionspartnern kann zur Ausbildung einer Bindung sowohl das freie Elektronenpaar am Phosphor als auch die π -Orbitale verwendet werden. Demnach können Phosphaalkine formal als 2-, 4- oder 6-Elektronendonoren dienen und über side-on, end-on oder verbrückende Koordinationsformen an Metallfragmente binden. Anders als Nitrile bevorzugen Phosphaalkine die side-on Koordination über die π -Orbitale wie z. B. im Platinkomplex $[\eta^2-(t\text{BuCP})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ (Gleichung 4).^[14]

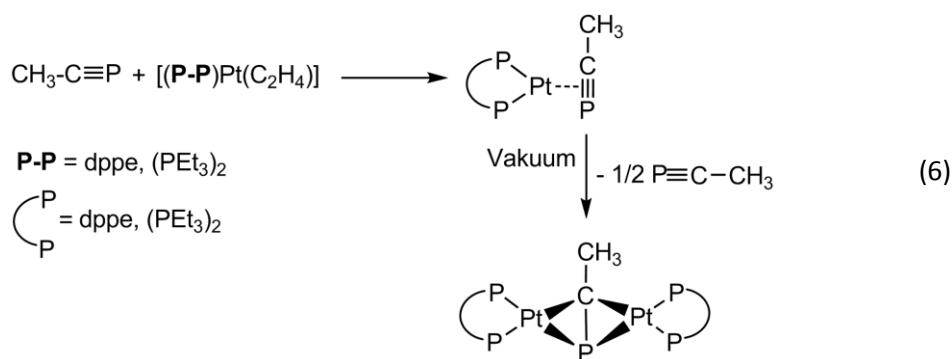


Wenn eine $\eta^2\text{-P}\equiv\text{C}$ -Koordination aufgrund der Sterik des Metallfragments ausgeschlossen ist, wird das Phosphaalkin η^1 koordiniert. Als Beispiele seien $[\text{M}(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2(\eta^1\text{-P}\equiv\text{CAr}')]$ ($\text{M} = \text{W}, \text{Co}$, $\text{Ar}' = \text{C}_6\text{H}_2\text{-tBu}_3\text{-2,4,6}$),^[15] $trans\text{-}[\text{Mo}(\eta^1\text{-P}\equiv\text{CAd})_2(\text{depe})_2]$ ($\text{Ad} = \text{Adamantyl}$),^[16] $trans\text{-}[\text{FeH}(\eta^1\text{-P}\equiv\text{CtBu})(\text{dppe})_2][\text{BPh}_4]$ ^[17] bzw. $trans\text{-}[\text{W}(\text{dppe})_2(\eta^1\text{-P}\equiv\text{CtBu})_2]$ ($\text{dppe} = 1,2\text{-bis(diphenylphosphanyl)ethan}$)^[18] aufgeführt. Koordinationsverbindungen mit $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ sind noch nicht allzu lange bekannt. Der erste $\eta^1\text{-P}\equiv\text{CCH}_3$ -Komplex ist die kationische Verbindung

$[\text{RuH}(\text{dppe})_2(\eta^1-\text{P}\equiv\text{CCH}_3)]\text{[CF}_3\text{SO}_3]$, die 2008 von *C. Jones et al.* synthetisiert wurde (Gleichung 5).^[19]



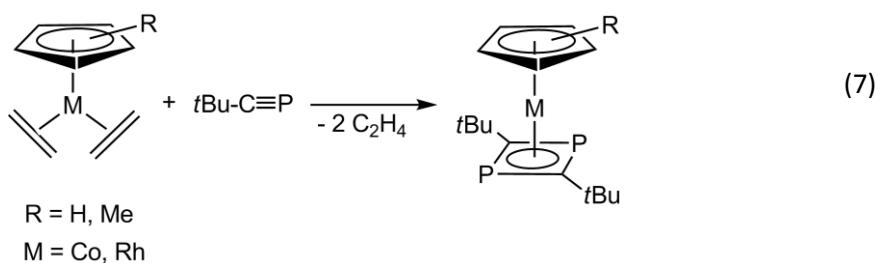
Wie bei der Reaktion von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ mit $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$ (Gleichung 4) werden bei der Reaktion von $[\text{Pt}(\text{dppe})(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$ oder $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$ mit $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ η^2 -koordinierte Komplexe wie $[\text{Pt}(\text{dppe})(\eta^2-\text{P}\equiv\text{CCH}_3)]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)(\eta^2-\text{P}\equiv\text{CCH}_3)]$ erhalten (Gleichung 6).^[20]



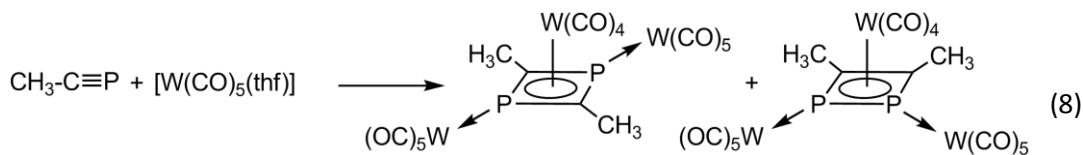
Die Koordination von $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ an Platin in $[\text{Pt}(\text{dppe})(\eta^2-\text{P}\equiv\text{CCH}_3)]$ ist nicht besonders stark. Beim Anlegen von Vakuum wird $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ eliminiert und man erhält so einen Komplex in dem das Phosphaalkin zwischen zwei Platinfragmenten verbrückend koordiniert ist. Dieses Verhalten wird bei $[\text{Pt}(\text{dppe})(\eta^2-\text{P}\equiv\text{CtBu})]$ ^[21] aus sterischen Gründen nicht beobachtet.

1.2 Oligomerisierungsreaktionen von Phosphaalkinen in Gegenwart von Übergangsmetallen

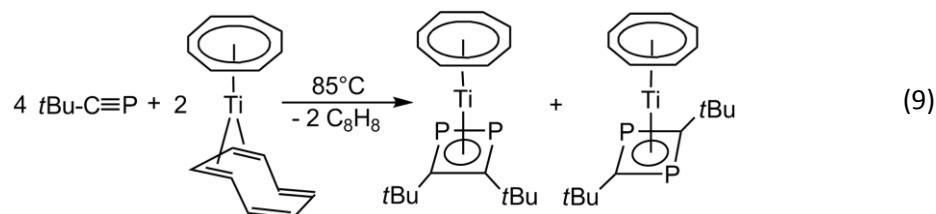
Phosphaalkine sind ebenso wie Alkine in der Lage, in Gegenwart von Übergangsmetallen vielfältige Reaktionen einzugehen. Von besonderem Interesse ist die [2+2]-Cycloaddition zu Diphosphacyclobutadienen unter formaler Oxidation des Metallatoms. Die so entstandenen η^4 -Diphosphetkomplexe wurden das erste Mal im Jahr 1986 zeitgleich von *P. Binger et al.*^[22] und *J. F. Nixon et al.*^[23] publiziert (Gleichung 7).



Unter der Annahme eines neutralen Diphosphacyclobutadienenliganden $[C_2P_2]$ stellen diese mit 4- π -Elektronen Antiaromaten dar und sind isolobal zu den Cyclobutadienkomplexen. Durch die Einführung von Heteroatomen wird der antiaromatische Charakter vermindert und der Vierring stabilisiert. Die Stabilisierung wird weiterhin durch die Koordination eines $[Cp^R M]$ -Fragmentes verstärkt. Bis auf wenige Ausnahmen werden bevorzugt 1,3-Diphosphhetkomplexe durch Kopf-Schwanz-Cycloadditionen ausgebildet. Ein Beispiel hierfür ist die Reaktion von $RC\equiv P$ ($R = tBu$, Mes) mit $[W(CO)_5(thf)]$.^[24] Theoretische Rechnungen ergaben, dass das 1,3-Diphosphacyclobutadien für $MeC\equiv P$ um 53 kJ/mol weniger stabil ist als das entsprechende 1,2-Diphosphacyclobutadien.^[25] Im Falle von $tBuC\equiv P$ haben beide cyclische Dimere in etwa dieselbe Energie. Die Tatsache, dass sogar für große Substituenten die Kopf-Kopf-Dimerisierung bevorzugt wird, betont ihre intrinsische Stabilität.^[25] Die Umsetzung von $MeC\equiv P$ mit $[W(CO)_5(thf)]$ dient als Beispiel für die Bildung eines Produktgemisches von Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-verknüpften Komplexen (Gleichung 8).^[20]



Für $tBuC\equiv P$ wurden bislang erst äußerst wenige Kopf-Kopf-Dimerisierungen beobachtet. Eine davon findet bei der Reaktion von $tBuC\equiv P$ mit Bis(cyclooctatetraen)titan statt (Gleichung 9).^[26]



Ein weiterer 1,2-Diphosphhetkomplex $[TaCl_2(\eta^5-C_5Me_5)(1,2-P_2C_2tBu_2)]$ wurde ausgehend von $tBuCP$ und $[TaCl_2(\eta^5-C_5Me_5)(\eta^2-tBuC\equiv P)]$ synthetisiert.^[27]

Ein aktuelles Forschungsgebiet stellen die anionischen Bis(1,3-Diphosphacyclobutadien)-Komplexe $[M(P_2C_2R_2)_2]^+$ ($M = Co$) von *R. Wolf et al.* dar, die mit $[AuCl(thf)]$ ($thf =$

tetrahydrothiophen), $[\text{AuCl}(\text{PPh}_3)_3]$ oder mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$, anionische Gold(I)- bzw. Silber(I)-Sandwich-Komplexe bilden.^[11b] Dabei resultieren die Komplexe $[\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{tPent}_2)_2\}(\text{PMe}_3)_2]$, $[\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{Ad}_2)_2\}]_x$, $[\text{Ag}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{Ad}_2)_2\}]_x$, $[\text{Au}(\text{PMe}_3)_4][\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{Ad}_2)_2\}_2]$, $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{ht})_2][\text{Au}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{Ad}_2)_2\}]$ und $[\text{K}([18]\text{Krone-6})(\text{ht})_2][\text{M}\{\text{Co}(\text{P}_2\text{C}_2\text{Ad}_2)_2\}]$ ($\text{M} = \text{Au, Ag}$).

1.3 Phosphor und Arsen

Die Entdeckung von elementarem Phosphors geht auf den Alchemisten *Hennig Brand* im Jahr 1669 zurück, der auf der Suche nach dem „Stein der Weisen“, Urin bis zur Trockene eindampfte. Es existieren mehrere verschiedene Modifikationen des Elements: weißer, violetter, schwarzer und roter Phosphor. Die bei Raumtemperatur stabilste Modifikation ist der schwarze Phosphor und der weiße Phosphor stellt das Ausgangsmaterial für alle anderen Modifikationen dar.^[28]

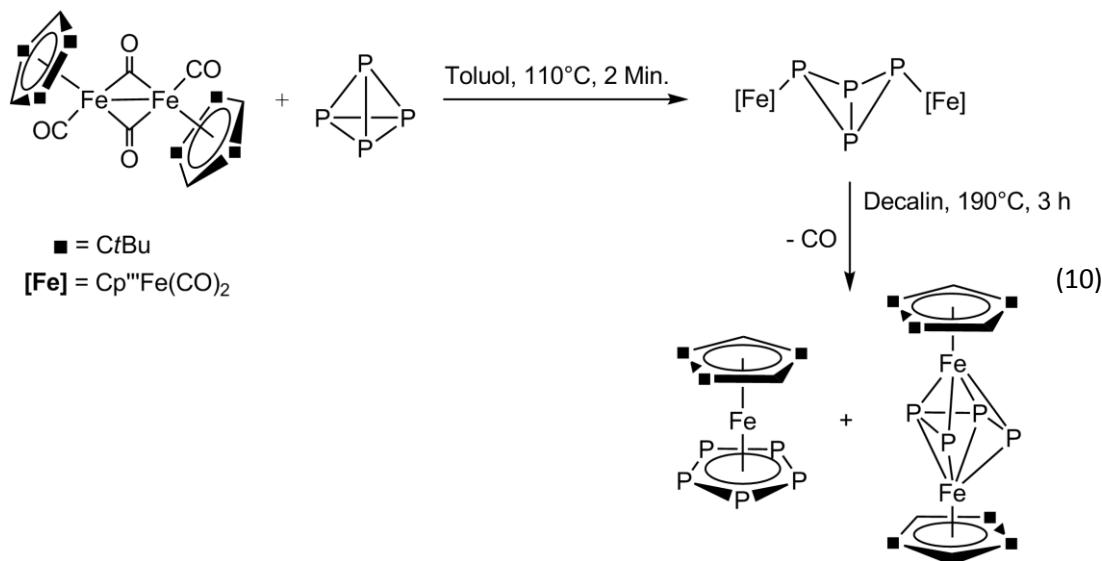
Die Isolierung von elementarem Arsen erfolgte bereits etwa im Jahr 1250 durch *Albertus Magnus*.^[28] Es existieren, wie beim Phosphor, mehrere verschiedene allotrope Modifikationen, wie gelbes, graues oder schwarzes Arsen. Dabei ist das graue oder metallische Allotrop, welches hexagonal-rhomboedrisch kristallisiert, das thermodynamisch stabilste. Obwohl bis heute viele amorphe und kristalline Modifikationen bekannt sind, wurden sie noch nicht gut erforscht. Der Grund hierfür liegt darin, dass graues Arsen äußerst reaktionsträge ist und sich gelbes Arsen bei Lichteinwirkung oder erhöhter Temperatur in graues Arsen umwandelt.^[29] Gelbes Arsen hingegen wurde erst 1867 von *Bettendorff* als eigenständige Modifikation identifiziert.^[30]

Die ersten Verbindungen, die 1969 von *Dahl et al.* ausgehend von grauem Arsen dargestellt wurden, sind $[\text{Co}_2(\text{CO})_6(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)]$ und $[\text{Co}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-As}_3)]$.^[31] Damit erfolgte die Synthese erster Übergangsmetallkomplexe mit unsubstituierten Gruppe 15 E_n -Liganden ($\text{E} = \text{P, As}$) in der Metallorganischen Chemie. Die ersten Beispiele für P_n -Ligandkomplexe wurden in den frühen 70er Jahren von *Ginsberg* und *Lindsell* mit der erstmaligen Koordination eines P_4 -Tetraeders an einen Metallkomplex in der Verbindung $[\text{ClRhL}_2(\eta^2\text{-P}_4)]$ ^[32] dargestellt. In den späten 70er Jahren gelang *Sacconi et al.* die Darstellung des Komplexes $[(\text{np}_3)\text{Ni}(\eta^1\text{-P}_4)]$ ($\text{np}_3 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$), der einen intakten P_4 -Tetraeder, der an ein Ni-Atom koordiniert ist, enthält.^[33] In den 1980er Jahren wurden viele Untersuchungen von der Arbeitsgruppe um *Scherer* durchgeführt, die zu Verbindungen mit nackten Polyphosphor-Liganden führten.^[34] Um Ähnlichkeiten zwischen den beiden Homologen Phosphor und Arsen herauszustellen wurden im selben Arbeitskreis

Untersuchungen zur Reaktivität von gelbem Arsen mit Übergangsmetallkomplexen durchgeführt. Bis heute stellen die E_n -Ligandkomplexe ein viel beachtetes Forschungsgebiet dar. Jedoch fällt auf, dass wesentlich mehr P_n -Ligandkomplexe existieren als As_n -Ligandkomplexe. Das liegt vermutlich daran, dass P_4 viel leichter zu handhaben ist und an der extremen Lichtempfindlichkeit von As_4 .

1.4 Reaktion von E_4 mit späten Übergangsmetallkomplexen ($E = P, As$)

Die Chemie von Eisenkomplexen mit Phosphor und die daraus resultierenden $Fe-P_n$ -Ligandkomplexe werden vom Pentaphosphaferrocen $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$, welches bei der Thermolyse des Dimers $\{[Cp^*Fe(CO)_2]\}_2$ mit weißem Phosphor entsteht, dominiert.^[35] Bei Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Cp''' -Liganden ($Cp''' = 1,2,4$ -Tri(*tert*-butyl)cyclopentadienyl) erhält man zuerst die Butterfly-Verbindung $\{[Cp''''(CO)_2Fe]_2(\mu,\eta^{1:1}-P_4)\}$. Neueste Ergebnisse zeigen, dass diese Reaktion auch bei Raumtemperatur in quantitativen Ausbeuten abläuft.^[36] Nach weiterer Thermolyse resultiert daraus neben dem Pentaphosphaferrocen $[Cp''''Fe(\eta^5-P_5)]$ die Verbindung $\{[(Cp''''Fe)_2(\mu,\eta^{4:4}-P_4)]\}^{[37]}$ mit einer Butadien-ähnlichen P_4 -Kette (Gleichung 10).



Bei Verwendung von As_4 anstelle von P_4 erhält man bei der Thermolyse von $\{[CpFe(CO)_2]\}_2$ mit As_4 den Cluster $\{[(CpFe)_4(\mu_4,\eta^{2:2:1:1}-As_2)_2]\}^{[38]}$ mit einem trigonalen Dodekaeder als Grundgerüst (Abbildung 1).

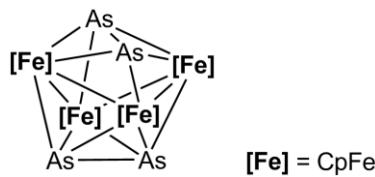
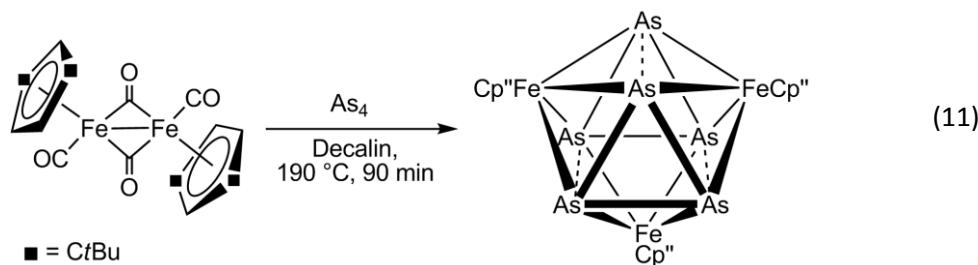


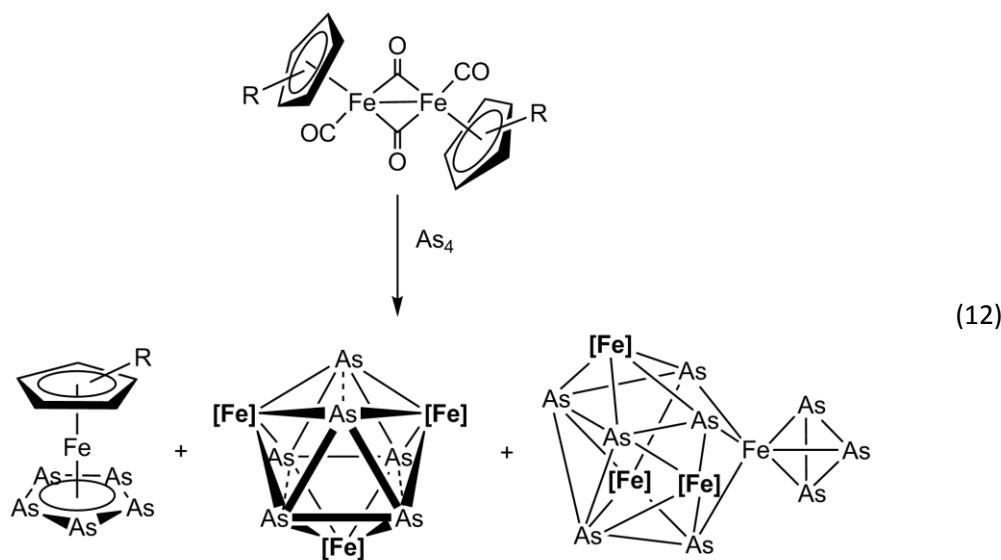
Abbildung 1: Grundgerüst von $[(CpFe)_4(\mu_4,\eta^{2:2:1:1}-As_2)_2$

Weiter gelang Scherer *et al.* die Synthese des Pentaarsaferrocens $[Cp^RFe(\eta^5-As_5)]$ ($Cp^R = Cp^*$, C_5Me_4Et) im Jahr 1990 durch die Thermolyse von $\{[Cp^RFe(CO)_2]_2\}$ mit As_4 .^[39] Wird die Reaktion jedoch mit $\{[Cp''Fe(CO)_2]_2\}$ durchgeführt, so wird kein Pentaarsaferrocen, sondern der Cluster $[(Cp''Fe)_3(\mu_3,\eta^{2:2:2}-As_3)_2]$ erhalten (Gleichung 11).^[40]



Die Reaktion von $\{[Cp^RFe(CO)_2]_2\}$ ($Cp^R = Cp^*$, C_5Me_4Et) mit As_4 wurde am eigenen Arbeitskreis genauer untersucht. Dabei wurden zwei weitere Reaktionsprodukte wie $[(Cp^RFe)_3As_6]$ und $[(Cp^RFe)_3As_6\{(\eta^3-As_3)Fe\}]$ (23: $Cp^R = Cp^*$) gefunden (Gleichung 12).

Die Bildung der Cp^* -analogen Verbindung 23 konnte von Hänsch *et al.* auch bei der Umsetzung von Eisen(II)chlorid mit $As_7(SiMe_3)_3$ und $LiCp^*$ beobachtet werden.^[41]

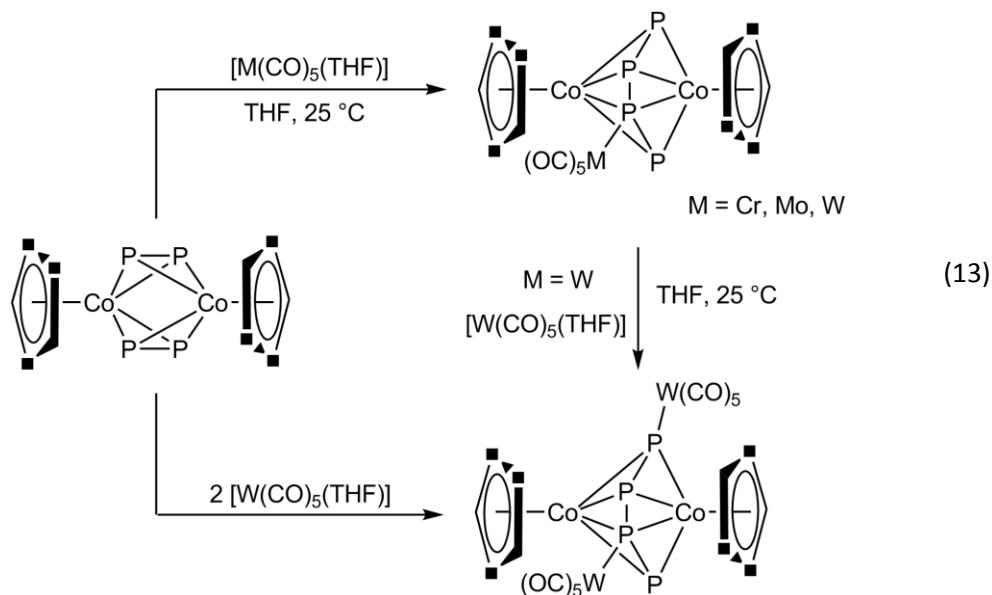


$Cp^R = Cp^*$, Cp^{Me_4Et}

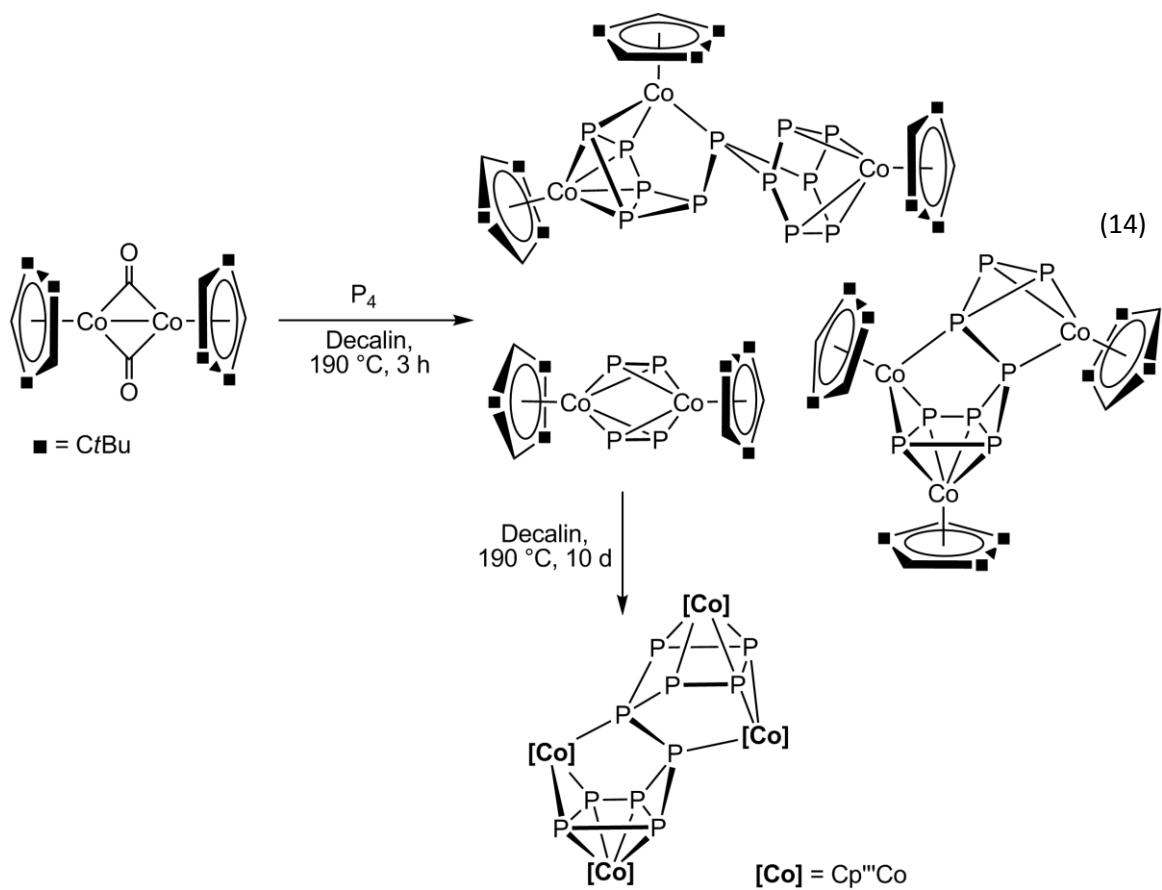
$[Fe] = Cp^*Fe$, $Cp^{Me_4Et}Fe$

23: $[Fe] = Cp^*Fe$

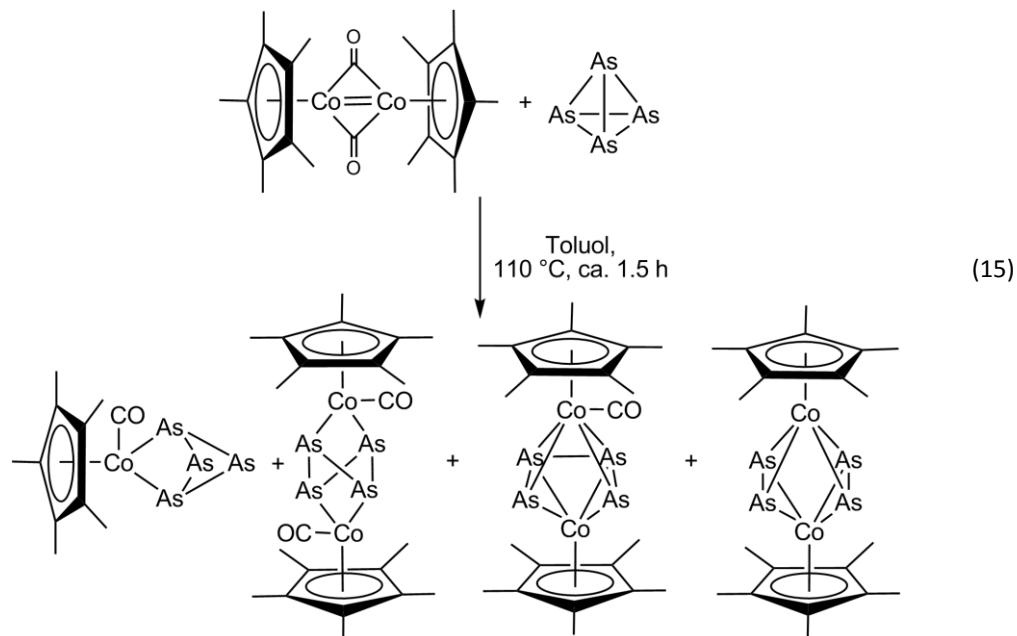
Der erste P_n -Ligandkomplex des Cobalts $[\{CpCo(\mu_3-P)\}_4]$ wurde 1973 von *Simon* und *Dahl* durch die Reaktion von $[CpCo(CO)_2]$ mit weißem Phosphor beschrieben.^[42] Seitdem wurden zahlreiche weitere Co- P_n -Ligandkomplexe synthetisiert. Eine interessante, durch die Koordination von $M(CO)_5$ ($M = Cr, Mo, W$) an $[(Cp''Co)_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)_2]$ induzierte, P_2 -Kupplungsreaktion führt zur Bildung eines acyclischen P_4 -Liganden im Komplex $[(Cp''Co)_2(\mu_{3(4)},\eta^{4:4:1:(1)}-P_4)\{M(CO)_5\}_n]$ ($n = 1, M = Cr, Mo, W; n = 2, M = W$) (Gleichung 13).^[43]



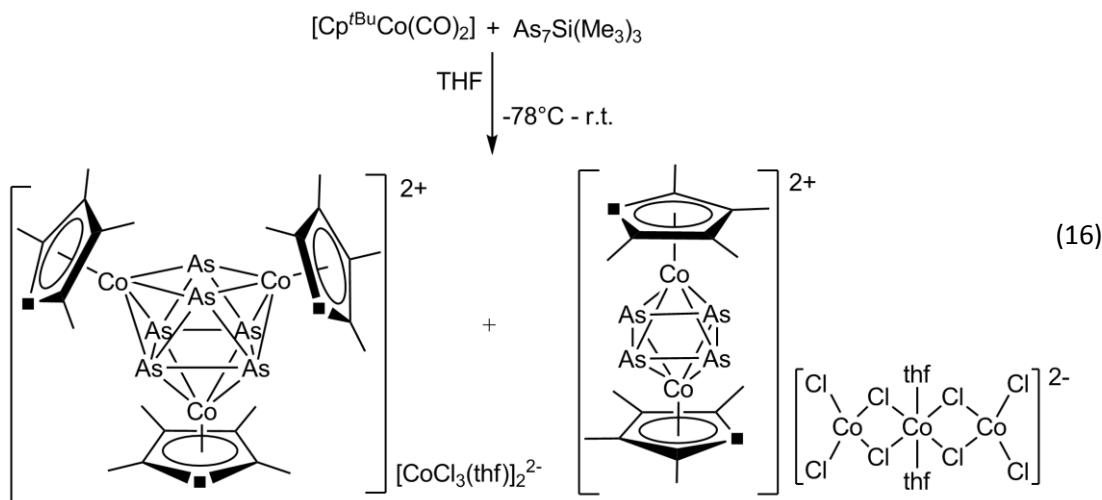
Bei Verwendung von sterisch anspruchsvollen Cp-Liganden können vor allem phosphorreiche P_n -Ligandkomplexe synthetisiert werden. Der bislang größte P_n -Ligandkomplex, der durch Thermolyse erhalten wurde, hat die Zusammensetzung $[(Cp^RCo)_nP_m]$ ($n = 3, m = 12, Cp^R = Cp'''$).^[44] Neben diesem P_{12} -Komplex wird bei der Reaktion von $[Cp''Co(\mu-CO)]_2$ mit weißem Phosphor ein Komplex gebildet, der eine P_8 -Einheit enthält (Gleichung 14). Interessanterweise erhält man den P_{10} -Ligandkomplex $[(Cp''Co)_4P_{10}]$ indem man den P_8 -Komplex mit dem ebenfalls bei der Reaktion entstehenden $[(Cp''Co)_2(P_2)_2]$ -Komplex in Decalin erhitzt. Durch die Reaktion von $[(Cp''Co)_2(\mu,\eta^{4:4}-C_7H_8)]$ mit weißem Phosphor ist es im eigenen Arbeitskreis gelungen, den bislang größten, durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierten, P_n -Ligandkomplex $[(Cp''Co)_3P_{24}\{Cr(CO)_4\}_3]$ unter vergleichbar milden Reaktionsbedingungen herzustellen, wobei die $[Cr(CO)_4]$ -Einheiten anschließend zugesetzt wurden.^[45] Sogar noch größere Ligandkomplexe wie $[(Cp''Co)_6P_{29}]$ konnten mithilfe der Dünnschichtchromatographie massenspektrometrisch identifiziert werden. Auch können bei dieser Reaktion abhängig von den Reaktionsbedingungen die Komplexe $[(Cp''Co)_3P_8]$, $[(Cp''Co)_3P_{12}]$ oder $[(Cp''Co)_4P_{16}]$ dargestellt werden.



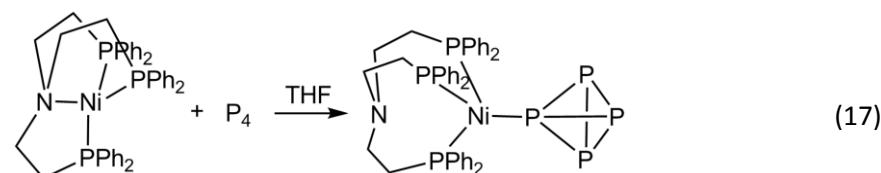
Die Thermolyse von $[\text{Cp}^*\text{Co}(\mu\text{-CO})]_2$ mit gelbem Arsen stellt ein schönes Beispiel für die sukzessive Spaltung von zwei, drei und vier As–As-Bindungen in As_4 dar. Dabei entstehen die As_n -Ligandkomplexe $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})(\eta^{1:1}\text{-As}_4}]$, $[\{\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})\}_2(\mu, \eta^{1:1:1:1}\text{-As}_4}]$, $[\text{Cp}^*\text{Co}(\mu, \eta^{4:1:1}\text{-As}_4)\text{Co}(\text{CO})\text{Cp}^*]$ und $[\text{Cp}^*\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)]_2$ (Gleichung 15).^[46] Bei einer anderen Synthese bringt man $[\text{Cp}^R\text{Co}(\text{CO})]_2$ ($\text{Cp}^R = \text{Cp}^*, \text{Cp}^{\text{Me}4\text{Et}}$) mit gelbem Arsen vier Stunden lang bei 190°C zur Reaktion, wobei die Komplexe $[\text{Cp}^R\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)]_2$, $[(\text{Cp}^R\text{Co})_2(\mu_2, \eta^{4:2:2}\text{-As}_6)]$ und $[\{\text{Cp}^R\text{Co}(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_3]$ isoliert werden können.^[47]



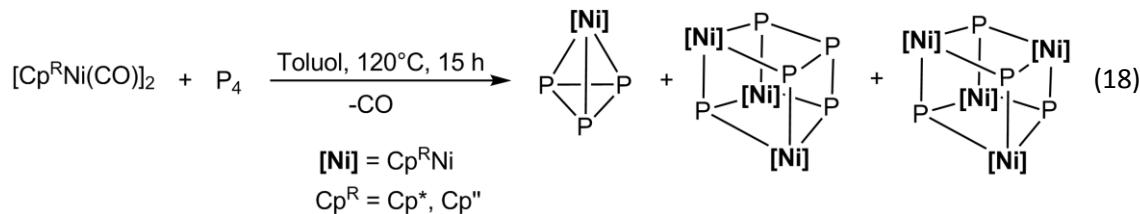
Verwendet man als alternative Arsenquelle $[\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3]$ und lässt es mit $[(\text{Cp}^*\text{CoCl})_2]$ oder $[(\text{Cp}^{t\text{Bu}}\text{CoCl})_2]$ ($\text{Cp}^{t\text{Bu}} = \text{C}_5\text{Me}_4^{t\text{Bu}}$) reagieren, so erhält man als Reaktionsprodukte $[(\text{Cp}^*\text{Co})_3\text{As}_6][\text{CoCl}_4]$ bzw. $[(\text{Cp}^{t\text{Bu}}\text{Co})_3\text{As}_6][\text{CoCl}_3(\text{thf})]_2$ und $[(\text{Cp}^{t\text{Bu}}\text{Co})_2\text{As}_4][\text{Co}_3\text{Cl}_8(\text{thf})_2]$ (Gleichung 16).^[48]



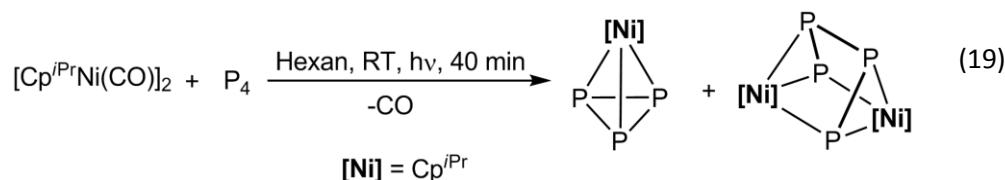
Im Vergleich zu Cobalt sind für Nickel weniger verschiedenartige Strukturtypen bekannt. Der erste Ni-P_n-Ligandkomplex koordiniert einen intakten P₄-Tetraeder und wurde 1979 von Sacconi *et al.* dargestellt (Gleichung 17).^[33b]



Ebenso wie bei Cobalt hat die Größe des Cp-Liganden Auswirkungen auf die Reaktionsprodukte. Wird $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ mit weißem Phosphor bei 120°C erhitzt, so entstehen die Nickelaphosphacubane $\{[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}]_3(\mu_3,\eta^{2:2:2}-\text{P}_4)(\mu_3-\text{P}_4)\}$ und $\{[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\mu_3-\text{P}_4)\}_4$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}^*, \text{Cp}''$) zusammen mit dem Komplex $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\eta^3-\text{P}_3)]$ (Gleichung 18).^[49]



Wird die Reaktion von $[\text{Cp}^{i\text{Pr}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ mit weißem Phosphor unter photolytischen Bedingungen durchgeführt, so entsteht neben dem $[\text{Cp}^{i\text{Pr}}\text{Ni}(\eta^3-\text{P}_3)]$ -Komplex die Verbindung $\{[\text{Cp}^{i\text{Pr}}\text{Ni}]_2(\mu,\eta^{3:3}-\text{P}_4)\}$ mit einer Prismen-Struktur (Gleichung 19).^[50]



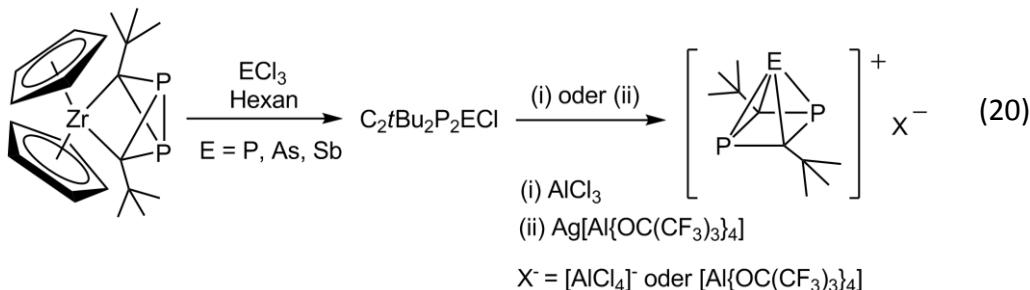
Anhand der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2$ mit weißem Phosphor und $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{THF})]$ wurde der Abbau des P_4 -Tetraeders am eigenen Arbeitskreis untersucht.^[51]

Für Arsen sind nur einige wenige Ni-As_n -Ligandkomplexe bekannt. Beispielsweise führt die Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{R}}\text{Ni}(\text{CO})]_2$ ($\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Me, Cp}^*$) mit gelbem Arsen zu den Cubanen $\{(\text{Cp}^{\text{Me}}\text{Ni})(\mu_3\text{-As})\}_4$ bzw. $\{(\text{Cp}^*\text{Ni})_3\text{As}_5\}$, welche isostrukturell zu den Produkten in Gleichung 18 sind.^[49b] Die Verwendung des sterisch anspruchsvollen Liganden Cp''' wurde am eigenen Arbeitskreis durchgeführt und man erhält bei dieser Reaktion $[\text{Cp}''\text{Ni}(\mu_3\text{-As})]_4$ und den Komplex $\{[\text{Cp}''\text{Ni}]_2(\mu,\eta^{3:3}\text{-As}_4)\}$.^[52]

1.5 Übertragung von E_n -Einheiten

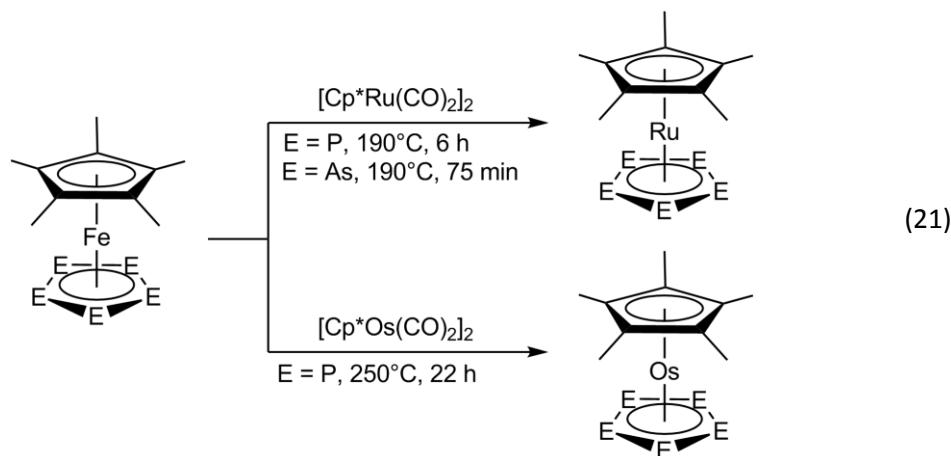
Seit den Anfängen in den 70er Jahren hat sich das Forschungsgebiet der E_n -Ligandkomplexe rapide entwickelt. Trotz ihrer vielseitigen Verwendung sind nur einige wenige Übertragungsreaktionen bekannt. Ein Beispiel für eine Übertragung stellt die Reaktion von *Ch. Russel et al.* von $\text{Cp}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)$ mit ECl_3 ($\text{E} = \text{P, As, Sb}$) dar, wobei zuerst die Monochloro-

Verbindung $C_2tBu_2P_2Cl$ entsteht. Anschließende Chloridabstraktion mithilfe einer passenden Lewis-Säure $AlCl_3$ oder durch den Ersatz des Chloridanions durch ein nichtkoordinierendes Anion wie $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ liefert eine kationische gemischte Element-Kohlenstoff-Verbindung (Gleichung 20).^[53]



Diese Reaktion ist insofern interessant, als dass das Produkt das erste Beispiel für einen gemischten kationischen P-C- und auch As-C-Käfig darstellt. Eine weitere interessante Eigenschaft dieser Verbindung ist, dass sie 4π -Elektronen besitzt und isoelektronisch zu Cp^+ ist.

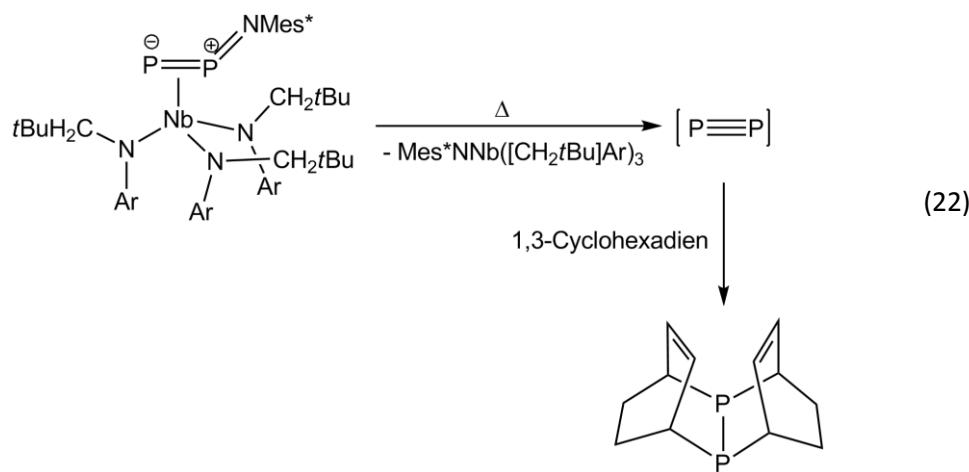
Somit können E_n -Ligandkomplexe ($E = P, As$) nicht nur als Bausteine in der Synthese von polymeren Verbindungen verwendet werden, sondern dienen, durch Übertragung von E_n -Einheiten, auch als Edukte zur Synthese weiterer Ligandkomplexe. Vor allem Pentaphosphaferrocen $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ ermöglicht neben einer vielseitigen Koordinationschemie andere Transferreaktionen. Dabei wird die *cyclo*- E_5 -Einheit der Eisenverbindung auf die schweren Homologen Ruthenium bzw. Osmium übertragen (Gleichung 21).^[54]



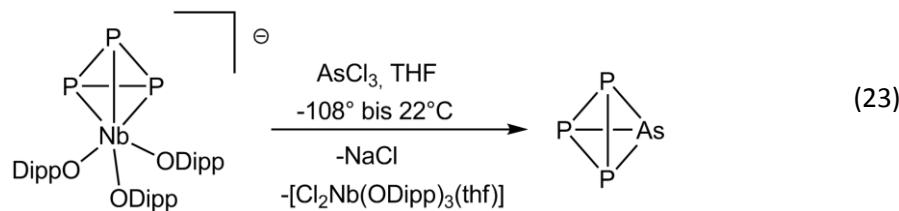
Bis zu diesem Zeitpunkt war lediglich der Transfer einer P_2 -Einheit vom $[Co_2(CO)_6(\mu-\eta^{2:2}-P_2)]$ auf das $[W_2(OiPr)_6(py)]$ -Fragment bekannt.^[55] Die Ausbeuten der Reaktion in Gleichung 21 betragen 63 % bzw. 9 % für $[Cp^*Ru(\eta^5-P_5)]$ bzw. $[Cp^*Os(\eta^5-P_5)]$ und 20 % für $[Cp^*Ru(As_5)]$. Die Übertragung des Systems auf die Cp'' -substituierte Verbindung lieferte zwar den Komplex

$[\text{Cp}''\text{Ru}(\eta^5\text{-P}_5)]$ in etwa 9 % Ausbeute, jedoch entstanden zusätzlich eine Reihe weiterer verschiedener Eisen-Ruthenium-Cluster-Verbindungen.^[56]

Vor nicht allzu langer Zeit wurde von *Cummins et al.* im Jahr 2006 eine bemerkenswerte Übertragung einer P_2 -Einheit mit einer P-P-Dreifachbindung beschrieben.^[57] Normalerweise wird das P_2 -Allotrop nur unter sehr extremen Bedingungen erhalten, wie beispielsweise aus P_4 bei 1100 K.^[57] Der Arbeitsgruppe um *Cummins* gelang es jedoch, einen Diphosphaaazidkomplex $[(\eta^2\text{-Mes}^*\text{NPP})\text{Nb}(\text{N}[\text{CH}_2\text{tBu}]\text{Ar})_3]$ ($\text{Mes}^* = 2,4,6\text{-tri-}t\text{-Butylphenyl}$, $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$) zu synthetisieren, der bei Erwärmung eine P_2 -Einheit abspaltet. Diese wird anschließend durch Cycloaddition an zwei Äquivalente 1,3-Cyclohexadien abgefangen (Gleichung 21).



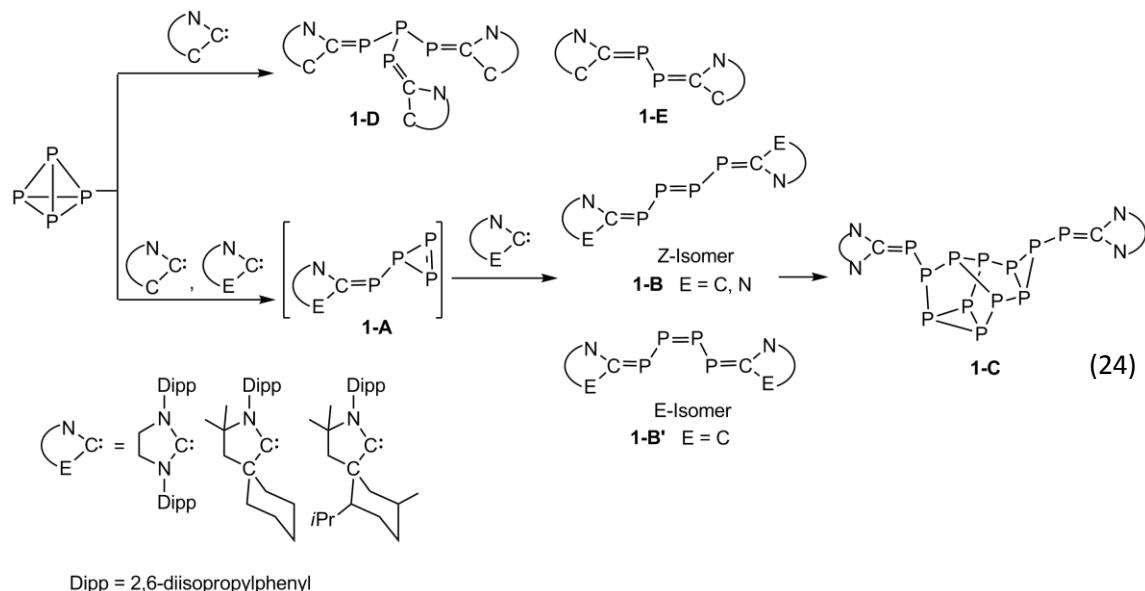
Eine weitere interessante Übertragungsreaktion wurde vom gleichen Arbeitskreis im Jahr 2009 durchgeführt. Dabei wird eine P_3^{3-} -Einheit vom anionischen Komplex $[(\text{DippO})_3\text{Nb}(\eta^3\text{-P}_3)]^-$ auf AsCl_3 übertragen und das neutrale Interpnictid AsP_3 ausgebildet (Gleichung 23).^[58]



1.6 Aktivierung von P_4 durch Carbene und Silylene

Seit der Entdeckung des ersten P_4 -Übergangsmetallkomplexes^[32a] durch *Ginsberg* und *Lindsell* im Jahr 1971 wurde der metallinduzierte Abbau des P_4 -Tetraeders weitgehend erforscht. Dabei ist die Aktivierung von P_4 und die Stabilisierung der Reaktionsprodukte nicht nur mit Übergangsmetallen möglich, sondern auch mit Singulett-Carbenen. Abhängig von der Art des

Carbens können verschiedene P-Spezies isoliert werden. Bei der Verwendung von N-heterocyclischen-Carbenen wird zuerst ein Monocarben-Addukt **1-A** gebildet, das mit einem weiteren Carben zu Verbindung **1-B** und **1-B'** führt (Gleichung 24).^[59] Bei **1-A** handelt es sich um ein Intermediat, welches durch Zugabe von 2,3-Dimethylbutadien^[60] abgefangen, isoliert und charakterisiert werden konnte und dessen Existenz somit bestätigt wurde. Als Endprodukt der Reaktion wird Verbindung **1-C** gebildet. Dabei handelt es sich um eine Käfigverbindung mit 12 P-Atomen.

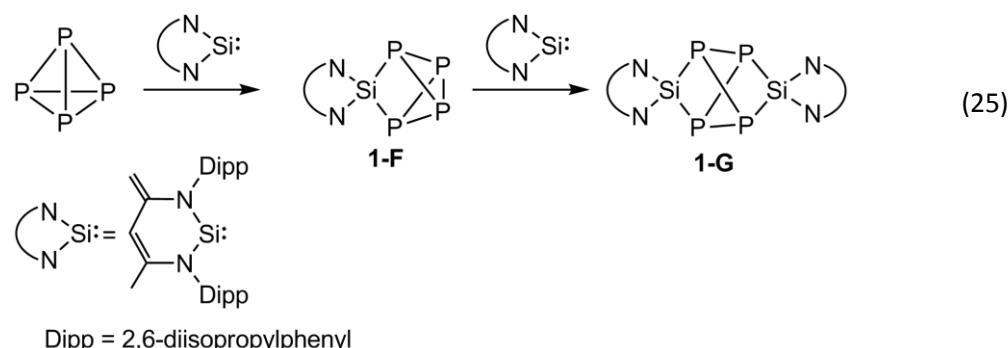


Setzt man dagegen CAAC-Carbene (CAAC = cyclic(alkyl)(amino)carben) mit P_4 um, so wird eine Fragmentierung von P_4 induziert und es entsteht das *iso*-Tetraphosphoran-Derivat **1-D** und das Diphenylphosphoran **1-E** (Gleichung 24).

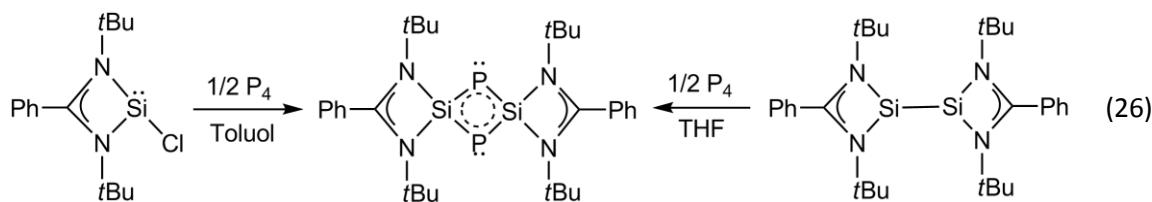
Der Grund für die Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte liegt in der elektronischen Eigenschaft der Carbene CAAC und NHC. Dabei ist die Lücke zwischen Singulett- und Triplett-Zustand sehr klein und das HOMO für CAAC-Carbene liegt energetisch höher.^[61] Somit stellen CAACs bessere Nucleophile als auch bessere Elektrophile dar und stärken damit die PC-Bindung.^[62] NHC-Carbene hingegen sind weniger basisch, somit sind sie bessere Abgangsgruppen und begünstigen die Bildung der P_n -Käfigverbindung durch eine anfängliche [3+2]-Cycloaddition von **1-A** und **1-B**.^[63] Des Weiteren ist hervorzuheben, dass die Größe des gebildeten P_n -Aggregates stark vom sterischen Anspruch des Carbens abhängt.

Die Silylene stellen die Silizium-Analoga der Carbene dar. Im Jahr 1998 berichteten West *et al.* die vermutliche Bildung von rotem Phosphor aus der Reaktion eines Silylens mit weißem Phosphor.^[64] Im Gegensatz dazu reagiert das von Driess *et al.* entwickelte elektrophile Silylen

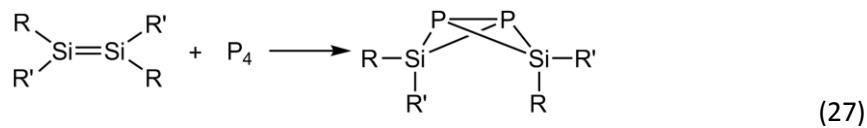
unter Spaltung einer P–P-Bindung mit P_4 (Gleichung 25).^[65] Nach Zugabe eines weiteren Äquivalents des Silylens zu **1-F**, wird die entgegengesetzte P–P-Bindung geöffnet und Verbindung **1-G** entsteht.



Zwischen der Reaktivität von NHC-Carbeneen und Silylenen besteht ein entscheidender Unterschied. Carbene besitzen vorwiegend nucleophilen Charakter, wogegen das von *Driess et al.* synthetisierte Silylen mehr als Elektrophil reagiert. Dies wurde anhand von theoretischen Studien^[66] belegt. Mit entsprechenden Berechnungen des Übergangszustandes konnte gezeigt werden, dass die Energie des side-on Angriffs des Silylens auf weißen Phosphor durch ein weiteres Moleköl P_4 herabgesenkt wird.^[67] Dieser autokatalytische Effekt von P_4 ist für Carbene nicht möglich. Der Grund hierfür ist, dass das freie Elektronenpaar am Carben-C-Atom nucleophiler ist und einen Angriff an der Ecke des P_4 -Tetraeders bevorzugt. Erst kürzlich erfolgte eine weitere P_4 -Aktivierung durch ein Chloro-Silylen [$\text{PhC}(Nt\text{Bu})_2\text{SiCl}$] und ein Bis(silylen) [$(\text{PhC}(Nt\text{Bu})_2\text{Si})_2$].^[68] Das dabei entstandene Reaktionsprodukt ist eine Verbindung mit einem viergliedrigen zwitterionischen Si_2P_2 -Ring (Gleichung 26).



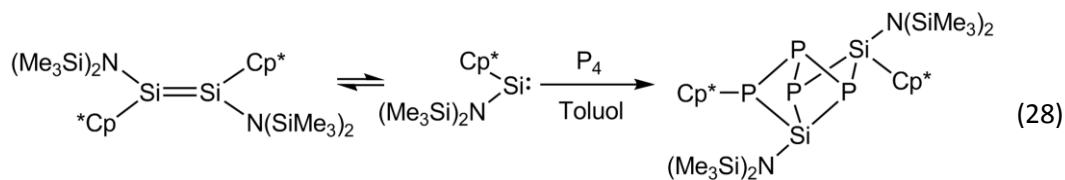
Auch sind Verbindungen mit einer Si=Si-Doppelbindung ebenso in der Lage, P_4 zu aktivieren. Dabei entsteht üblicherweise das 1,3-Diphospha-2,4-Disilabicyclo[1.1.0]butan (Gleichung 27).^[69]



$\text{R} = \text{R}' = \text{Mes}; 2,6\text{-Xylyl}; 2,6\text{-Me}_2\text{-4-}t\text{Bu-C}_6\text{H}_2$

$\text{R} = \text{Mes}, \text{R}' = t\text{Bu}$

Die Reaktion des Disilens mit $\text{R} = \text{Mes}$ und $\text{R}' = t\text{Bu}$ führt über das isolierbare Intermediat $\text{Mes}_4(t\text{Bu})_4\text{Si}_4\text{P}_4$ zu zwei Isomeren (syn/syn und syn/anti) des 1,3-Diphospho-2,4-Disilabicyclo[1.1.0]butans.^[69b] Überraschenderweise erhält man bei Verwendung des $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ -substituierten Disilens bei der Reaktion mit weißem Phosphor, eine Si-P-Käfig-Verbindung (Gleichung 28).^[70] Die Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\text{Cp}^*\text{Si}=\text{SiCp}^*\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ wurde erstmals von *Jutzi et al.* im Jahr 2004 beschrieben und liegt in Lösung im Gleichgewicht zum korrespondierenden Silylen.^[71]



1.7 Reaktivität von Silylenen mit (Phospha-)Alkinen

Kleine Ringverbindungen mit Silizium sind nach wie vor von großem Interesse, da sie vielseitig verwendbare Bausteine in der Organosilizium-Chemie darstellen. Die ersten Silylene waren als instabile und sehr reaktive Spezies bekannt. Dies änderte sich jedoch mit der Isolierung des ersten, bei Raumtemperatur stabilen N-heterocyclischen Silylens im Jahr 1994 von *West et al.* (Abbildung 2).

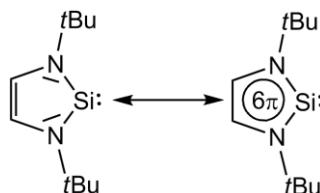
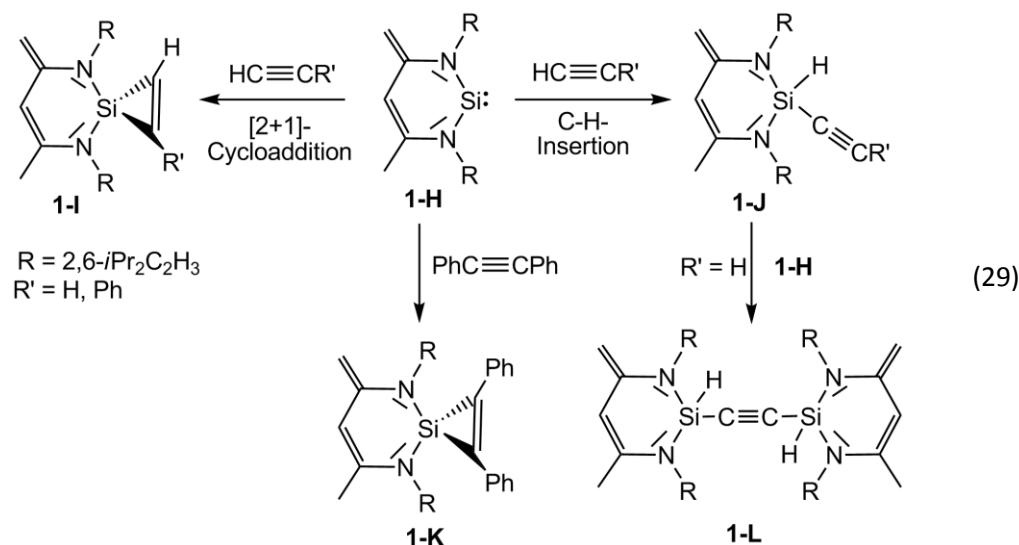


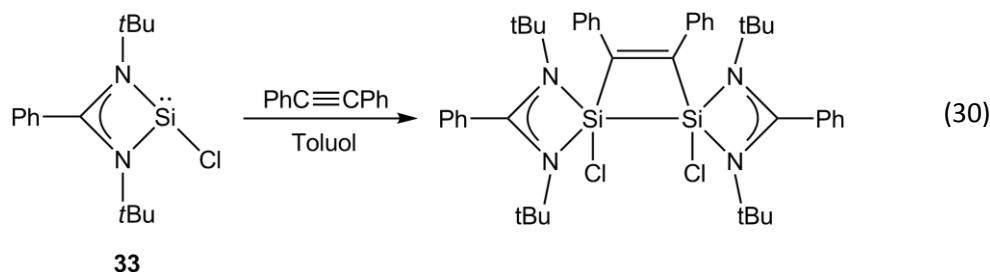
Abbildung 2: Stabiles Silylen

Darüber hinaus wurden bisher nur wenige andere stabile Silylene beschrieben.^[72] Das stabile ylidartige Silylen **1-H** zeigt eine bemerkenswerte andere Reaktivität gegenüber Elektrophilen und Nucleophilen als das in Abbildung 2 gezeigte Silylen.^[73] Jedoch wird hier nur auf die Reaktion mit Alkinen eingegangen. Wird **1-H** mit dem Alkin $\text{HC}\equiv\text{CH}$ oder $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ bei

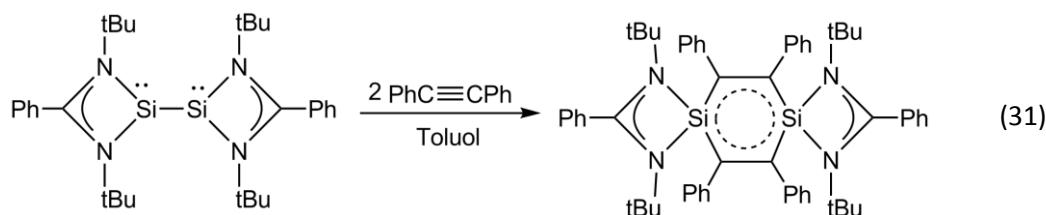
Raumtemperatur umgesetzt, so werden ausschließlich die Addukte **1-J** und **1-L** durch CH-Insertion gebildet (Gleichung 29). Wird die Reaktion dagegen bei -78°C durchgeführt, so resultiert daraus das Produkt **1-I** durch [2+1]-Cycloaddition. Das Produkt **1-K** ist schon bei Raumtemperatur durch die Reaktion von **1-H** mit Diphenylacetylen sehr leicht zugänglich.



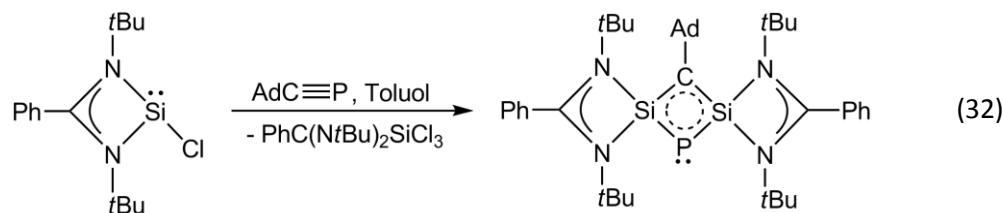
Wird die Reaktion von Diphenylacetylen mit dem Chloro-Silylen **33** durchgeführt, so resultiert daraus das 1,2-Disilacyclobuten (Gleichung 30).^[74] Die erste 1,2-Disilacyclobuten-Verbindung wurde erstmals 1986 durch die Reduktion von 1,2-Bis(dimethylchlorosilyl)benzol mit Natrium dargestellt.^[75]



Wird die Reaktion von Diphenylacetylen dagegen mit $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2]_2\text{Si}_2$ durchgeführt, so entsteht das 1,4-Disilabenzol $\text{LSi}(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{C}_2\text{Ph}_2)\text{SiL}$ ($\text{L} = \text{PhC}(\text{NtBu})_2$) unter Spaltung der Si–Si-Bindung (Gleichung 31).^[76]



Bemerkenswerterweise erhält man bei der Reaktion des Chlor-Silylens (**33**) mit $\text{AdC}\equiv\text{P}$ eine Zwitterionische Verbindung $\text{L}_2\text{Si}_2\text{PCAd}$ unter Spaltung der $\text{C}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung (Gleichung 32).^[68]



1.8 Übergangsmetallkomplexe mit nackten Antimon-Liganden

Das Fehlen einer geeigneten Antimonquelle ist der Grund für die geringe Anzahl bekannter Komplexe mit nackten Antimonliganden.^[77] Ein Sb_4 -Molekül ist zwar bekannt, jedoch ist es nicht für präparative Zwecke geeignet. Es ist Hauptbestandteil von Antimondämpfen von Sb/Cu -Legierungen bei Temperaturen im Bereich von 1072 K bis 1265 K im Argonstrom. Bei noch höheren Temperaturen dissoziiert Sb_4 zu Sb_2 -Molekülen.^[78] Bisher konnte das molekulare Antimon Sb_4 nur in der Neonmatrix isoliert werden,^[79] andernfalls erfolgt spontane Polymerisierung zu metallischem Antimon.

Die Chemie der Organopolystibane, R_xSb_y ist hauptsächlich durch Distibane, Organoantimonringe und einige polymere Spezies repräsentiert. Von den Organoantimonverbindungen R_nSb_n sind besonders Ringe mit $n = 3, 4$ und 6 vor allem durch Arbeiten von *Breunig et al.* gut charakterisiert.^[80] Die Reaktion von Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen mit Cyclostibanen kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Neben Komplexen mit intakten Cyclostiban-Liganden wie $[(t\text{BuSb})_4\text{Mo}(\text{CO})_5]^{[81]}$ oder $[[[(t\text{BuSb})_4\text{Fe}(\text{CO})_4]^{[81]}}$ werden Verbindungen wie $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}\}_3\text{Fe}(\text{CO})_4]^{[82]}$ durch Insertion eines $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Fragments in eine $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Bindung dargestellt. Die Reaktion von $(t\text{BuSb})_4$ mit $[\text{LMo}(\text{CO})_3]_2$ ($\text{L} = \text{Cp}^*, \text{Cp}'''$) führt entweder zu einer partiellen oder einer vollständigen Substitution der organischen Reste der Cyclostibane, wobei die Verbindung $[\text{tBu}_3\text{Sb}_4\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}^*]^{[81]}$ oder Komplexe mit „nackten“ Sb_2^- , Sb_3^- ^[83] oder Sb_5^- ^[84] Liganden gebildet werden.

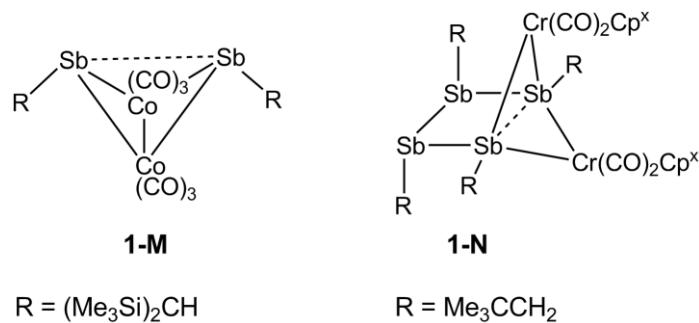
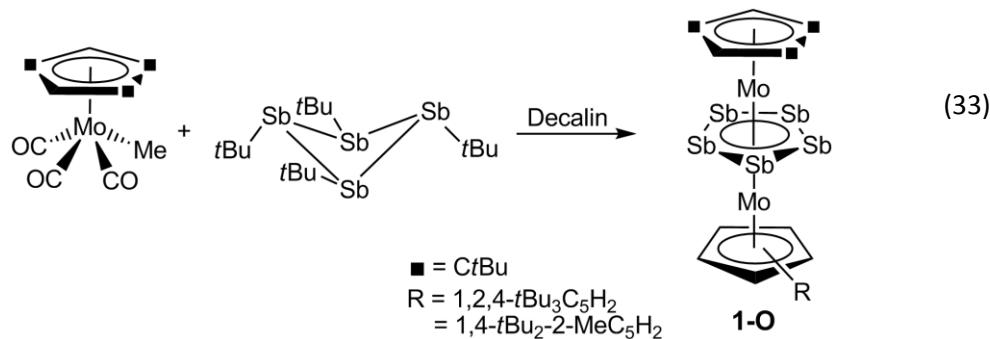


Abbildung 3: Die Komplexe $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCo}(\text{CO})_3]_2$ (**1-M**) und $[(\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{Sb})_4\{\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cp}^X\}]_2$ (**1-N**)

Die Reaktion von $(RSb)_3$ mit $[Co_2(CO)_8]$ ($R = (Me_3Si)_2CH$) führt zum Komplex $[RSbCo(CO)_3]_2$ (**1-M**),^[80a] wogegen die Umsetzung von $(Me_3CCH_2Sb)_5$ mit $[Cr(CO)_3Cp^x]$ ($Cp^x = C_5H_4CH_3$) den ersten Komplex $[(Me_3CCH_2Sb)_4\{Cr(CO)_2Cp^x\}_2]$ (**1-N**) mit einem *catena*- R_4Sb_4 -Liganden liefert (Abbildung 3).^[80a]

Durch die Umsetzung von $[\text{Cp}''''\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Me}]$ mit $(t\text{BuSb})_4$ ist es *Rösler et al.* gelungen den ersten Tripeldecker-Sandwich-Komplex mit einem Pentastibacyclopentadienyl-Liganden als Mitteldeck (1-O) zu charakterisieren (Gleichung 33).^[84a] Überraschenderweise werden zwei Komplexe mit unterschiedlichen Cp^R -Liganden erhalten. Bei einem Komplex ist eine der *tert*-Butylgruppen der Cp-Ringe durch eine Methylgruppe substituiert.

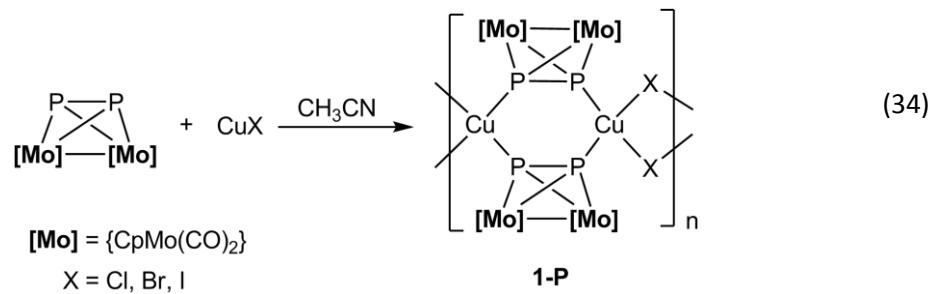


Die Isolierung des paramagnetischen Komplexes **1-O** war nur deshalb möglich, da die Verbindung einen sterischen Schutz durch die sperrigen Cyclopentadienylliganden aufweist. Andernfalls sind solche Verbindungen sehr anfällig für Zersetzung unter Bildung von metallischem Antimon.

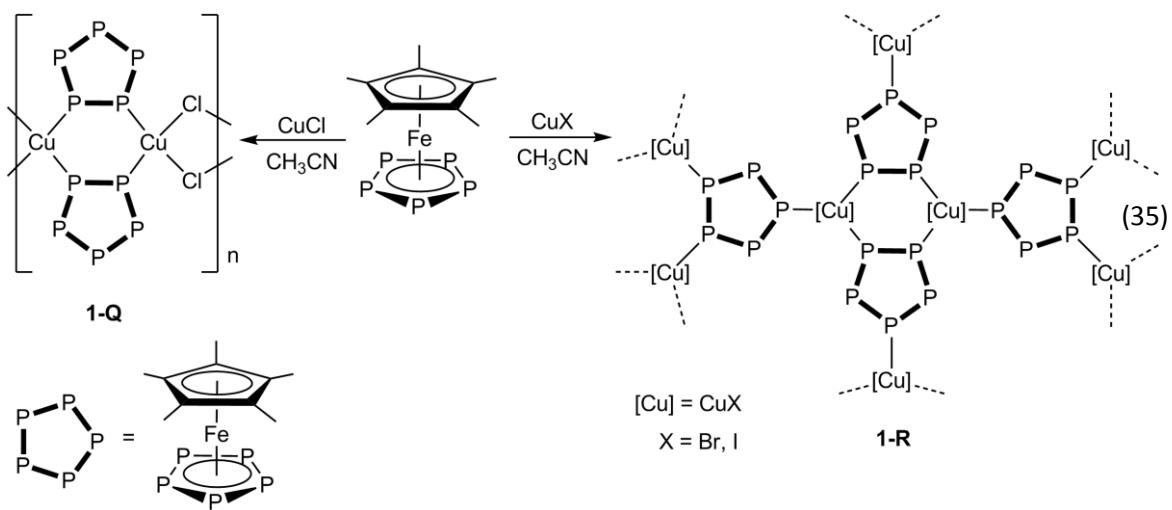
1.9 Koordinationsverbindungen von E_n -Ligandkomplexen mit CuX

Das Koordinationsverhalten von P_n -Ligandkomplexen ist bereits seit 1984 durch Scherer *et al.* bekannt und wurde anhand der Reaktion von $\{[CpMo(CO)_2]_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)\}$ mit $[Cr(CO)_5]$ bzw. $[Re(CO)_3Br]$ untersucht.^[85] In unserem Arbeitskreis wurden Untersuchungen gegenüber Silbersalzen- und $Cu(I)$ -Halogeniden durchgeführt, wobei verschiedene Oligomere und Polymere ausgebildet wurden.

Beispielsweise erhält man bei der Reaktion von $\{[CpMo(CO)_2]_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)\}$ mit CuX eindimensionale Polymere **1-P**, die aus zwei $\{[CpMo(CO)_2]_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)\}$ -Einheiten bestehen, welche durch einen $[Cu_2X_2]$ -Vierring verknüpft sind (Gleichung 34).^[86]



Die Vielfalt der Koordinationsprodukte von E_n -Ligandkomplexen wird besonders durch die Reaktion von *cyclo*- E_5 -Ligand-Komplexen $[Cp^*Fe(\eta^5-P_5)]$ und $[Cp^*Fe(\eta^5-As_5)]$ mit Kupferhalogeniden deutlich (Gleichung 35).



Bei der Umsetzung des Pentaphosphaferrrocens mit einem Äquivalent $CuCl$ erhält man eine 1D polymere Kette $\{[Cp^*Fe(\mu,\eta^{1:1:5}-P_5)}CuCl\}_n$ (**1-Q**),^[87] in welcher der *cyclo*- P_5 -Ligand zwei Kupferatome überbrückt (Gleichung 35). Dabei werden Cu_2P_4 -Ringe ausgebildet, die über zwei Chloridatome verbunden sind. Interessanterweise erinnert der Cu_2P_4 -Ring an das Strukturmotiv

in **1-P**. Überraschenderweise erhält man bei der Reaktion von $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ mit CuBr oder CuI und ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen eine 2D polymere Verbindung $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu,\eta^{1:1:1:5}\text{-P}_5)\}\text{CuX}]_n$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) (**1-R**) (Gleichung 35).^[87] In **1-R** weisen die *cyclo-P₅*-Ringe eine 1,2,4-Koordination zu jeweils einem CuX auf und bilden dabei zweidimensionale Schichten aus.

Völlig andere Koordinationsverbindungen erhält man dagegen bei der Reaktion von Pentaarsaferrocen mit CuX. Beispielsweise gelangt man zu 1D Polymeren bei der Umsetzung mit CuCl bzw. CuBr. Der *cyclo-As₅*-Ring der dabei gebildeten Polymere koordiniert an drei Cu-Atomen eines $(\text{CuX})_3$ -Sechsringes. Die so gebildeten monomeren Einheiten werden durch schwache Cu-As-Wechselwirkungen verknüpft, um so unendliche Stränge zu bilden. Mit CuI hingegen erhält man ein Gemisch aus $[\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_2\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:2:2}\text{-As}_5)\}]$ und $[\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_3\{\text{CuI}\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:2:2:1:1}\text{-As}_5)\}\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:5:2}\text{-As}_5)\}]_n$.^[88]

Die wohl beeindruckendsten Koordinationsverbindungen von P_n-Ligandkomplexen sind die sphärischen Supramoleküle. Sie werden aus $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ und CuCl bzw CuBr aufgebaut und wurden das erste Mal von Scheer *et al.* 2003 beschrieben.^[89] Unter bestimmten Reaktionsbedingungen erhält man beispielsweise die aus zwei Halbschalen bestehenden sphärischen Moleküle $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:1:1:1:1:1}\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$ (Abbildung 4).

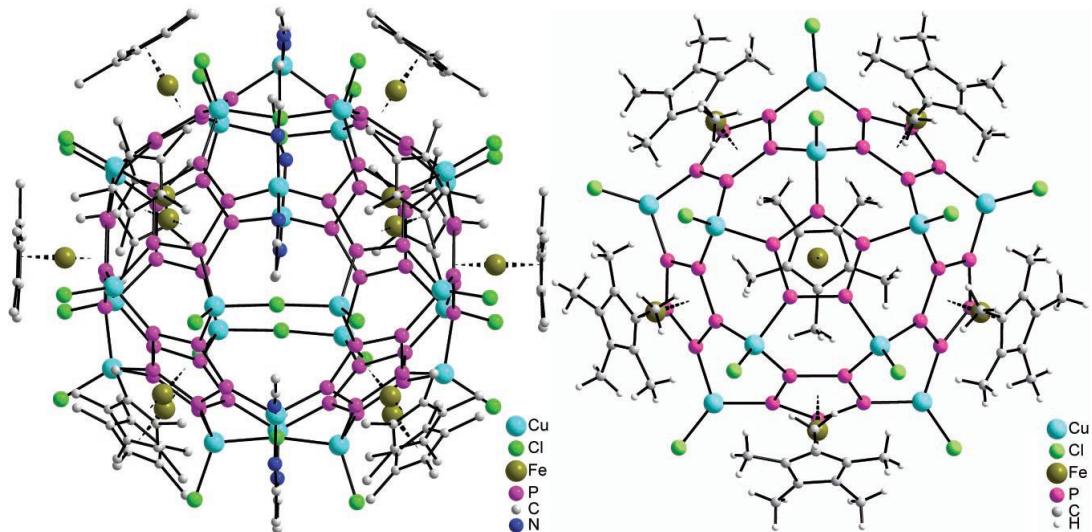


Abbildung 4^[89]: links: Molekülstruktur von $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}(\eta^{5:1:1:1:1}\text{-P}_5)\}_{12}\{\text{CuCl}\}_{10}\{\text{Cu}_2\text{Cl}_3\}_5\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_5]$, rechts: eine Halbschale (die zweite Hälfte ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Eine Halbschale besteht dabei aus alternierenden *cyclo-P₅*- und sechsgliedrigen (Cu_2P_4)-Ringen. Beide Halbschalen werden durch einen Gurt aus (Cu_2X_3) - und $\{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\}$ -Einheiten verknüpft. Das Grundgerüst besteht somit aus 90 Nicht-Kohlenstoffatomen und erinnert dabei an das

Buckminster-Fullerenen C_{60} .^[89] Diese Cluster zeichnen sich durch die Besonderheit aus, dass sie in der Lage sind, „Gast-Moleküle“ zu beherbergen. So ist es beispielsweise gelungen, das Buckminster-Fullerenen C_{60} in so einem sphärischen Molekül einzuschließen und dabei den Cluster $C_{60}@[Cu_{26}Cl_{26}(Cp^*FeP_5)_{13}(H_2O)_2(CH_3CN)_9]$ zu erhalten (Abbildung 5).^[90] Das C_{60} -Molekül wird dabei von einem Cluster, bestehend aus 99 Nicht-Kohlenstoffatomen, umhüllt. Aufgrund der Größe des C_{60} -Moleküls ist der Cluster jedoch nicht völlig geschlossen. Dies ändert sich bei der Verwendung des Carborans $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$. Das dabei resultierende Makromolekül ist $C_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}@[(\text{CuCl})_{20}(Cp^*FeP_5)_{12}]$.^[91]

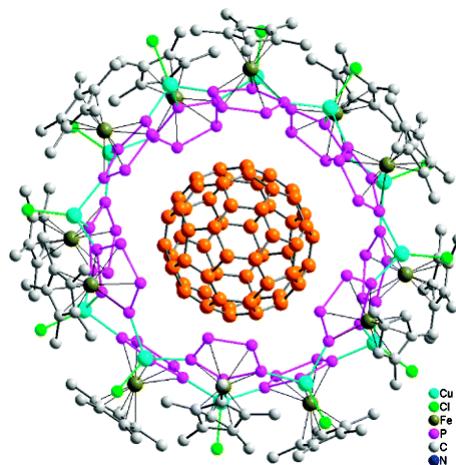


Abbildung 5^[90]: Molekülstruktur von $C_{60}@[Cu_{26}Cl_{26}(Cp^*FeP_5)_{13}(H_2O)_2(CH_3CN)_9]$

Die Größe der Cluster kann auch variiert werden, durch Änderung der Größe und Symmetrie Templates. Somit entsteht eine Fülle neuer einzigartiger sphärischer Cluster.

2. Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit kann in mehrere Teile aufgeteilt werden. Der erste Teil der Arbeit widmet sich aufbauend auf den in der eigenen Diplomarbeit erzielten Ergebnissen dem Reaktionsverhalten von 1,3-Diphosphetkomplexen gegenüber Cu(I)-Halogeniden. Dabei wird der Unterschied zwischen dem Reaktionsverhalten von $[(Cp''''Co)_2(\mu,\eta^{4:4}-(CH_3CP)_2)]$ und $[Cp''''Co(\eta^4-P_2C_2tBu_2)]$ gegenüber Cu(I)X herausgearbeitet. Anschließend wird der Einfluss von großen Substituenten am Cp-Liganden auf das Reaktionsverhalten von 1,3-Diphosphetkomplexen gegenüber Cu(I)X untersucht. Hierbei werden somit folgende Ziele verfolgt:

- Aufklärung des Reaktionsverhaltens von $[Cp''''Co(\eta^4-P_2C_2tBu_2)]$ gegenüber Cu(I)X (X = Cl, Br, I) abhängig von der Stöchiometrie und den Reaktionsbedingungen
- Erforschung der Reaktivität von $[(Cp''''Co)_2(\mu,\eta^{4:4}-(CH_3CP)_2)]$ gegenüber Cu(I)X
- Untersuchung der Reaktivität von $[Cp^{bn}Co]_n$ gegenüber $tBuC\equiv P$ und anschließende Reaktion mit Cu(I)X

Im zweiten Teil der Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf der Synthese einer arsenanalogen Verbindung zu $[Cp''''Zr(\eta^{1:1}-P_4)]$ und deren Reaktionsverhalten aufbauend auf den Ergebnissen der Arbeit von Dr. Miriam Eberl bezüglich der Übertragung von P_n -Einheiten ausgehend von $[Cp''''Zr(\eta^{1:1}-P_4)]$. Dabei ergeben sich folgende Aufgabenstellungen:

- Darstellung von $[Cp''''Zr(\eta^{1:1}-As_4)]$
- Koordinationschemische Untersuchungen von $[Cp''''Zr(\eta^{1:1}-As_4)]$ und $[Cp''''Zr(\eta^{1:1}-P_4)]$ gegenüber Übergangsmetallverbindungen
- Untersuchungen zur Reaktivität von $[Cp''''Zr(\eta^{1:1}-As_4)]$ gegenüber ungesättigten Metallfragmenten

Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Reaktionsverhalten von zwei verschiedenen Silylenen gegenüber P_4 , $[Cp''''Zr(\eta^{1:1}-P_4)]$ bzw. $[Cp''''Zr(\eta^{1:1}-As_4)]$ aufbauend auf dem aktuellen Literaturstand.

- Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von Phosphaalkinen gegenüber $PhC(NtBu)_2SiCl$
- Reaktionsverhalten von $PhC(NtBu)_2SiR$ (R = Cl, N(TMS)₂) gegenüber $[Cp''''Zr(\eta^{1:1}-As_4)]$ und As_4

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand in der Synthese von $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ und der Untersuchung dessen Reaktivitätsverhalten gegenüber $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$.

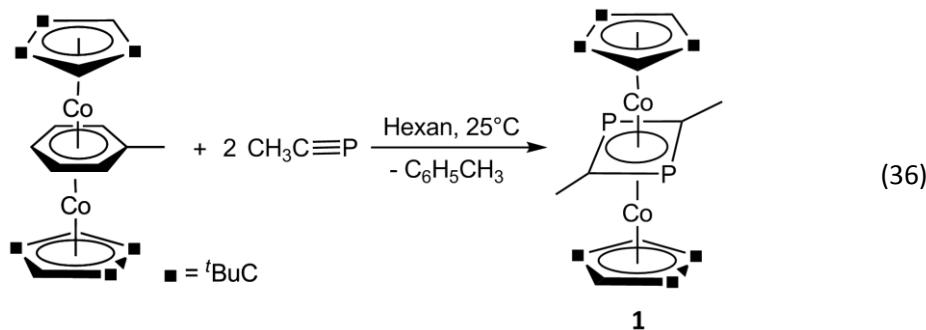
3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese des Tripeldeckerkomplexes $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-(\text{CH}_3\text{CP})_2)]$ und sein Reaktionsverhalten gegenüber Cu(I)-Halogeniden und $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$

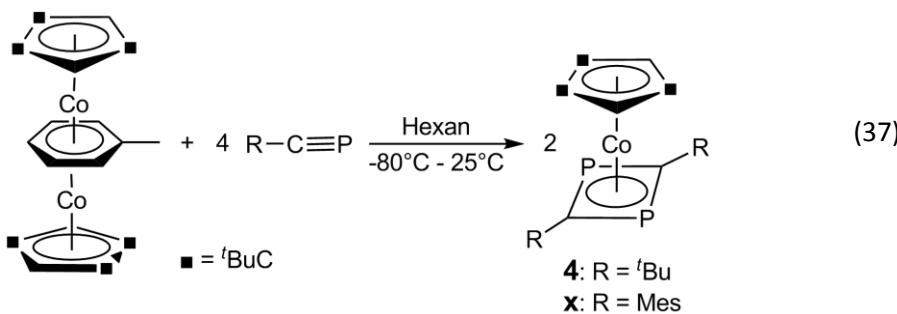
3.1.1 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-(\text{CH}_3\text{CP})_2)]$ (1)

Seit der Darstellung von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ 1981^[4] wurde die Chemie stabilisierter Phosphaalkine weitgehend erforscht. Nun war es von großem Interesse, die bereits bestehenden Arbeiten auf das sterisch wenig gehinderte Methylphosphaalkin zu übertragen und damit sein Reaktionsverhalten zu ergründen. Die Darstellung der ersten Komplexe von Methylphosphaalkin im Jahr 2009 durch *C. Jones et al.*^[20] führten unter anderem zu 1,2- und 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexen. Eigene Arbeiten über die Reaktion von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ mit $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$ zeigen, wie erwartet, die Bildung des 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexes $[\text{Cp}''''\text{Co}(\eta^4-\text{P}_2\text{C}_2t\text{Bu}_2)]$ (4).

Wird die Reaktion von $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ mit $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$ im stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in *n*-Hexan bei Raumtemperatur durchgeführt, so erhält man den Tripeldecker-Komplex 1, der laut ^{31}P -NMR das alleinige Produkt der Reaktionslösung darstellt (Gleichung 36). Dies stellt ein überraschendes Ergebnis dar, zumal sich nicht ein Sandwichkomplex bildet, wobei laut DFT-Rechnungen sich dabei bevorzugt der thermodynamisch begünstigte 1,2-Diphosphetkomplex bilden sollte.^[20]



Setzt man $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$ mit $t\text{BuCP}$ um, so erhält man den Diphosphetkomplex 4 (Gleichung 37). Dieser wurde bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben.^[92]



Theoretische Rechnungen für die Sandwichkomplexe des Systems $\text{Cp}'''\text{Co}/\text{RCP}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, t\text{Bu}$) sollten klären, welches Reaktionsprodukt bevorzugt gebildet wird. Die DFT-Rechnungen wurden von *Prof. Alexey Y. Timoshkin* durchgeführt. Diesen zufolge wird die Dimerisierung von zwei Molekülen $\text{RC}\equiv\text{P}$ weder durch den Rest am Kohlenstoff, noch durch das komplexierte Metall-Fragment $[\text{Cp}^{\text{R}'}\text{Co}]$ entscheidend beeinflusst. In allen Fällen stellt das 1,2-Diphosphphet ein um etwa $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabileres Isomer dar (Tabelle 1). Da die relative Energie zwischen den Isomeren nicht groß (ca. $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) aber signifikant ist, wird keine *cis-trans*-Isomerisierung erwartet. Wenngleich das 1,3-Isomer etwas instabiler ist, stellt es trotzdem, ebenso wie das 1,2-Isomer, ein echtes Minimum dar. Somit ist experimentell die Bildung beider Isomere auf jeden Fall denkbar. Weitere Rechnungen haben gezeigt, dass die Bildung von 1,3-Diphosphphetkomplexen $[\text{Cp}^{\text{R}'}\text{Co}\{1,3-(\text{PCR})_2\}]$ immer thermodynamisch günstiger ist als die 1,2-Form. Experimentell wurde fast ausschließlich die Bildung der 1,3-Diphosphphetkomplexe beobachtet. Der Grund für die Bildung der 1,3-Diphosphphetkomplexe könnte auf die niedrigere Aktivierungsenergie für die Dimerisierung der Phosphaalkine zurückzuführen sein. Somit stellt das 1,3-Diphosphphet das kinetische Produkt dar. Obwohl das 1,2-Diphosphphet das thermodynamisch günstigere Produkt ist, wird in der Praxis ausschließlich das kinetische Produkt erhalten.

Tabelle 1: Reaktionsenergien ΔE_0° , Standard-Enthalpien ΔH_{298}° und Gibbs-Energien ΔG_{298}° in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Standard-Entropien ΔS_{298}° in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Berechnet auf die B3LYP/6-31G*-Niveaus.

	ΔE_0°	ΔH_{298}°	ΔG_{298}°	ΔS_{298}°
$2 \text{PCCH}_3 \rightarrow 1,2\text{-}[\text{PCCH}_3]_2$ (Triplet)	-60.2	-52.9	-128.8	-14.5
$2 \text{PCCH}_3 \rightarrow 1,2\text{-}[\text{PCCH}_3]_2$ (Singulett)	-56.8	-49.1	-159.6	-1.5
$2 \text{PCCH}_3 \rightarrow 1,3\text{-}[\text{PCCH}_3]_2$ (Singulett)	-6.6	-1.5	-161.9	46.8
$\text{Cp}^*\text{Co}\cdot 2 \text{PCCH}_3 \rightarrow \text{Cp}^*\text{Co}-1,2\text{-}[\text{PCCH}_3]_2$	-217.0	-211.6	-43.9	-198.6
$\text{Cp}^*\text{Co}\cdot 2 \text{PCCH}_3 \rightarrow \text{Cp}^*\text{Co}-1,3\text{-}[\text{PCCH}_3]_2$	-161.5	-158.3	-25.5	-150.7
$\text{Cp}^{''}\text{Co}\cdot 2 \text{PCCH}_3 \rightarrow \text{Cp}^{''}\text{Co}-1,2\text{-}[\text{PCCH}_3]_2$	-233.6	-229.4	-37.5	-218.2
$\text{Cp}^{''}\text{Co}\cdot 2 \text{PCCH}_3 \rightarrow \text{Cp}^{''}\text{Co}-1,3\text{-}[\text{PCCH}_3]_2$	-165.9	-163.4	-23.5	-156.4
$2 \text{PC}^t\text{Bu} \rightarrow 1,2\text{-}[\text{PC}^t\text{Bu}]_2$ (Triplet)	-8.2	-1.2	-174.4	50.8
$2 \text{PC}^t\text{Bu} \rightarrow 1,2\text{-}[\text{PC}^t\text{Bu}]_2$ (Singulett)	10.3	17.4	-192.4	74.8
$2 \text{PC}^t\text{Bu} \rightarrow 1,3\text{-}[\text{PC}^t\text{Bu}]_2$ (Singulett)	-3.3	1.3	-169.3	51.7
$\text{Cp}^*\text{Co}\cdot 2 \text{PC}^t\text{Bu} \rightarrow \text{Cp}^*\text{Co}-1,2\text{-}[\text{PC}^t\text{Bu}]_2$	-192.1	-187.2	-38.5	-175.8
$\text{Cp}^*\text{Co}\cdot 2 \text{PC}^t\text{Bu} \rightarrow \text{Cp}^*\text{Co}-1,3\text{-}[\text{PC}^t\text{Bu}]_2$	-163.5	-162.7	-15.3	-158.2
$\text{Cp}^{''}\text{Co}\cdot 2 \text{PC}^t\text{Bu} \rightarrow \text{Cp}^{''}\text{Co}-1,2\text{-}[\text{PC}^t\text{Bu}]_2$	-210.6	-205.4	-39.9	-193.5
$\text{Cp}^{''}\text{Co}\cdot 2 \text{PC}^t\text{Bu} \rightarrow \text{Cp}^{''}\text{Co}-1,3\text{-}[\text{PC}^t\text{Bu}]_2$	-163.4	-161.1	-31.5	-151.7

Verbindung **1** ist gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird bei 300 K nur ein Singulett bei 65.7 ppm detektiert. Dementsprechend sind beide Phosphoratome chemisch und magnetisch äquivalent. Für $[\text{Cp}^{''}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (**4**) hingegen werden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 7) zwei Singulett-Signale im Verhältnis 1:1 bei 23.4 ppm und 42.3 ppm beobachtet. Dabei sind die beiden Phosphoratome im 1,3-Diphosphethring aufgrund der Geometrie (gehinderte Rotation der $\text{tBu}_2\text{C}_2\text{P}_2$ -Einheit bzw. der $\text{Cp}^{''}$ -Ringe) der Verbindung nicht äquivalent. Kühlt man die Probe von **1** in Toluol- d_8 ab, so beobachtet man zunächst eine Verbreiterung des Signals (Abbildung 6). Bei 185 K erkennt man ein Plateau, welches bei 178 K in zwei Signale aufgespalten ist. Diese dynamischen Prozesse in Lösung werden bei dieser Temperatur so sehr verlangsamt, dass die beiden Phosphoratome nicht mehr magnetisch äquivalent sind. Somit lässt sich die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger bei der Koaleszenztemperatur von 185 K zu $31.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnen.^[93]

$$\begin{aligned} \Delta G_c^\ddagger &= R \cdot T_c \cdot \ln \frac{R \cdot T_c \cdot \sqrt{2}}{\pi \cdot N_A \cdot h \cdot |\vartheta_A - \vartheta_B|} = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot T_c \cdot (9.97 + \log T_c - \log |\vartheta_A - \vartheta_B|) \\ &= 31.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$|\vartheta_A - \vartheta_B| = |10699.32 \text{ Hz} - 9784.32 \text{ Hz}| = 915 \text{ Hz}$$

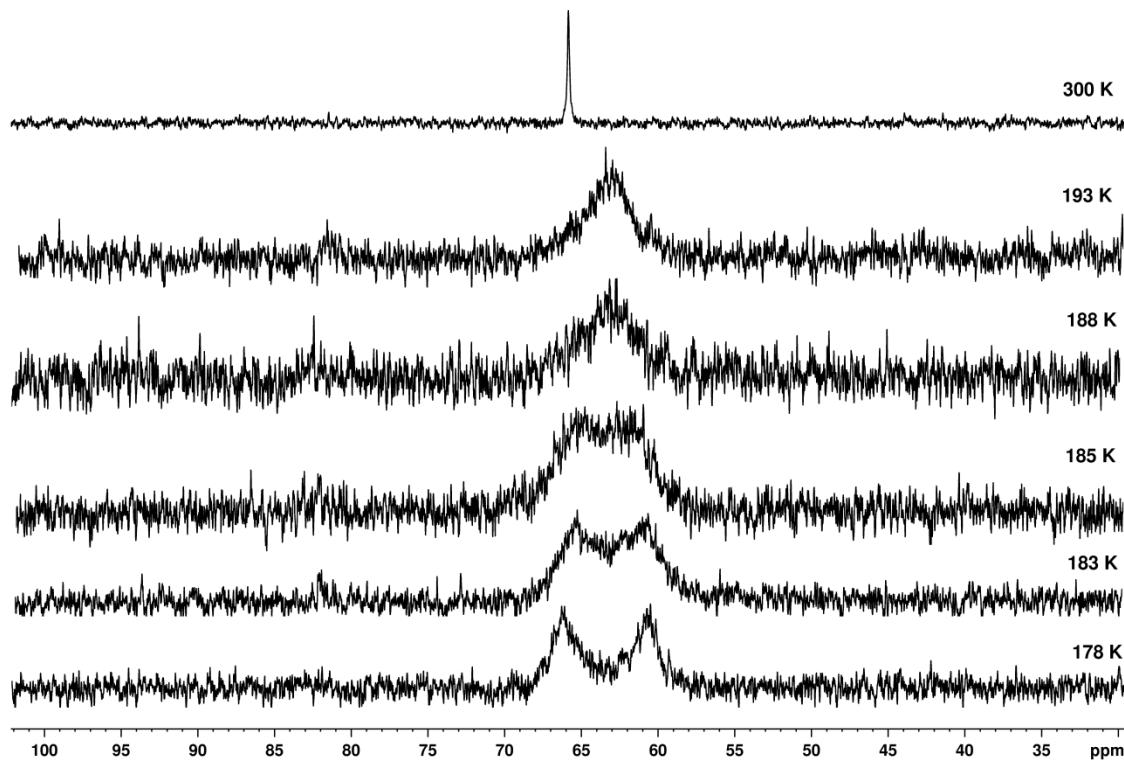


Abbildung 6: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **1** in Toluol- d_8 bei variabler Temperatur.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** beobachtet man ein gegenläufiges Verhalten. Bei 300 K detektiert man zwei Singulett-Signale für die chemisch äquivalenten Phosphoratome, da aufgrund des sterischen Anspruchs der *tert*-Butylgruppen des Cp'' -Liganden, sowie des Diphosphethringes, eine Rotation verhindert wird und die beiden Phosphoratome dadurch eine unterschiedliche magnetische Umgebung haben. Erhitzt man jedoch eine NMR-Probe von **4** in Toluol- d_8 , so beobachtet man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine zunehmende Dynamik in Lösung und somit eine Koaleszenz der beiden Signale zu einem Singulett-Signal (Abbildung 7). Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger von **4** ist um $32.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als für **1** und beträgt $64.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

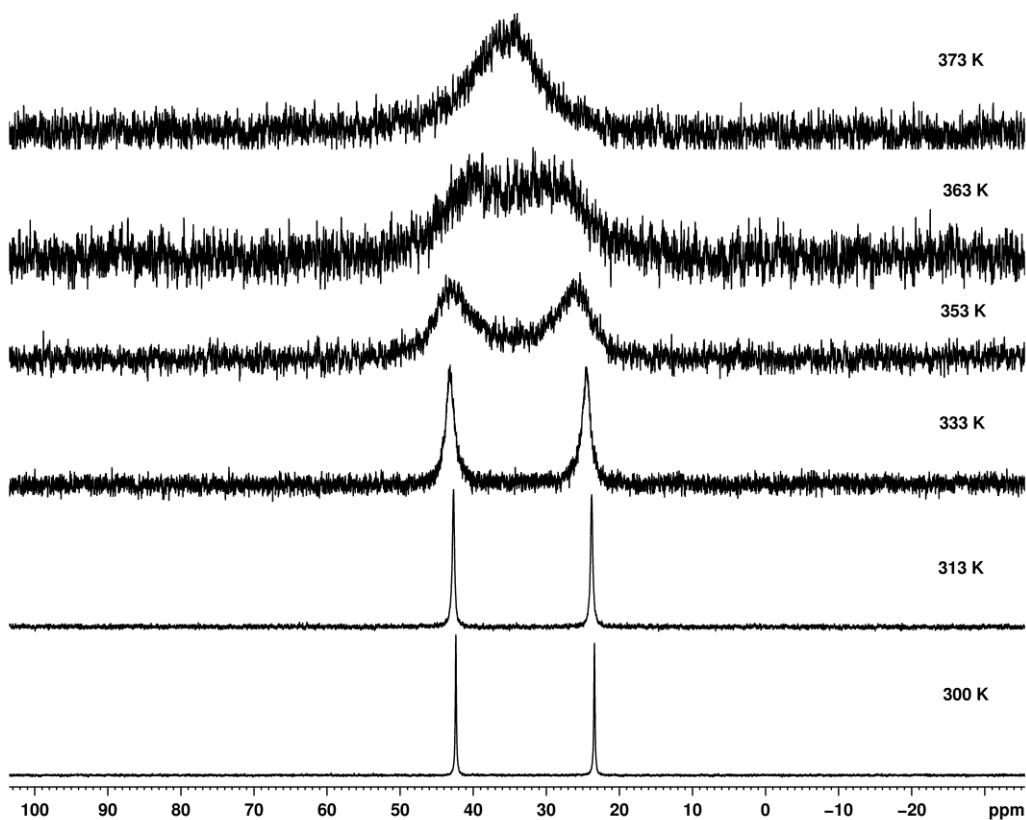


Abbildung 7: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **4** in Toluol- d_8 bei variabler Temperatur.

Im EI-Massenspektrum von **1** wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 700$ mit dem korrekten Isotopenmuster detektiert.

Um Informationen zum Redoxverhalten zu erhalten, wurde ein Cyclovoltammogramm von **1** in THF aufgenommen (Abbildung 8). Als Referenz diente $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$. Wie aus Abbildung 8 ersichtlich, liegt das Halbstufenpotential der ersten Oxidation von **1** bei $E_{1/2} = -0.95$ V. Dieser Oxidationsschritt stellt einen reversiblen Prozess dar. Ferner tritt bei $E_{1/2} = 0.2$ V eine weitere Oxidation auf. Diese zweite Oxidation hingegen ist irreversibel. Verbindung **1** ist strukturell gleich aufgebaut wie die Verbindung $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)_2]$ (**27**). Dabei ist die As_2 -Einheit isolobal zu der RCP-Einheit. Somit liegt ein Vergleich des elektrochemischen Verhaltens der beiden Verbindungen **1** und **27** nahe. Elektrochemische Untersuchungen wurden im Rahmen der Diplomarbeit von C. Graßl am Arbeitskreis durchgeführt.^[94] Interessanterweise kann man für **27** eine erste Oxidation bei dem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -0.58$ V beobachten. Dieser Prozess ist reversibel. Eine zweite reversible Oxidation erfolgt bei dem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = 0.12$ V. Ferner tritt bei $E_{1/2} = -2.24$ V eine quasi-reversible Reduktion zu einer anionischen Spezies auf. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass für beide Verbindungen bei ähnlich großen Halbstufenpotentialen (-0.95 V und -0.58 V) eine reversible Oxidation zu einer einfach positiv geladenen Spezies stattfinden kann. Auch sind die Halbstufenpotentiale der zweiten

Oxidation zu einer zweifach positiven Spezies beinahe gleich groß mit 0.2 V und 0.12 V. Jedoch ist diese im Falle von **1** irreversibel im Falle von **27** reversibel.

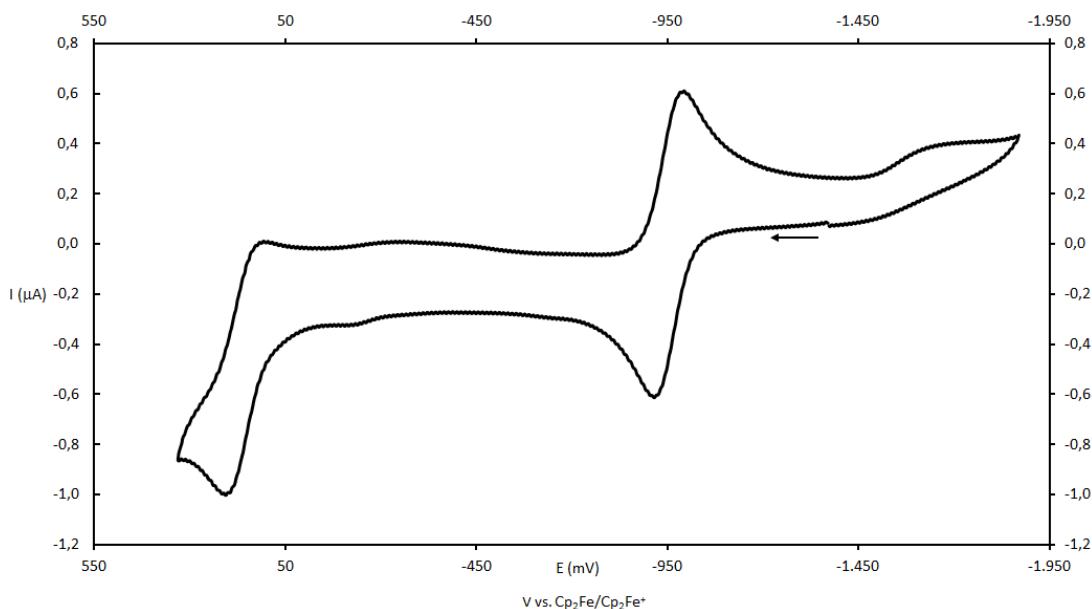


Abbildung 8: Cyclovoltammogramm von **1** in THF. Referenzierung gegen $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$, Leitelektrolyt: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$.

Versuche, **1** chemisch zu dem Monokation $\mathbf{1}^+$ zu oxidieren, schlugen leider fehl.

Der Tripeldecker-Komplex **1** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form grüner Plättchen. Die Molekülstruktur mit ausgewählten Bindungslängen und -winkel ist in Abbildung 9 wiedergegeben.

Die Struktur von **1** besteht aus einem 1,3-Diphosphet $(\text{PCMe})_2$, der von zwei $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragmenten überdacht ist. Die Atome Co1, C1, P1, C1', P1' und Co1' bilden dabei eine oktaedrische Anordnung.

Die P–C Bindungslängen sind annähernd gleich lang und betragen 1.839(2) Å und 1.838(3) Å. Damit liegen sie im Bereich einer P–C-Einfachbindung (1.843 Å)^[95] und sind in guter Übereinstimmung mit 1.799(6) Å in der Verbindung $[(\text{W}(\text{CO})_4)\text{C}_2\text{Me}_2\text{P}_2(\text{W}(\text{CO})_5)_2]$.^[20] In **4** sind die P–C Bindungslängen 1.789(2) Å und 1.787(2) Å lang und somit um 0.05 Å kürzer als in **1**. Der $(\text{PCMe})_2$ -Diphosphethring ist planar im Gegensatz zum Diphosphethring von **4**, der einen Faltungswinkel von 5.1° bzw. 6° besitzt. Der Abstand von Co1 zur Mitte des C_2P_2 -Ringes ($[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{--Co}$) in **1** beträgt 1.7769(4) Å und ist damit fast gleich lang wie in **4** (1.7675(4) Å). Hingegen ist der Co1–Co1'-Abstand in **1** mit 3.5539(5) Å um 0.39 Å länger als in Verbindung $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{--P}_2)_2]$ mit 3.164 Å.^[43] Der durchschnittliche Co–P- bzw. der Co–C-Abstand

beträgt 2.2725 Å bzw. 2.1287 Å und ist damit um 0.0358 Å bzw. 0.1796 Å kürzer als in $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ mit durchschnittlich 2.3083 Å.^[43]

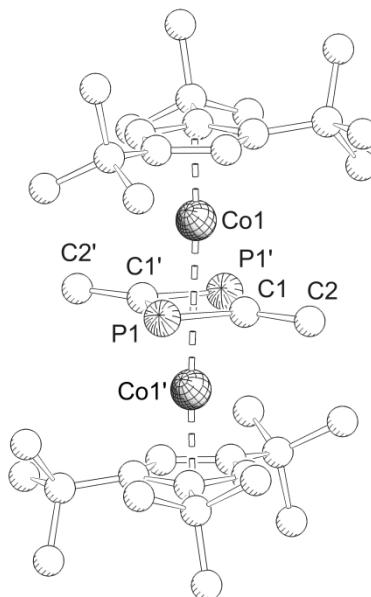
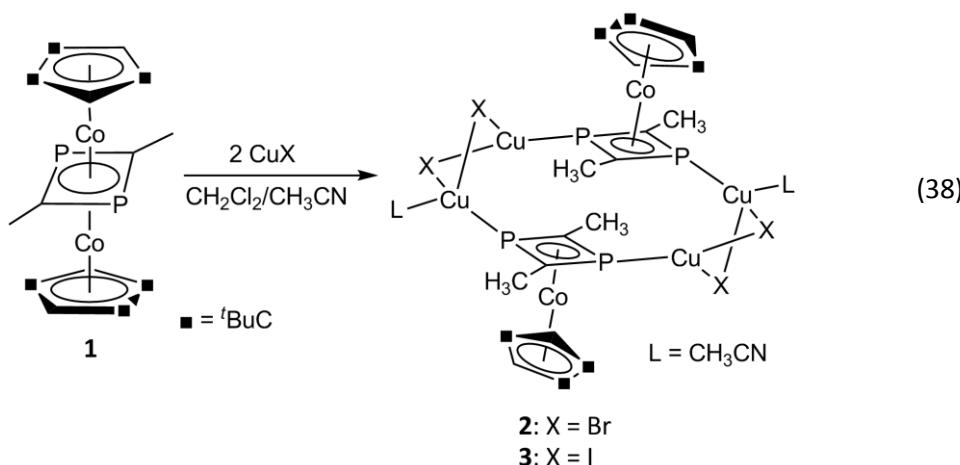


Abbildung 9: Molekülstruktur von **1** (H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.839(2), C1–P1' 1.838(3), C1–C2 1.498(4), C1'–P1–C1 79.20(11) $[\text{Cp}'']_{\text{Centr}}\text{-Co1}$ 1.7246(4), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{-Co1}$ 1.7769(4); P1–C1–P1' 100.80(13), P1–C1–C2 129.93(19), C2–C1–P1' 129.27(19), Co1–C1–Co1' 113.18(12), Co1–P1–Co1' 102.87(3).

3.1.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{-(CH}_3\text{CP})_2\}\{\text{CH}_3\text{CN}\}\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_2]_2$ (**2**) und $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{-(CH}_3\text{CP})_2\}\{\text{CH}_3\text{CN}\}\{\text{Cu}(\mu\text{-I})\}_2]_2$ (**3**)

Da die P-Atome in **1** ein freies Elektronenpaar besitzen, stellt sich die Frage, ob diese koordinationschemisch aktiv sind oder durch die großen *t*Bu-Gruppen der Cp''-Substituenten und CH₃-Gruppen der Diphosphhetringe kinetisch gehindert sind. Dafür sollte das koordinationschemische Verhalten gegenüber Kupferhalogeniden untersucht werden.

Durch Überschichten einer Lösung von **1** in CH₂Cl₂ mit einer CuX-Lösung (X = Br, I) in CH₃CN können Kristalle von **2** bzw. **3** erhalten werden (Gleichung 38). Dabei ist die Reaktion unabhängig von der Stöchiometrie von CuX.



Bei der Reaktion von **1** mit CuBr bzw. Cul zu **2** bzw. **3** wurde offensichtlich ein [Cp^{II}Co]-Fragment abgespalten. Die Erklärung hierfür liegt womöglich in der Bildung eines stabilen 18 Valenzelektronen-Komplexes wie z. B. [Cp^{II}Co(MeCN)₂]. Hinweise auf die Entstehung eines solchen Zwischenprodukts, der die abgespaltenen Cp^{II}Co-Fragmente enthält, werden weder durch Massenspektrometrie, noch durch NMR-Spektroskopie der Reaktionslösungen gefunden.

Theoretischen Rechnungen an der Modell-Verbindung [(CpCo)₂(P₂C₂Me₂)] jedoch zufolge, die von *Dr. Gábor Balázs* durchgeführt wurden, ist eine Dissoziation in Lösung in ein 1,3-Diphosphet-Komplex [(CpCo)(P₂C₂Me₂)] und ein [CpCo]-Fragment möglich und in Acetonitril relativ stark bevorzugt. Das [CpCo]-Fragment wird dabei vom Lösungsmittel CH₃CN stabilisiert.

Um größere Kristalle zu erhalten, kann der bei der Überschichtung mit CuX gebildete Feststoff in wenig CH₂Cl₂ und CH₃CN umkristallisiert werden. Nach einigen Tagen bilden sich bei RT orangene Kristalle von **2** bzw. **3**.

Tabelle 2: Enthalpien ΔH° , Entropie ΔS° und Gibbs-Energien ΔG° in kJ·mol⁻¹. Berechnet auf die BP86/def2-SVP-Niveaus.

	T [K]	ΔH°	ΔG°	ΔS°
1,3-[(CpCo) ₂ (P ₂ C ₂ Me ₂)] \rightarrow	298.15	-8.43	-64.85	0.19
1,3-[(CpCo)(P ₂ C ₂ Me ₂)] + CpCo (Singulett)	300	-8.47	-65.21	0.19
1,3-[(CpCo) ₂ (P ₂ C ₂ Me ₂)] + 2 MeCN \rightarrow	298.15	-2.03	-255.46	0.85
1,3-[(CpCo)(P ₂ C ₂ Me ₂)] + CpCo(MeCN) ₂ (Singulett)	300	-2.07	-257.16	0.85

Verbindung **2** bzw. **3** löst sich in einem 1:1 Lösungsmittelgemisch aus CH_2Cl_2 und CH_3CN . Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **2** wird bei 300 K ein breites Singulett bei 31.8 ppm detektiert. Das erhaltene Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit der chemischen Verschiebung für **4** (bei 300 K: $\delta = 23.4$ ppm und 42.3 ppm). Verglichen mit dem Edukt ($\delta = 65.7$ ppm) ist das Signal deutlich zu hohem Feld verschoben. Im ESI-Massenspektrum einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung von **2** wird ein Peak bei $m/z = 1308.8$ für das Ion $[\text{Cp}'''^{\text{Co}}(\text{C}_2\text{Me}_2\text{P}_2)\text{Cu}_4\text{Br}_3]^+$ gefunden. Weiterhin können die Peaks bei $m/z = 1166.9$ der Spezies $[\text{Cp}'''^{\text{Co}}(\text{C}_2\text{Me}_2\text{P}_2)\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$ und bei $m/z = 1023$ $[\text{Cp}'''^{\text{Co}}(\text{C}_2\text{Me}_2\text{P}_2)\text{Cu}_2\text{Br}]^+$ zugeordnet werden. Aufgrund schlechter Löslichkeit konnte von **3** kein aussagekräftiges $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden. Die CHN-Analyse bestätigt die Zusammensetzung von **3**.

Verbindung **2** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form gelber Stäbchen. Verbindung **3** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems in Form oranger Prismen. Die Molekülstruktur der Verbindungen ist in Abbildung 10 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind darunter aufgelistet.

Die Struktur von **2** bzw. **3** besteht aus zwei 1,3-Diphosphet-Einheiten, die von jeweils einem $[\text{Cp}'''^{\text{Co}}]$ -Fragment koordiniert und über zwei Cu_2Br_2 -Einheiten zu einem cyclischen Dimer miteinander verknüpft sind. Die Cu_2Br_2 -Einheiten bilden jeweils einen abgewinkelten Vierring. Der Faltungswinkel zwischen den beiden Ebenen Cu1, Br1, Cu2 und Cu1, Br2, Cu2 beträgt 48.5° , zwischen den Ebenen Br1, Cu1, Br2 und Br1, Cu2, Br2 67.8° . Die Cu-Atome weisen unterschiedliche Koordinationsumgebungen auf, was durch die Sterik hervorgerufen wird.

Die Atome Cu2 und Cu2' werden durch die *tert*-Butylgruppen der Cp-Liganden sterisch abgeschirmt und sind demnach trigonal planar von zwei X-Atomen (X = Br, I) und einem P-Atom umgeben. Die anderen beiden Cu-Atome Cu1 und Cu1' sind jeweils tetraedrisch von zwei X-Atomen, einem P-Atom und einem Lösungsmittelmolekül koordiniert.

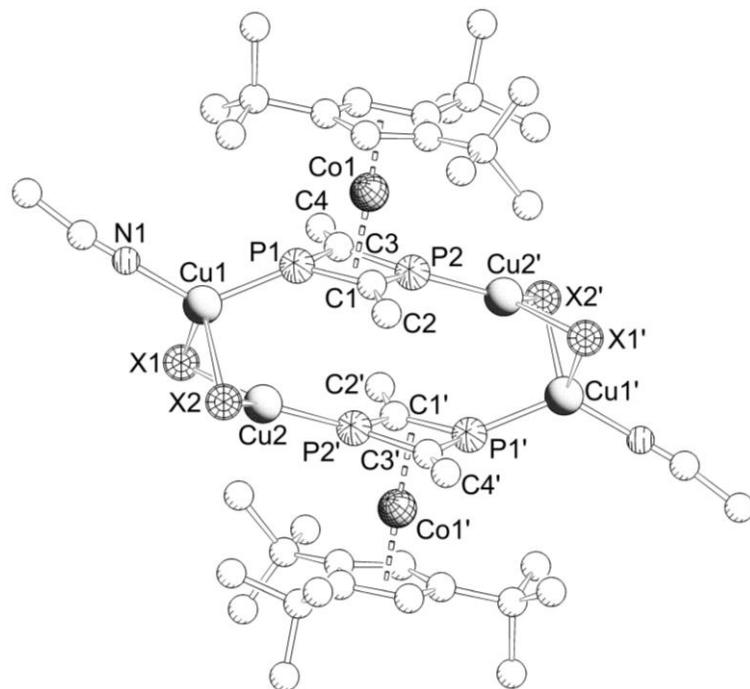
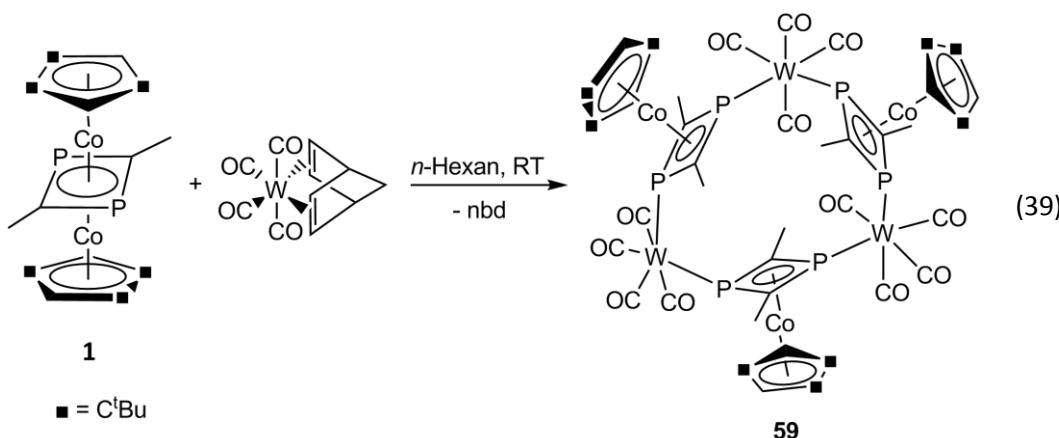


Abbildung 10: Molekülstruktur von **2** ($X = \text{Br}$) und **3** ($X = \text{I}$) (H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] für **2**: P1-C1 1.77(3), P1-C3 1.78(2), P2-C1 1.78(2), P2-C3 1.76(2), C1-C2 1.36(3), C3-C4 1.41(3), Cu1-P1 2.214(7), Cu2'-P2 2.167(7), Cu1-Cu2 2.621(4), Cu1-Br1 2.605(4), Cu2-Br1 2.433(5), Cu1-Br2 2.550(4), Cu2-Br2 2.403(4), Cu1-N1 1.962(18), $[\text{Cp}''']_{\text{Centr}}-\text{Co1}$ 1.6612(3), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}-\text{Co1}$ 1.7509(3); C1-P1-C3 83.7(10), C2-C1-P2 130.8(19), C1-P2-C3 83.7(11), C4-C3-P2 134.3(17), C4-C3-P1 128.0(18), P1-C1-P2 96.0(11), P1-C3-P2 96.18(11), P1-Cu1-Cu2 79.5(18), N1-Cu1-P1 128.0(6), P2'-Cu2-Cu1 138.6(22), N1-Cu1-Br1 113.1(6). Für **3**: P1-C1 1.779(3), P2-C3 1.779(3), P2-C1 1.777(4), P1-C3 1.772(4), C1-C2 1.504(5), C3-C4 1.502(5), Cu1-P1 2.2304(10), Cu2-P2' 2.1877(10), Cu1-Cu2 2.5914(7), Cu1-I1 2.7363(5), Cu2'-I1' 2.5815(5), $[\text{Cp}''']_{\text{Centr}}-\text{Co1}$ 1.6776(5), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}-\text{Co1}$ 1.7514(5); C3-P1-C1 83.41(17), C4-C3-P1 129.7(3), C3-P2-C1 83.24(17), C2-C1-P2 132.6(3), P2-C1-P1 96.38(19), P2-C3-P1 96.56(19), P1-Cu1-Cu2 81.51(3), N1-Cu1-P1 130.25(9), P2-Cu2'-Cu1' 139.44(3), N1-Cu1-I1 111.38(8).

Die Durchschnittliche P=C-Doppelbindung in Phosphaalkenen beträgt 1.66 \AA ,^[96] wohingegen eine P=C-Einfachbindung 1.843 \AA misst.^[95] Die P=C-Bindungslängen in **2** bzw. **3** liegen mit 1.76(2) \AA und 1.78(2) \AA für **2** bzw. 1.772(4) \AA und 1.779(3) \AA für **3** dazwischen. Sie sind auch etwas kürzer als in **4** (1.8381(26) \AA und 1.8393(24) \AA). Die P=C-P-Bindungswinkel sind mit 96.0(11) $^\circ$ und 96.2(11) $^\circ$ für **2** bzw. 96.38(19) $^\circ$ und 96.56(19) $^\circ$ für **3** annähernd gleich und wesentlich kleiner als in **4** (100.8(1) $^\circ$). Andererseits ist der C=P=C-Bindungswinkel mit 83.7(10) $^\circ$ in **2** bzw. 83.41(17) $^\circ$ und 83.24(17) $^\circ$ in **3** um ungefähr denselben Betrag größer als bei **1** (79.20(11) $^\circ$).

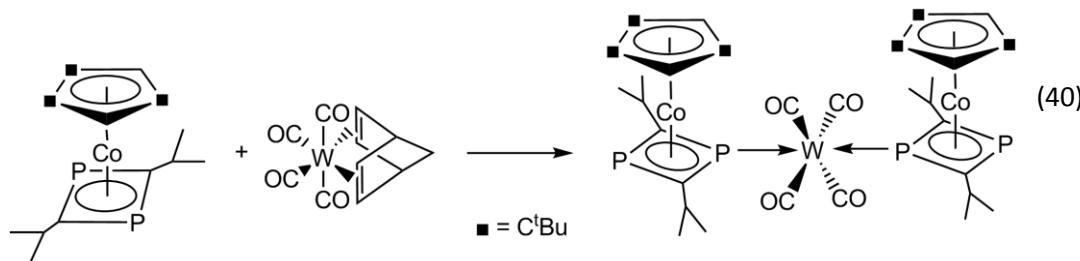
3.1.3 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{CH}_3\text{CP})_2\}(\mu-\text{W}(\text{CO}))_3$ (59)

Aufgrund des interessanten Reaktionsverhaltens von **1** gegenüber CuX, wurden die Untersuchungen auf Carbonylkomplexe erweitert. Bei der Reaktion des in situ hergestellten Komplexes **1** mit $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ (nbd = Norbornadien) bei Raumtemperatur in *n*-Hexan erhält man **59**, welche in Form von orangen Stäben auskristallisiert (Gleichung 39).



Offensichtlich erfolgt auch bei dieser Reaktion, analog wie bei der Formierung von **2** bzw. **3**, die Abspaltung eines $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragments und die Bildung eines 1,3-Diphosphet-Komplexes $[(\text{Cp}''\text{Co})(\text{P}_2\text{C}_2\text{Me}_2)]$. Die Stabilisierung des Zwischenprodukts könnte dabei durch Norbornadien aus $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ erfolgen, da so ein stabiler 18-Valenzelektronenkomplex wie beispielsweise $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{nbd})]$ gebildet werden könnte.

Interessanterweise erhält man bei der Reaktion von $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ mit $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4-\text{P}_2\text{C}_2\text{Pr}_2)]$ die Verbindung $[(\text{Cp}''\text{Co})(\mu,\eta^{4:1}-\{\text{PCiPr}_2\}_2)]_2\text{W}(\text{CO})_4$, was das generell unterschiedliche Reaktionsverhalten von **1** belegt (Gleichung 40).^[97]



Verbindung **59** zeigt gute Löslichkeit in den meisten polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 300 K erhält man für die P-Atome ein Singulett bei $\delta = 23.1$ ppm mit Wolframsatelliten ($^1J_{\text{WP}} = 235$ Hz). Dagegen zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von

$[(Cp''Co)(\mu,\eta^{4:1}-\{PCiPr\}_2)]_2W(CO)_4$ zwei Signale, bei $\delta = -24.6$ ppm und 56.4 ppm ($^1J_{WP} = 275.4$ Hz). Im Vergleich mit dem Edukt **1** ($\delta = 65.7$ ppm) ist das Signal deutlich zu hohem Feld verschoben. Auch konnte im FD-Massenspektrum in Toluol das Molekülion bei $m/z = 2112$ mit dem korrekten Isotopenmuster detektiert werden. Da die lokale Symmetrie am Wolfram die Punktgruppe C_{2v} besitzt, werden im IR-Spektrum in KBr für die terminalen Carbonyle wie erwartet vier Signale bei $\tilde{\nu}_{CO} = 2021, 1950, 1930$ und 1913 cm^{-1} gefunden.

Verbindung **59** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form oranger Stäbe. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 11 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind darunter aufgelistet.

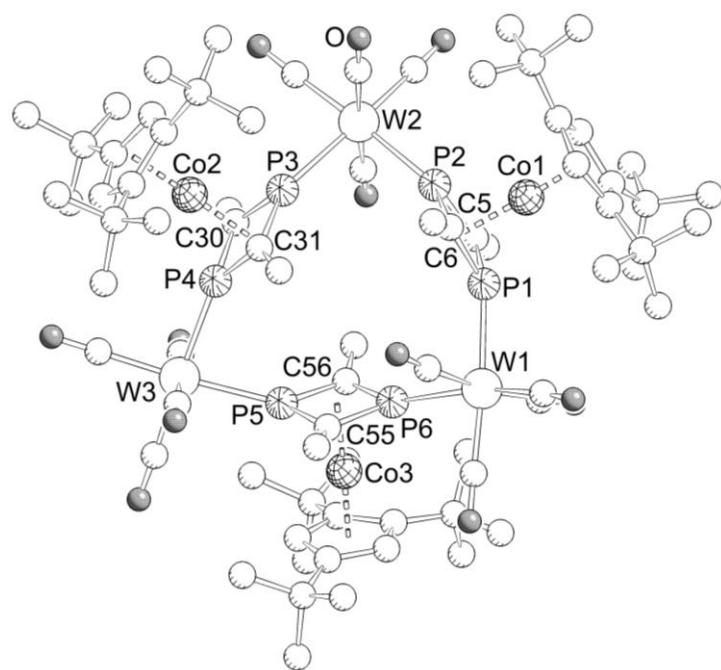


Abbildung 11: Molekülstruktur von **59** im Kristall (H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: W1–P1 2.4733(14), W1–P6 2.4871(14), W2–P2 2.4767(14), W2–P3 2.4761(14), W3–P4 2.4562(14), W3–P5 2.4580(14), P1–C5 1.779(6), P1–C6 1.783(5), P2–C5 1.769(5), P2–C6 1.789(6), P3–C30 1.784(5), P3–C31 1.790(6), P4–C30 1.767(5), P4–C31 1.783(6), P5–C55 1.772(6), P5–C56 1.777(5), P6–C55 1.790(5), P6–C56 1.799(5), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{--Co1}$ 1.7696(10), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{--Co2}$ 1.7651(8), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{--Co3}$ 1.7649(8); P1–W1–P6 93.46(5), P2–W2–P3 92.24(5), P4–W3–P5 83.51(5).

Das zentrale Strukturmotiv von **59** sind drei 1,3-Diphosphet-Einheiten $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{PCMe})_2]$, die über die P-Atome über jeweils eine $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Einheit miteinander zu einem Cyclus verknüpft sind. So wird ein nichtplanarer W-P-Neunring ausgebildet. Die P-C-Bindungslängen in **59** (1.769(5) Å-1.799(5) Å) ähneln denen in $[(\text{Cp}''\text{Co})(\mu,\eta^{4:1}-\{\text{PCiPr}\}_2)]_2\text{W}(\text{CO})_4$ (1.772(3) Å-

1.796(3) Å.^[97] Damit sind sie jedoch kürzer als in **1** (1.839(2) Å und 1.838(3) Å). Die W–P-Bindungslängen sind durchschnittlich 2.4712 Å und damit etwas länger als in $[(\text{Cp}''\text{Co})(\mu,\eta^{4:1}-\{\text{PCiPr}\}_2)]_2\text{W}(\text{CO})_4$ mit 2.4316(7) Å.^[97] Die Carbonylgruppen stehen fast senkrecht zueinander.

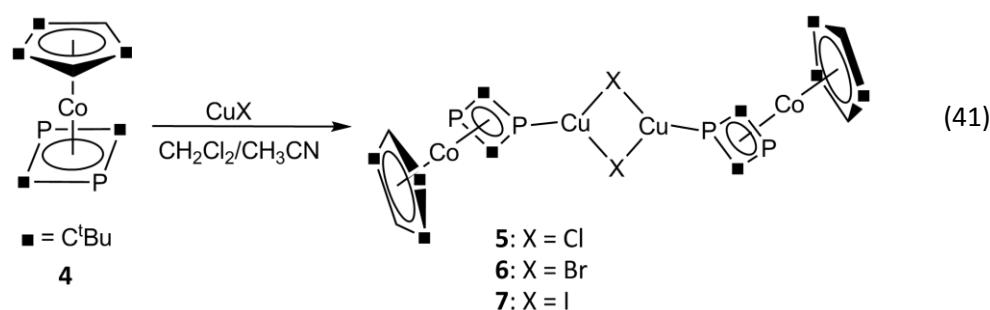
Die interessante Reaktivität von **1** gegenüber $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ bestätigt unter anderem die Vermutung, dass es in Lösung zu einer Dissoziation zu $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragmenten und 1,3-Diphospheten $[(\text{Cp}''\text{Co})(\text{P}_2\text{C}_2\text{Me}_2)]$ kommt, die dann Koordinationsverbindungen ausbilden. Auffällig ist auch das generell unterschiedliche Reaktionsverhalten von Methyl-substituierten 1,3-Diphosphacyclobutadien-Komplexen verglichen mit größeren Substituenten, wie zum Beispiel *iso*-Propyl.

3.2 Das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4-\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (**4**) gegenüber CuX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$)

3.2.1 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}-(\text{tBuCP})_2\}\text{Cu}(\mu-\text{X})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**5**), Br (**6**), I (**7**))

Eine Lösung aus **4** in CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von CuX in CH_3CN in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 zur Reaktion gebracht und drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration kristallisiert $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}-(\text{tBuCP})_2\}\text{Cu}(\mu-\text{X})]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**5**), Br (**6**), I (**7**)) aus einer konzentrierten Lösung in Form oranger Plättchen (Gleichung 41). Die moderate Ausbeute von 69 % für **5**, 57 % für **6** und 34 % für **7** bezieht sich jeweils auf die isolierte kristalline Verbindung, wobei die Kontrolle des Reaktionsfortschritts mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie jedoch zeigt, dass die Reaktion quantitativ abläuft.

Alle drei Verbindungen **5**, **6** und **7** lösen sich mäßig in einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und CH_3CN . Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ weisen charakteristische Signale für die Cp'' -Liganden und die *tBu*-Gruppen des 1,3-Diphosphethringes auf. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 300 K werden jeweils zwei Singulett Signale bei 9.9 ppm und 26.7 ppm für **5**, bei 8.2 ppm und 24.8 ppm für **6** und 13.1 ppm und 31 ppm für **7** detektiert. Diese Beobachtung stimmt mit dem Edukt **4** überein, währenddessen die Signale hier bei tieferem Feld erscheinen ($\delta = 23.4$ und 42.3 ppm).



Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum im Festkörper von **5** weist zwei überlagerte Signale auf, ein Singulett bei -2.0 ppm und ein Quartett bei 28.7 ppm durch die Kopplung mit dem Kupferkern ($I = \frac{3}{2}$). Die $^{1}\text{J}_{\text{CuP}}$ -Kopplungskonstante kann aus dem simulierten Spektrum bestimmt werden und beträgt 1850 Hz. Das experimentelle und das simulierte Spektrum sind in Abbildung 12 gezeigt. Die überlagerten einzelnen simulierten Spektren sind im Anhang in Abbildung 93 abgebildet.

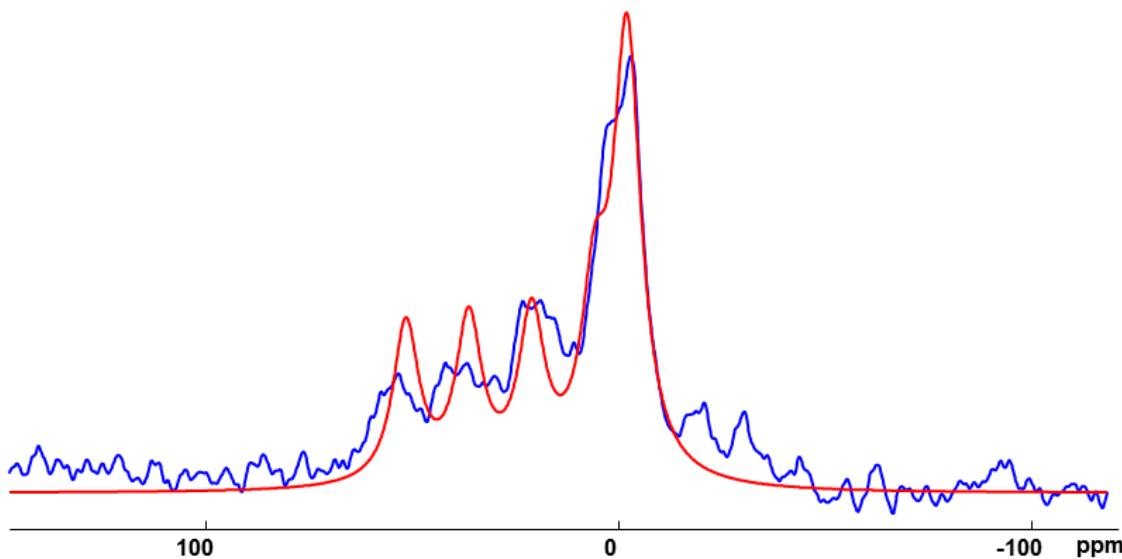


Abbildung 12: Experimentelles (blau) und simulierte (*rot*) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **5** im Festkörper.

Die Spektren für **6** und **7** sehen anders aus, stimmen jedoch mit den kristallographischen Daten überein. Hier erhält man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum zwei Singulett-Signale (für **6** bei 14.4 ppm und -1.5 ppm, für **7** bei 15.3 ppm und 1.3 ppm) und zwei Quartett-Signale (für **6** bei 17.8 ppm und 5.8 ppm, für **7** bei 14.0 ppm und -2.3 ppm), die teilweise überlappen. Die $^{1}\text{J}_{\text{CuP}}$ -Kopplungskonstanten werden für beide Dimere aus den modellierten Spektren zu 1900 Hz für **6** und zu 1500 Hz für **7** bestimmt. Damit können alle P-Atome der Festkörperstruktur im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum beobachtet werden. In Abbildung 13 ist das experimentelle und das simulierte Spektrum für **6** gezeigt. Für **7** ist das Spektrum im Anhang in Abbildung 95

abgebildet. Die Unterschiede im Festkörper- und Lösungs- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum resultieren daraus, dass die Verbindungen in Lösung deoligomerisieren, aber anschließend auch wieder als ursprüngliche Dimere kristallisiert werden können.

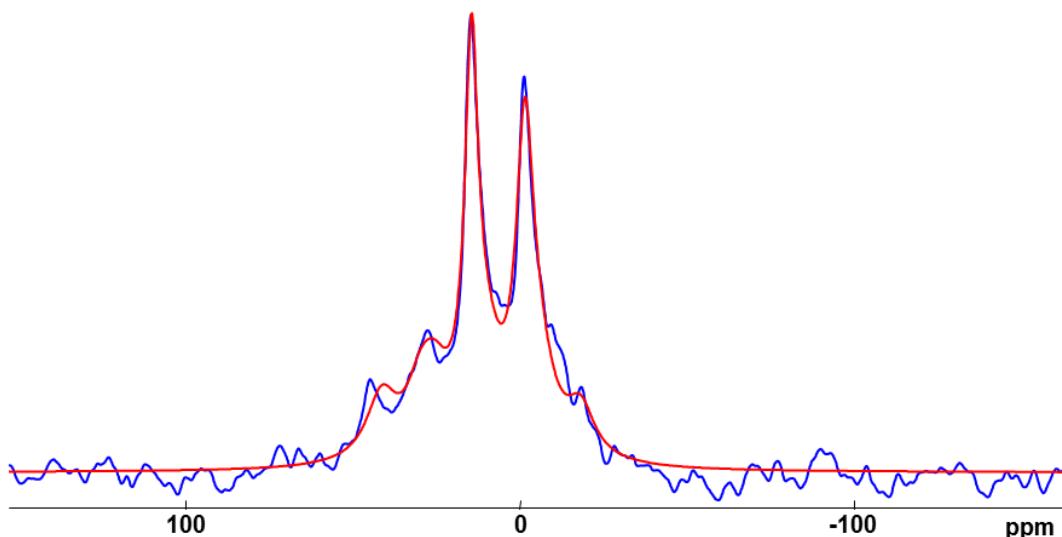


Abbildung 13: Experimentelles (blau) und modelliertes (rot) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **6** im Festkörper.

In den ESI-Massenspektren der $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösungen werden keine Molekülionenpeaks beobachtet, jedoch sogar größere Fragmente als M^+ . Dies ist ein weiteres Indiz für die Dynamik der dimeren Verbindungen in Lösung. So detektiert man beispielsweise für **5** bei $m/z = 1245.3$ das Ion $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_3\text{Cl}_2]^+$. Weiterhin können Ionen bei $m/z = 1147.5$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$ und bei $m/z = 1047.5$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}]^+$ beobachtet werden. Für **6** findet man Peaks bei $m/z = 1335.4$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$, bei $m/z = 1191.5$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$ und bei $m/z = 1047.5$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}]^+$. Für **7** können Peaks bei $m/z = 1429.4$ $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$, bei $m/z = 1239.5$ $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$ und bei $m/z = 1047.6$ $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}]^+$ zugeordnet werden. Die Abspaltung weiterer Fragmente und die Zuordnung der entsprechenden Ionen für **5**, **6** und **7** kann im experimentellen Teil nachgeschlagen werden.

Die Verbindungen **5**, **6** und **7** kristallisieren in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form orangener Plättchen (**5**) oder Prismen (**6**, **7**). Die Molekülstruktur ist in Abbildung 14 wiedergegeben. Die Bindungslängen und -winkel sind unter der Abbildung aufgeführt.

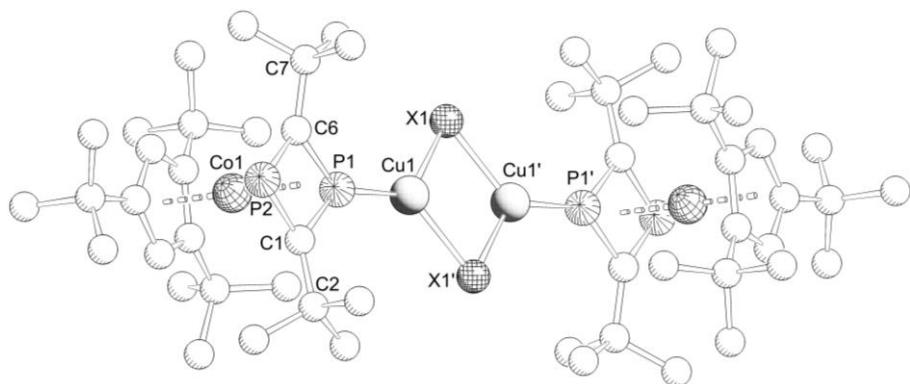
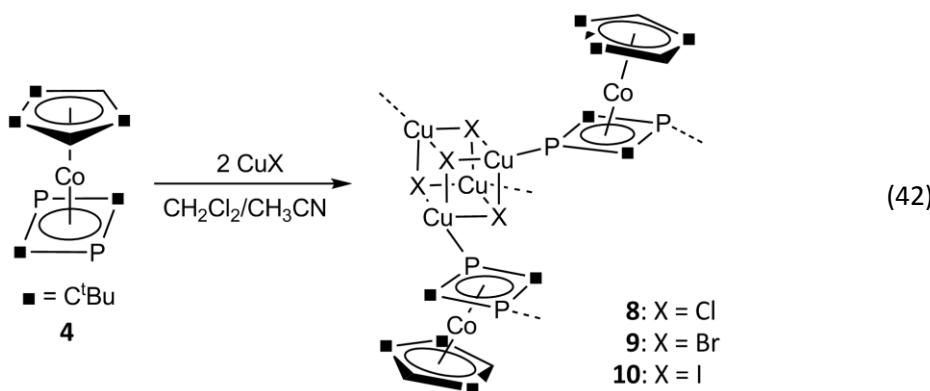


Abbildung 14: Molekülstruktur von Verbindung **5** ($X = \text{Cl}$), **6** ($X = \text{Br}$) und **7** ($X = \text{I}$) (H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: für 5: $\text{P}_2\text{--C}_6$ 1.800(2), $\text{P}_1\text{--C}_1$ 1.774(2), $\text{P}_2\text{--C}_1$ 1.794(2), $\text{P}_1\text{--C}_6$ 1.781(2), $\text{C}_6\text{--C}_7$ 1.518(3), $\text{C}_1\text{--C}_2$ 1.516(3), $\text{P}_1\text{--Cu}_1$ 2.1485(6), $\text{Cu}_1\text{--Cl}_1$ 2.2721 (6), $\text{Cu}_1\text{--Cl}_1'$ 2.2766(7), $[\text{Cp}''\text{Co}]_{\text{Centr}}\text{--Co}_1$ 1.7015(3), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{--Co}_1$ 1.7743(3); $\text{C}_6\text{--P}_2\text{--C}_1$ 82.29(9), $\text{P}_1\text{--Cu}_1\text{--Cl}_1$ 129.94(2), $\text{C}_6\text{--P}_1\text{--C}_1$ 83.39(9), $\text{P}_1\text{--Cu}_1\text{--Cl}_1'$ 130.32(2), $\text{P}_2\text{--C}_1\text{--P}_1$ 97.27(1), $\text{Cu}_1\text{--Cl}_1\text{--Cu}_1'$ 80.28(2), $\text{P}_2\text{--C}_6\text{--P}_1$ 96.83(1), $\text{Cl}_1\text{--Cu}_1\text{--Cl}_1'$ 99.72(2), $\text{C}_6\text{--P}_1\text{--Cu}_1$ 138.13(7); für 6: $\text{P}_2\text{--C}_6$ 1.8006(2), $\text{P}_1\text{--C}_1$ 1.7718(2), $\text{P}_2\text{--C}_1$ 1.7923(2), $\text{P}_1\text{--C}_6$ 1.7695(2), $\text{C}_6\text{--C}_7$ 1.516(2), $\text{C}_1\text{--C}_2$ 1.512(2), $\text{P}_1\text{--Cu}_1$ 2.1651(4), $\text{Cu}_1\text{--Br}_1$ 2.3796(3), $\text{Cu}_1\text{--Br}_1'$ 2.4077(3), $[\text{Cp}''\text{Co}]_{\text{Centr}}\text{--Co}_1$ 1.7023(2), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{--Co}_1$ 1.7804(2); $\text{C}_6\text{--P}_2\text{--C}_1$ 82.06(7), $\text{P}_1\text{--Cu}_1\text{--Br}_1$ 130.176(14), $\text{C}_6\text{--P}_1\text{--C}_1$ 83.52(7), $\text{P}_1\text{--Cu}_1\text{--Br}_1'$ 126.470(14), $\text{P}_2\text{--C}_1\text{--P}_1$ 97.22(8), $\text{Cu}_1\text{--Br}_1\text{--Cu}_1'$ 76.659(8), $\text{P}_2\text{--C}_6\text{--P}_1$ 97.00(8), $\text{Br}_1\text{--Cu}_1\text{--Br}_1'$ 103.340(9), $\text{C}_6\text{--P}_1\text{--Cu}_1$ 135.35(5); für 7: (Mittelwert, da zwei Moleküle in der asymmetrischen Einheit): $\text{P}_2\text{--C}_6$ 1.778(9), $\text{P}_1\text{--C}_1$ 1.780(9), $\text{P}_2\text{--C}_1$ 1.786(8), $\text{P}_1\text{--C}_6$ 1.785(8), $\text{C}_6\text{--C}_7$ 1.510(11), $\text{C}_1\text{--C}_2$ 1.520(1), $\text{P}_1\text{--Cu}_1$ 2.204(3), $\text{Cu}_1\text{--I}_1$ 2.5532(1), $\text{Cu}_1\text{--I}_1'$ 2.5505(1), $[\text{Cp}''\text{Co}]_{\text{Centr}}\text{--Co}_1$ 1.6988(10), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{--Co}_1$ 1.7709(10); $\text{C}_6\text{--P}_2\text{--C}_1$ 82.47(4), $\text{P}_1\text{--Cu}_1\text{--I}_1$ 123.27(8), $\text{C}_6\text{--P}_1\text{--C}_1$ 82.47(4), $\text{P}_1\text{--Cu}_1\text{--I}_1'$ 126.53(8), $\text{P}_2\text{--C}_1\text{--P}_1$ 97.57(5), $\text{Cu}_1\text{--I}_1\text{--Cu}_1'$ 69.93(4), $\text{P}_2\text{--C}_6\text{--P}_1$ 97.26(4), $\text{I}_1\text{--Cu}_1\text{--I}_1'$ 109.99(4), $\text{C}_6\text{--P}_1\text{--Cu}_1$ 82.47(4).

Es handelt sich hierbei um zwei 1,3-Diphospheteinheiten, die über eine $(\text{CuX})_2$ -Einheit über P--Cu -Bindungen miteinander verknüpft sind. Dabei sind die $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragmente in entgegengesetzte Richtungen orientiert. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich der maximale sterische Abstand zueinander. Die $(\text{CuX})_2$ -Einheit bildet ein planares Quadrat. Die P--C -Bindungslängen sind mit Werten von 1.774(2) \AA bis 1.794(2) \AA für **5**, 1.7695(2) \AA bis 1.8006(2) \AA für **6** und 1.778(9) bis 1.786(8) für **7** annähernd gleich groß und ähneln denen im Edukt **4** (1.7857(23) \AA - 1.7888(23) \AA).

3.2.2 Synthese und Charakterisierung von $\{[(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)]_2\text{Cu}(\mu_3-\text{X})\}_n$ (X = Cl (8), Br (9), I (10))

Eine Lösung von **4** in CH_2Cl_2 wird mit einer Lösung von CuX in CH_3CN in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:4 durch Überschichten zur Reaktion gebracht. Dabei werden die polymeren Verbindungen $\{[(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)]_2\text{Cu}(\mu_3-\text{X})\}_n$ (X = Cl (**8**), Br (**9**), I (**10**)) erhalten (Gleichung 42). Wird die Reaktion mit einem großen Überschuss an CuX in einem stöchiometrischen Verhältnis von beispielsweise 1:10 durchgeführt, so fällt bei der Aufarbeitung überschüssiges CuX als weißer Feststoff aus, von dem abfiltriert wird. Aus der Lösung werden jedoch wiederum die Produkte **8**, **9** bzw. **10** isoliert.



Die relativ geringe Ausbeute von 64 % für **8**, 63 % für **9** und 65 % für **10** bezieht sich jeweils auf die isolierte kristalline Verbindung. Laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung läuft die Reaktion quantitativ ab.

Alle drei Verbindungen **8**, **9** und **10** lösen sich mäßig in einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und CH_3CN . Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ weisen charakteristische Signale für die Cp'' -Liganden und die *t*Bu-Gruppen des 1,3-Diphosphethringes auf. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur werden jeweils zwei Singulets bei -0.4 ppm und 13.9 ppm für **8**, bei 6 ppm und 22.4 ppm für **9** und 3 ppm und 20.7 ppm für **10** beobachtet. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum im Festkörper zeigt ein kompliziertes Muster aus mehreren breiten, sich überlagernden Signalen (Abbildung 15). Das experimentelle Spektrum konnte jedoch modelliert werden, unter der Annahme von vier Quartetts (für **8** bei 4.85 ppm, -3.91 ppm, -11.22 ppm und -73.19 ppm, für **9** bei -13.89 ppm, -5.71 ppm, 3.42 ppm und 7.72 ppm, für **10** bei -16.22 ppm, 5.68 ppm, -4.42 ppm und -3.25 ppm). Da alle P-Atome an Kupfer gebunden sind, spaltet das Signal für jedes P-Atom in ein Quartett auf. Die $^1J_{\text{CuP}}$ -Kopplungskonstante für **8** beträgt jeweils 2000 Hz. Für **9** werden die $^1J_{\text{CuP}}$ -Kopplungskonstanten zu 1850 Hz, 1800 Hz, 1900 Hz und 1850 Hz und für **10** zu 1600 Hz, 2000 Hz, 1600 Hz und 1400 Hz bestimmt. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-

NMR-Spektren sind im Anhang abgebildet (Abbildung 96 für **8**, Abbildung 97 für **9**, Abbildung 98 für **10**).

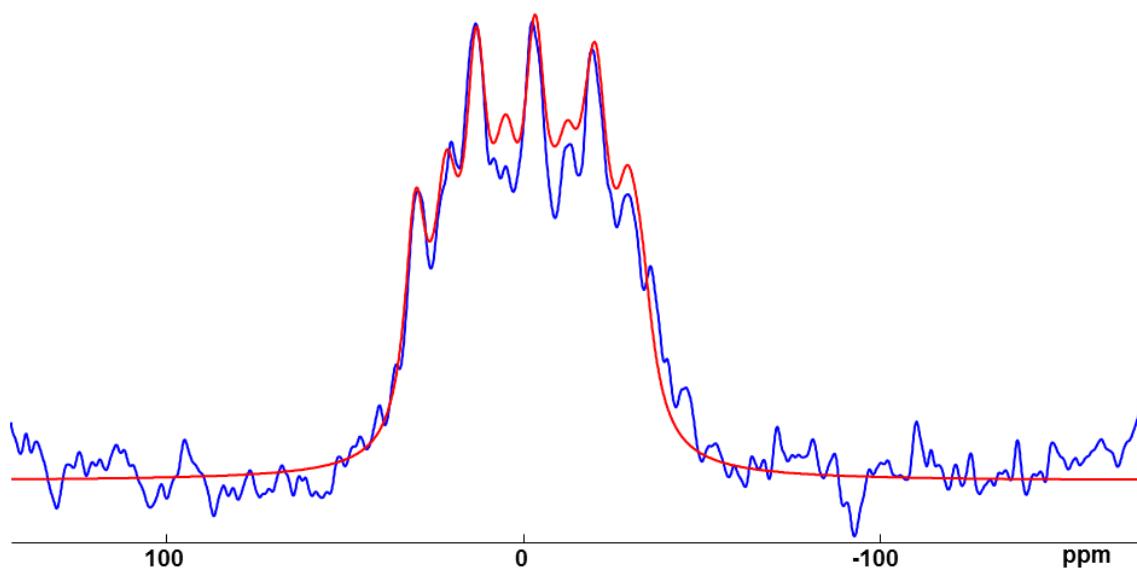


Abbildung 15: Experimentelles (blau) und modelliertes (rot) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **8** im Festkörper.

In den ESI-Massenspektren der $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösungen von **8**, **9** und **10** findet man keinen Molekülionenpeak, da es sich um ein Polymer handelt. Jedoch beobachtet man auch hier größere Aggregate. Beispielsweise kann dem Peak bei $m/z = 1937.8$ für **8** das Fragment $[\text{Cp}''''_3\text{Co}_3(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_3\text{Cu}_5\text{Cl}_4]^+$, bei $m/z = 1838.1$ $[\text{Cp}''''_3\text{Co}_3(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_3\text{Cu}_4\text{Cl}_3]^+$ und bei $m/z = 1739.8$ $[\text{Cp}''''_3\text{Co}_3(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_3\text{Cu}_3\text{Cl}_2]^+$ zugeordnet werden.

Für **9** werden die Peaks bei $m/z = 1479.1$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_4\text{Br}_3]^+$, bei $m/z = 1335.3$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$ und bei $m/z = 1191.3$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$ beobachtet. Für **10** erhält man Peaks bei $m/z = 1619.4$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_4\text{I}_3]^+$, bei $m/z = 1429.2$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$ und bei $m/z = 1239.3$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$. Die Abspaltung weiterer Fragmente und ihre Zuordnung für alle drei Polymere **8-10** kann dem experimentellen Teil entnommen werden.

Aus den spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten kann man schließen, dass die polymere Struktur von **8-10** in Lösung aufgebrochen wird und kleinere Aggregate, wie z.B. $[(\text{Cp}''\text{Co})(\text{PCtBu})_2(\text{CuBr})_4]$ in Lösung detektiert werden.

Die Verbindungen **8**, **9** und **10** kristallisieren jeweils in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems in Form gelber Blöcke, oranger Plättchen bzw. gelber Nadeln. Die asymmetrische Einheit besteht aus einem $(\text{CuX})_4$ -Würfel und zwei Diphospheteinheiten von **4**.

Somit befinden sich vier unabhängige Phosphoratome in der asymmetrischen Einheit. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur ist in Abbildung 16 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der Abbildung aufgelistet.

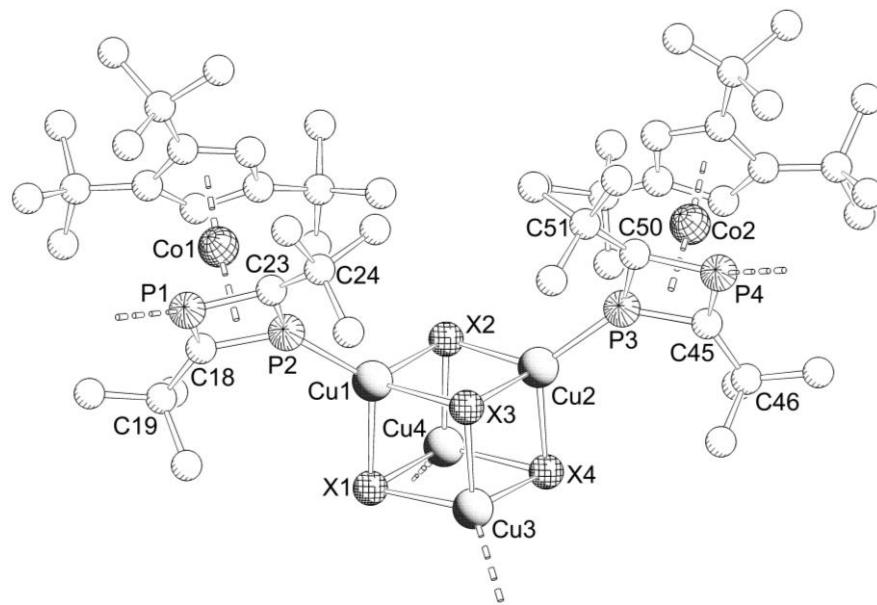


Abbildung 16: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **8** ($X = \text{Cl}$), **9** ($X = \text{Br}$) und **10** ($X = \text{I}$) (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Für **8**: P1–C23 1.7815(18), P2–C23 1.7876(18), P1–C18 1.7852(18), P2–C18 1.7876(18), P2–Cu1 2.2003(6), P3–Cu2 2.1913(5), P3–C50 1.7844(18), P4–C45 1.7891(17), P3–C45 1.7837(18), P4–C50 1.7853(18), Cu2–Cl3 2.4853(4), Cu2–Cl2 2.3816(4), Cu2–Cl4 2.4117(4), Cu1–Cl1 2.3995(4), Cu1–Cl2 2.4883(4), Cu1–Cl3 2.4285(4), $[\text{Cp}''']_{\text{Centr}}\text{–Co1}$ 1.7099, $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{–Co1}$ 1.7814; C18–P1–C23 83.52(8), C18–P2–C23 83.28(8), C50–P4–C45 83.50(8), C50–P3–C45 83.68(8), P1–C23–P2 96.58(9), P1–C18–P2 96.44(9), P3–C45–P4 96.24(9), P3–C50–P4 96.35(9), Cl2–Cu2–Cl3 90.80(1), Cl2–Cu1–Cl3 89.64(1). Für **9**: P1–C23 1.785(2), P2–C23 1.782(2), P1–C18 1.788(2), P2–C18 1.783(2), P2–Cu1 2.2003(7), P3–Cu2 2.1958(7), P3–C50 1.791(2), P4–C50 1.783(3), P3–C45 1.791(2), P4–C45 1.791(2), Cu2–Br3 2.5282(4), Cu2–Br2 2.5523(5), Cu2–Br4 2.4798(4), Cu1–Br1 2.4948(5), Cu1–Br2 2.5554(5), Cu1–Br3 2.5705(5), $[\text{Cp}''']_{\text{Centr}}\text{–Co1}$ 1.7119, $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{–Co1}$ 1.7850; C18–P1–C23 83.20(11), C18–P2–C23 83.42(11), C50–P4–C45 83.61(11), C50–P3–C45 83.59(11), P1–C23–P2 96.68(12), P1–C18–P2 96.54(12), P3–C45–P4 96.28(12), P3–C50–P4 96.33(12), Br2–Cu2–Br3 103.96(2), Br2–Cu1–Br3 102.68(2). Für **10**: P1–C23 1.784(6), P2–C23 1.784(6), P1–C18 1.774(6), P2–C18 1.776(6), P2–Cu1 2.255(2), P3–Cu2 2.245(2), P3–C50 1.784(6), P4–C50 1.780(7), P3–C45 1.791(6), P4–C45 1.793(6), Cu2–I3 2.7067(10), Cu2–I2 2.7409(10), Cu2–I4 2.6790(10), Cu1–I1 2.7189(10), Cu1–I2 2.6805(10), Cu1–I3 2.7172(10), $[\text{Cp}''']_{\text{Centr}}\text{–Co1}$ 1.7101, $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{–Co1}$ 1.7847; C18–P1–C23 82.6(3), C18–P2–C23 82.4(3), C50–P4–C45 83.2(3), C50–P3–C45 83.1(3), P1–C23–P2 97.1(3), P1–C18–P2 97.6(3), P3–C45–P4 96.4(3), P3–C50–P4 97.1(3), I2–Cu2–I3 95.98(3), I2–Cu1–I3 97.16(3).

Die Verbindungen **8-10** bilden jeweils ein 2D-Polymer aus. Dabei liegen $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{n}^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ -Einheiten vor, welche über zwei Ecken eines $(\text{CuX})_4$ -Würfels zu einer 2-dimensionalen polymeren Struktur miteinander verknüpft sind. Die P–C-Bindungslängen in dem Diphosphhetring sind mit Werten von 1.7815(19) Å - 1.7891(17) Å für **8**, 1.782(2) Å - 1.791(2) Å für **9** und 1.774(6) Å - 1.793(6) Å für **10** annähernd gleich groß und ähneln denen des Edukts **4** (1.7857(23) Å - 1.7888(23) Å). Die Cu–P-Abstände betragen durchschnittlich 2.196(6) Å in **8**, 2.198(7) Å in **9** und 2.250(2) Å in **10**. Auffällig sind die Unterschiede der X–Cu–X-Bindungswinkel untereinander. In **8** sind die Cl–Cu–Cl-Winkel 90.80(1)° und 89.64(1)° groß. In **9** sind die Br–Cu–Br-Winkel deutlich stumpfer mit 103.96(2)° und 102.68(2)°, wobei der I–Cu–I-Winkel in **10** dagegen mit 95.98(3)° und 97.16(3)° dazwischen liegt. Der Abstand des Co-Atoms von der Mitte des C_2P_2 -Rings beträgt durchschnittlich 1.7814 Å für **8**, 1.7850 Å für **9** und 1.7847 Å für **10** und ist damit etwas länger als im Edukt **4** (1.7674(4) Å).

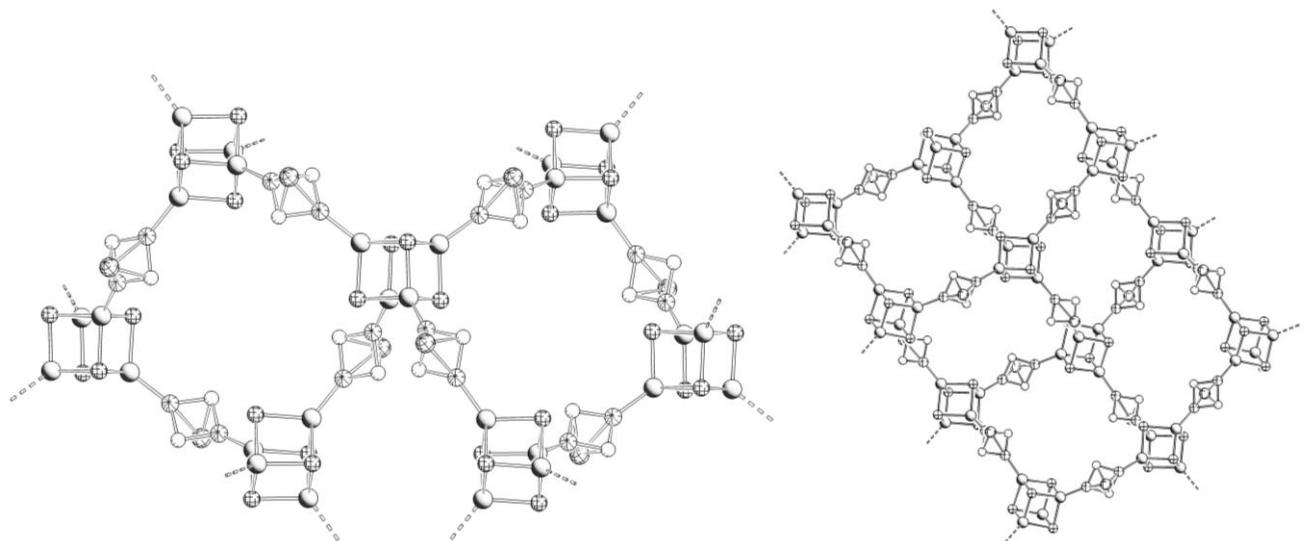
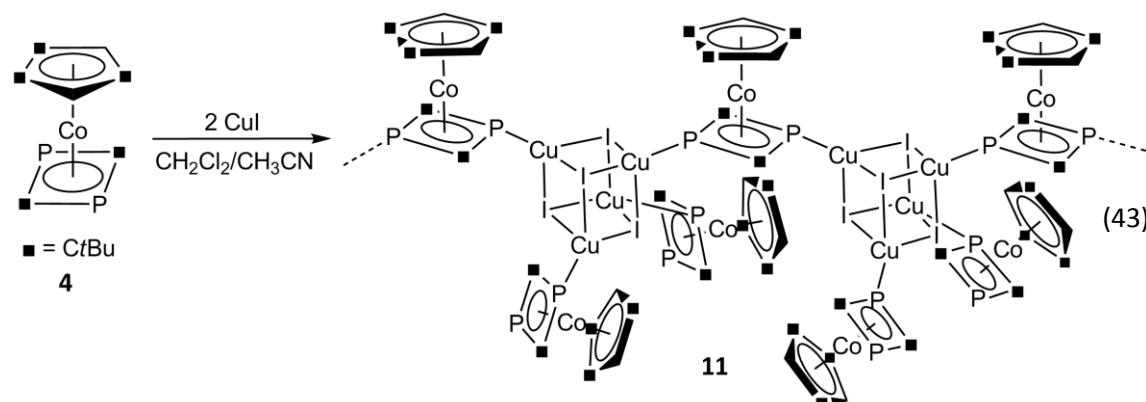


Abbildung 17: Ausschnitte aus der polymeren Struktur von **8** (Cp'' -Ringe, tBu -Gruppen und H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

In jedem $(\text{CuX})_4$ -Würfel sind die Cu-Ionen tetraedrisch von je einem P-Atom und drei Halogenidionen koordiniert. Eine cyclische Einheit wird jeweils von vier $(\text{CuX})_4$ -Würfeln und vier 1,3-Diphosphhetringen gebildet. Sie besteht aus 48 Atomen, die wiederum mit einer weiteren cyclischen Einheit verbunden sind. Die so gebildeten Ringe sind über die $(\text{CuX})_4$ -Würfel zu einem zweidimensionalen polymeren Netzwerk verknüpft, welche aus Schichten dieser Ringe bestehen (Abbildung 17).

3.2.3 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1-}(\text{PCtBu}_2)_2)\}(\text{Cp}''\text{Co})(\mu,\eta^{4:1-}(\text{PCtBu}_2)_2)_2\{\text{Cu}(\mu_3\text{-I})\}_4]_n$ (11)

Im Falle der Verwendung von Kupferiodid werden abhängig von der Stöchiometrie und der Konzentration unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Die Überschichtung einer Lösung von **4** in CH_2Cl_2 mit Kupferiodid in CH_3CN in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 führt zu der polymeren Verbindung **11** (Gleichung 43).



Laut $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie läuft die Reaktion quantitativ ab, ohne Bildung weiterer Reaktionsprodukte. Verbindung **11** löst sich in einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und CH_3CN . In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ lassen sich charakteristische Signale für die Cp'' -Liganden und die *tBu*-Gruppen des 1,3-Diphosphethringes zuweisen. Beim Lösen in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ depolymerisiert die Verbindung, weshalb keine eindeutige Zuordnung der Signale im NMR-Spektrum erfolgen kann. Sie kann jedoch wieder erneut aus einer konzentrierten Lösung kristallisiert werden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur werden zwei Singulets bei 13.3 ppm und 31.2 ppm detektiert. Die Signale sind im Vergleich zu **4** etwas zu höherem Feld verschoben, was auf die Koordination von **4** an Cu auch in Lösung hindeutet. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum im Festkörper weist ein kompliziertes Muster aus einem Singulett auf, das durch mehrere Multipletts überlagert ist (Abbildung 99). Durch Annahme eines Singulets bei $\delta = 2.1$ ppm und drei Quartetts bei $\delta = -0.3$ ppm, 12.1 ppm und 6.4 ppm konnte das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum simuliert werden. Die $^1J_{\text{CuP}}$ -Kopplungskonstanten werden aus den modellierten Spektren zu 1600 Hz und 1800 Hz bestimmt. Das Singulett bei 2.1 ppm ist dem freien, nicht koordinierenden P-Atom zuzuordnen. Die an Kupfer gebundenen P-Atome hingegen sind nicht äquivalent und somit durch die Kopplung mit dem Kupferkern ($I = \frac{3}{2}$) für die überlagerten Quartetts verantwortlich. Im ESI-Massenspektrum einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung von **11** wird ein Peak bei $m/z = 2111$ für $[\text{Cp}''_3\text{Co}_3(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_3\text{Cu}_4\text{I}_3]^+$ gefunden. Des Weiteren können Peaks bei $m/z = 1921.2$ für

$[\text{Cp}'''_3\text{Co}_3(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_3\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$, bei $m/z = 1429.4$ für $[\text{Cp}'''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$ und bei $m/z = 1239.4$ für $[\text{Cp}'''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$ identifiziert werden. Weitere Ionen, die durch sukzessive Abspaltung entstehen, sind im experimentellen Teil aufgeführt.

Verbindung **11** kristallisiert in zwei polymorphen Modifikationen: entweder in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems in Form oranger Nadeln oder in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form oranger Plättchen. Die Struktureigenschaften der beiden Modifikationen sind fast identisch. Im Folgenden wird die Modifikation des monoklinen Kristallsystems diskutiert. Die Molekülstruktur mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln ist in Abbildung 18 abgebildet.

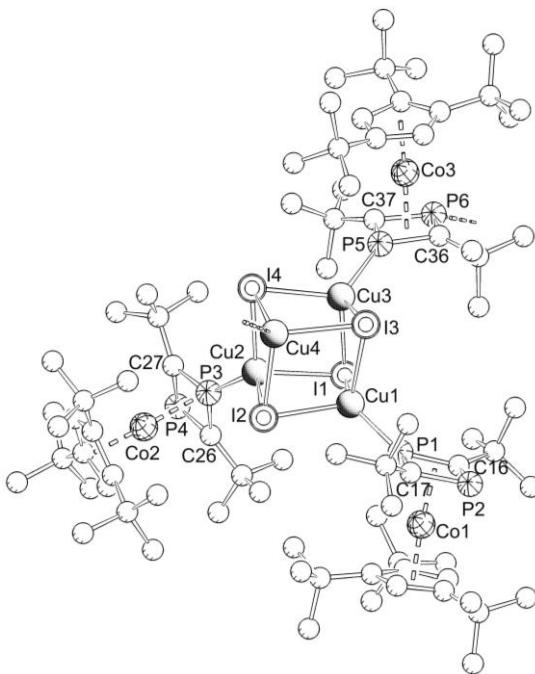


Abbildung 18: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **11** (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1–C16 1.779(8), P3–C26 1.777(11), P1–C17 1.783(8), P3–C27 1.786(10), P2–C16 1.790(8), P4–C26 1.798(11), P2–C17 1.804(8), P4–C27 1.784(11), P1–Cu1 2.215(2), P3–Cu2 2.224(3), P5–C36 1.793(8), P6–C37 1.801(8), P5–C37 1.775(8), P5–Cu3 2.236(2), P6–C36 1.769(8), $[\text{Cp}''']_{\text{Centr}}\text{–Co1}$ 1.7100, $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{–Co1}$ 1.7803; C16–P1–C17 83.4(4), C16–P2–C17 82.4(4), C36–P5–C37 83.3(4), C36–P6–C37 83.2(4), C26–P3–C27 82.2(5), C26–P4–C27 81.7(5), P3–C27–P4 98.1(6), P3–C26–P4 97.9(6), P1–C17–P2 96.8(4), P2–C16–P1 97.4(4), P5–C36–P6 96.4(4), P5–C37–P6 96.4(4)

Verbindung **11** bildet im Gegensatz zu **8–10** ein eindimensionales Polymer aus. Die asymmetrische Einheit besteht aus drei $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{–P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ -Einheiten, die an einen $(\text{CuI})_4$ -Würfel koordinieren. Im Polymer verknüpft eine $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{–P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ -Einheit die $(\text{CuI})_4$ -Würfel

miteinander, wohingegen zwei $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ -Einheiten terminal an einen $(\text{CuI})_4$ -Würfel gebunden sind. Die P–C-Bindungslängen variieren mit Werten von 1.769(8) Å bis 1.804(8) Å etwas mehr als in **8** (1.7815(19) Å - 1.7891(17) Å), **9** (1.782(2) Å - 1.791(2) Å) oder **10** (1.774(6) Å - 1.793(6) Å), befinden sich jedoch im Bereich des Edukts **4** (1.7857(23) Å - 1.7888(23) Å). Die Cu–I-Abstände betragen durchschnittlich 2.685 Å. Sowohl die C–P–C-Bindungswinkel ($81.7(5)^\circ$ – $83.4(4)^\circ$) als auch die P–C–P-Bindungswinkel ($96.4(4)^\circ$ – $98.1(6)^\circ$) unterscheiden sich um 1.7° voneinander. Die Cu–P-Abstände sind im Durchschnitt 2.225(3) Å lang. Der Abstand von der Mitte des C_2P_2 -Ringes zum Cobaltatom ist mit 1.7803 Å fast genauso lang wie in **8** (1.7814 Å), **9** (1.7850 Å) oder in **10** (1.7847 Å).

Ein Ausschnitt aus der polymeren Struktur ist in Abbildung 19 wiedergegeben.

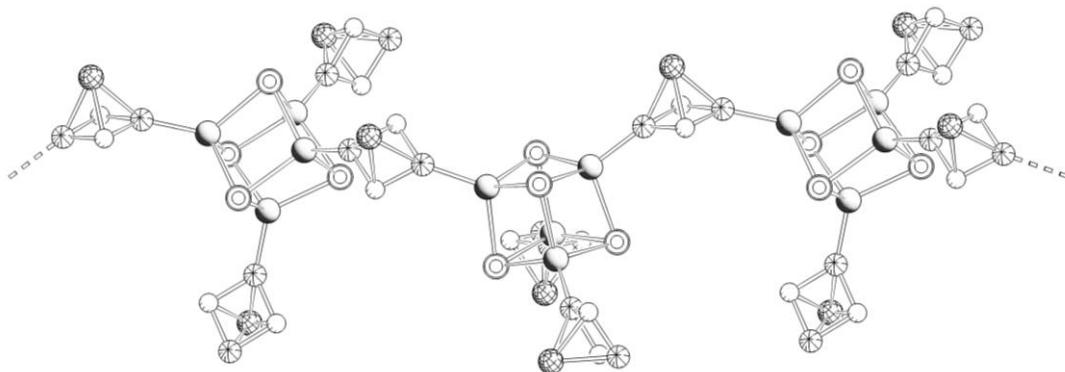
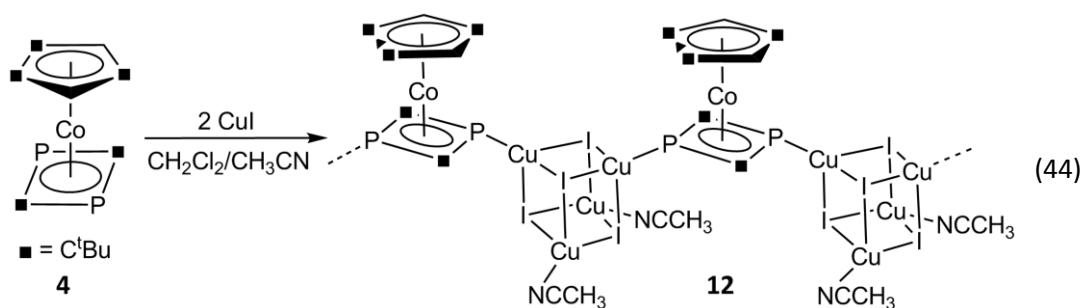


Abbildung 19: Ausschnitt aus der polymeren Struktur von **11** (Cp'' -Ringe, tBu -Gruppen und H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen).

Wie bei **8**, sind die Cu-Ionen tetraedrisch von je einem P-Atom und drei Iodidionen koordiniert. Die verbrückend koordinierenden 1,3-Diphospheteinheiten bilden über Cu–P-Bindungen einen eindimensionalen Strang, wobei zwei weitere 1,3-Diphospheteinheiten an die anderen beiden Cu-Atome gebunden sind, sodass jeweils ein P-Atom unkoordiniert ist.

3.2.4 Synthese und Charakterisierung von $\{[(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)]\{\text{Cu}(\mu_3-\text{I})\}_4(\text{MeCN})_2\}_n$ (**12**)

Wird eine Lösung von **4** in CH_2Cl_2 mit Kupferiodid in CH_3CN in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 überschichtet, so erhält man Kristalle von **12** (Gleichung 44). Der Unterschied zu der vorherigen Reaktion liegt in der Konzentration, die in diesem Fall durch Verringerung der Lösungsmittelmenge höher ist.



Die Aufnahme eines $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums der Reaktionslösung führt zu der Erkenntnis, dass sich in geringem Maße noch ein weiteres Reaktionsprodukt gebildet hat, welches aber nicht identifiziert werden konnte. Verbindung **12** löst sich in einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und CH_3CN . In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ lassen sich charakteristische Signale für die Cp'' -Liganden und die *t*Bu-Gruppen des 1,3-Diphosphethringes zuordnen. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur werden zwei Singulette bei 10.6 ppm und 28.8 ppm detektiert. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum weist ein breites Signal auf, das auf Feinaufspaltung hindeutet. Aufgrund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses kann das Signal jedoch nicht modelliert werden (Abbildung 100 im Anhang).

Das sehr breite Signal ist ein Hinweis darauf, dass alle in der Verbindung befindlichen P-Atome an Kupfer gebunden sind und durch die Kopplung zum Kupferkern ($I = \frac{3}{2}$) für die überlagerten Quartetts verantwortlich sind. Auch nach wiederholter Umkristallisation liegt **12** mit einem Nebenprodukt verunreinigt vor. Vergleicht man die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren von **7** im Anhang (Abbildung 95), **11** (Abbildung 99) und **12** (Abbildung 100), stellt man fest, dass sie sich deutlich unterscheiden, was die unterschiedliche magnetische Umgebung der P-Atome in dieser Verbindung zum Ausdruck bringt. Im ESI-Massenspektrum einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung von **12** wird ein Peak bei $m/z = 1618.8$ für das Ion $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_4\text{I}_3]^+$ gefunden. Auch können einige weitere Peaks bei $m/z = 1429.3$ und $m/z = 1239.4$ für $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$ und $[\text{Cp}''''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$ zugeordnet werden. Die weitere sukzessive Abspaltung von Fragmenten und die Zuordnung der Ionen kann dem entsprechenden experimentellen Teil entnommen werden.

Verbindung **12** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form orangefarbener Nadeln (Abbildung 20).

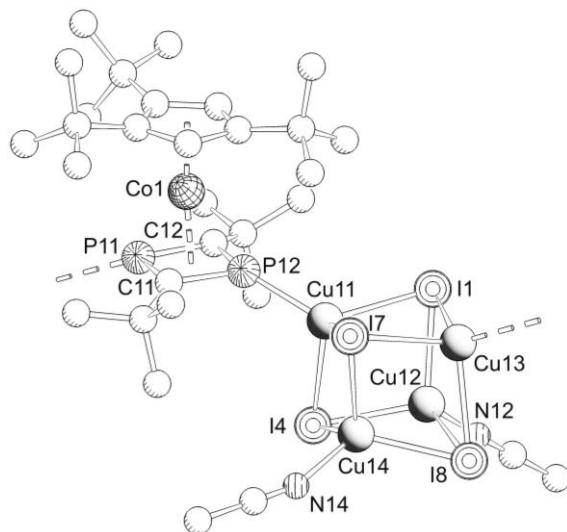


Abbildung 20: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von **12** (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P11–C11 1.785(7), P11–C12 1.796(6), P12–C11 1.780(7), P12–C12 1.788(7), P12–Cu11 2.2548(18), Cu11–I7 2.6975(10), Cu11–I1 2.6725(10), Cu11–I4 2.7275(10), Cu12–I1 2.6337(11), Cu12–I4 2.6612(12), Cu12–I8 2.6882(12), Cu12–N12 1.987(7), Cu13–I1 2.6770(10), Cu13–I7 2.6900(10), Cu13–I8 2.7274(10), Cu14–I4 2.6608(11), Cu14–I7 2.6620(11), Cu14–I8 2.6516(12), Cu14–N14 2.011(6), $[\text{Cp}''']_{\text{Centr}}\text{--Co1}$ 1.7123, $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{--Co1}$ 1.7827; C11–P11–C12 83.5(3), C11–P12–C12 83.8(3), P11–C11–P12 96.6(3), P11–C12–P12 96.0(3), C11–P12–Cu11 130.9(2), C12–P12–Cu11 135.7(2), I1–Cu11–I4 101.19(3), I1–Cu12–I4 104.01(4), Cu11–I1–Cu12 72.37(3), Cu11–I4–Cu12 71.09(3), I4–Cu12–I8 111.89(4), I4–Cu14–I8 113.08(4), Cu12–I4–Cu14 61.80(3), Cu12–I8–Cu14 61.57(3), Cu13–I7–Cu14 71.98(3), Cu13–I8–Cu14 71.54(3), Cu11–I1–Cu13 79.84(3), Cu11–I7–Cu13 79.16(3), I4–Cu12–N12 113.64(19), I8–Cu12–N12 101.27(19), I1–Cu12–N12 111.95(17), I7–Cu14–N14 102.81(18), I4–Cu14–N14 101.37(18), I8–Cu14–N14 121.31(19).

Das zentrale Strukturmotiv von **12** besteht aus $(\text{CuI})_4$ -Würfeln, die über $[\text{Cp}'''\text{Co}(\text{n}^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ -Einheiten miteinander zu einem eindimensionalen polymeren Strang verknüpft sind. Zwei weitere Cu-Ecken des Würfels sind von jeweils einem CH_3CN -Lösungsmittelmolekül abgesättigt. Die Struktur ist der von **11** sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich lediglich darin, dass bei **11** zwei Cu-Ecken des Würfels jeweils von einer $[\text{Cp}'''\text{Co}(\text{n}^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ -Einheiten koordiniert sind anstelle von CH_3CN wie in **12**.

Die P–C-Bindungslängen sind mit Werten von 1.780(7) Å bis 1.796(6) Å um etwa 0.01 Å länger als die P–C-Bindungslängen in **11** (1.769(8) Å - 1.804(8) Å), jedoch fast gleich lang wie im Edukt **4** (1.7857(23) Å - 1.7888(23) Å). Die Cu–I-Abstände betragen durchschnittlich 2.679 Å und sind damit fast gleich lang wie in **11** (2.685 Å). Der Abstand des Ringes zum Co-Atom ist mit 1.7827 Å annähernd gleich groß wie in **11** (1.7803 Å). Die Atome Cu12, I4 und Cu14, ebenso wie Cu14, I8 und Cu12 spannen eine Ebene auf. Der Faltungswinkel zwischen diesen beiden Ebenen

beträgt $28.9(1)^\circ$. Der andere Faltungswinkel zwischen den beiden Ebenen (Cu11, I1, Cu13 und Cu13, I7, Cu11) ist $25.9(1)^\circ$ groß. Zwischen den Ebenen I4, Cu12, I8 und I8, Cu14, I4 ist der größte Faltungswinkel $45.4(1)^\circ$. Auf der anderen Seite des Würfels spannen die Ebenen I1, Cu11, I7 und I7, Cu13, I1 einen Winkel von $30.2(1)^\circ$ auf. In Abbildung 21 ist ein Ausschnitt aus der polymeren eindimensionalen Struktur wiedergegeben.

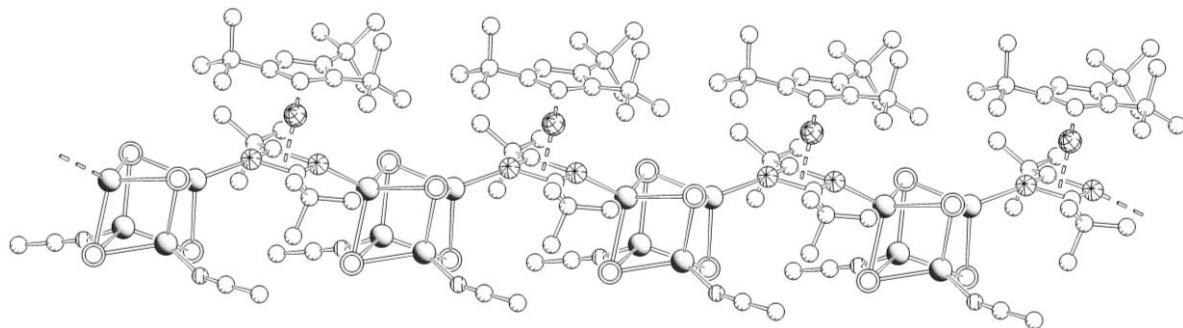


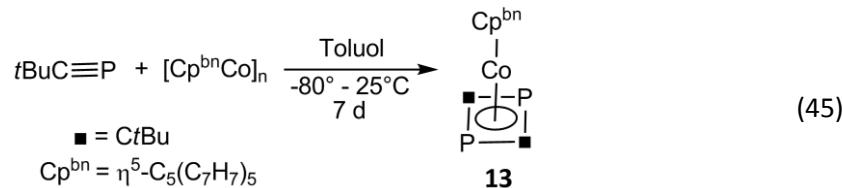
Abbildung 21: Ausschnitt aus dem 1-D polymeren Strang von **12** (H-Atome sind aus Gründen der Übersicht nicht abgebildet).

3.3 Das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (13) gegenüber CuX (X = Cl, Br, I)

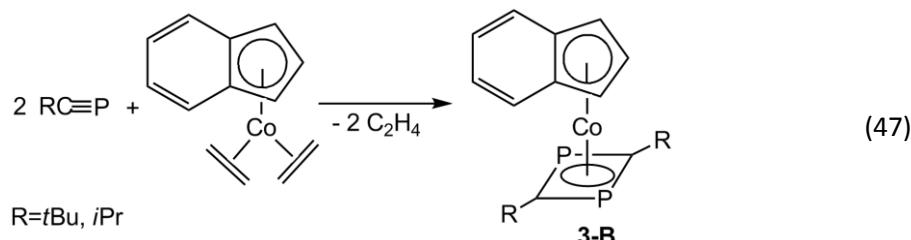
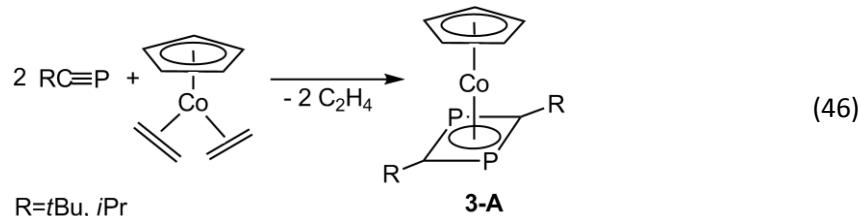
In den vorhergehenden Kapiteln wurde auf die Vielfalt der Koordinationsverbindungen von 1,3-Diphospheten eingegangen. Sowohl die 1,3-Diphosphet-Verbindungen ausgehend vom Methylphosphaalkin und *tert*-Butylphosphaalkin hatten den Cp^{II} -Liganden gemeinsam. So lag es nahe, weitere Untersuchungen durchzuführen, jedoch mit anderen Cp^{R} -Liganden. Damit sollte die Frage geklärt werden, ob der Cp^{R} -Ligand das Reaktionsverhalten des 1,3-Diphosphacyclopentadien-Komplexes beeinflusst und somit Auswirkungen auf die Strukturbildung hat. Zu diesem Zweck wurde der Pentabenzylcyclopentadienyl-Ligand (Cp^{bn}) ausgewählt. Es handelt sich dabei zwar um einen sterisch anspruchsvolleren Liganden als Cp^{II} , jedoch ähnelt sein Reaktionsverhalten dem des Cp^* -Liganden, da die Reste am Cp -Ring „nach oben geklappt sind“.

3.3.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (13)

Zur Darstellung von **13** wird eine Lösung von $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ in Toluol mit einer Lösung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}]_n$ in Toluol bei -80°C umgesetzt und sieben Tage lang bei Raumtemperatur gerührt (Gleichung 45).



Verbindung **13** löst sich sehr gut in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in C_6D_6 bei Raumtemperatur werden charakteristische Signale für den Cp^{bn} -Liganden und die tBu -Gruppen beobachtet. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum unter gleichen Bedingungen wird ein Singulett bei $\delta = 35.3$ ppm detektiert. Die beiden P-Atome sind in Lösung demnach magnetisch äquivalent. Diese Beobachtung stimmt gut mit den Literaturdaten überein. Zum Beispiel wird für Verbindung **3-A** bzw. **3-B** (Gleichung 46, 47) im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 38.1$ ppm (**3-A**: $\text{R} = \text{tBu}$, $\delta = 47.4$ ppm für $\text{R} = \text{iPr}$; **3-B**: $\delta = 38.0$ ppm für $\text{R} = \text{tBu}$, $\delta = 44.2$ ppm für $\text{R} = \text{iPr}$) beobachtet.^[98]



Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **13** im Festkörper werden allerdings zwei Signale bei 28.7 ppm und 39.5 ppm erhalten (Abbildung 22). Das ist in guter Übereinstimmung mit dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **4**, wo zwei Singulets bei 18.2 ppm und 35.7 ppm detektiert werden (Abbildung 92 im Anhang). Die Erklärung für das Auftreten zweier Signale liegt in der Kristallstruktur der Verbindung (Abbildung 23). Hier ist ein Benzyl-Substituent des Cp^{bn} -Ringes abgewinkelt, wodurch die P-Atome nicht mehr äquivalent sind.

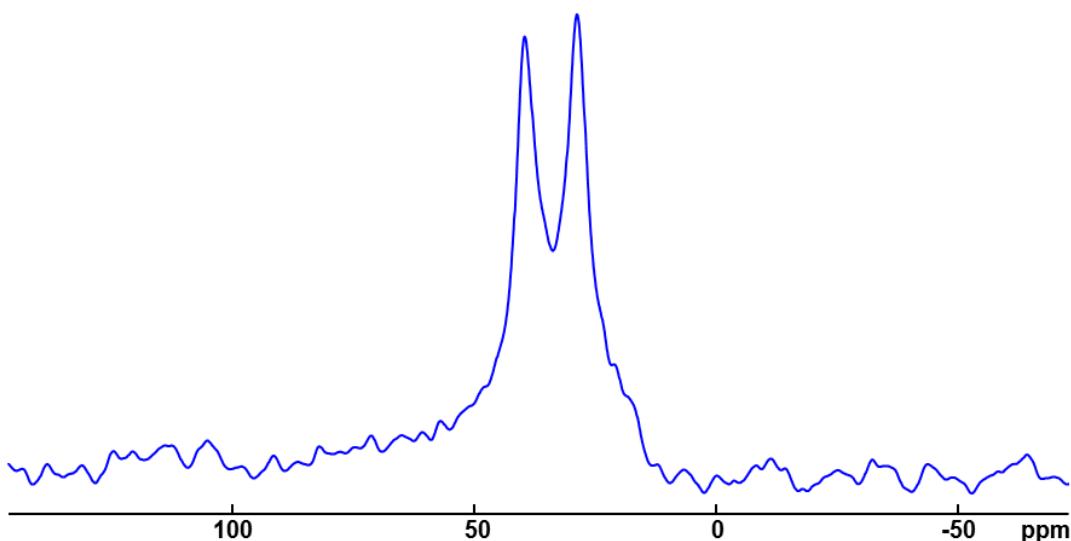


Abbildung 22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **13** im Festkörper.

Im EI-Massenspektrum einer *n*-Hexan-Lösung von **13** wird der Molekülionenpeak mit dem erwarteten Isotopenmuster bei $m/z = 774.3$ beobachtet. Weitere Fragmente können bei $m/z = 574.3$ für $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}]^+$, bei $m/z = 483.3$ für $[\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Co}]^+$ und bei $m/z = 392.3$ für $[\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Co}]^+$ zugeordnet werden. Die Molekülstruktur im Festkörper mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln ist in Abbildung 23 gezeigt.

Verbindung **13** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form gelber Prismen. Das zentrale Strukturmotiv ist ein 1,3-Diphosphhetring, der von einem Cp^{bn} -Liganden koordiniert wird. Die P–C-Bindungslängen variieren von $1.7886(16)$ Å bis $1.7939(15)$ Å. Die C–P–C- und die P–C–P-Bindungswinkel sind jeweils beinahe gleich groß ($80.90(7)^\circ$, $80.91(7)^\circ$ und $98.99(1)^\circ$, $99.01(7)^\circ$). Sowohl Bindungslängen, als auch -winkel sind ähnlich groß wie in **4** (P–C: 1.787 Å, C–P–C: 98.75° , P–C–P: 81.1°) oder wie in anderen in der Literatur beschriebenen 1,3-Diphospheten wie beispielsweise **3-A** (P–C: 1.797 Å) und **3-B** (P–C: $1.778(2)$ – $1.802(2)$ Å, C–P–C: $80.4(1)^\circ$, $80.5(1)^\circ$).^[98]

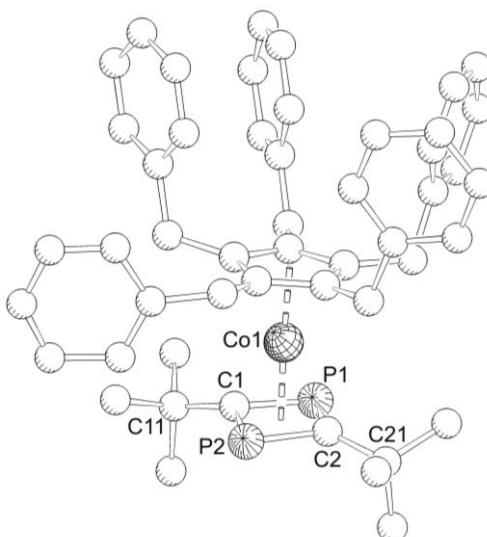
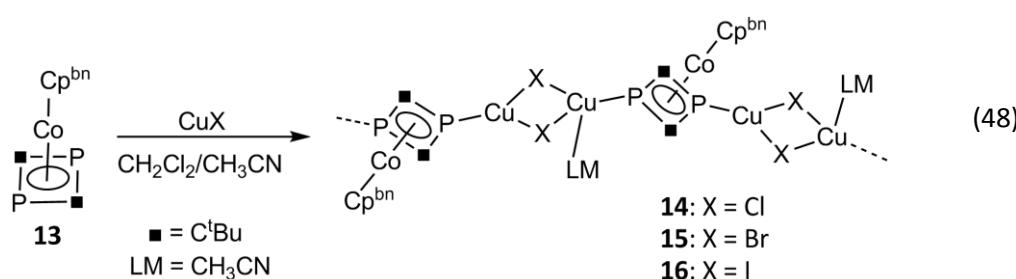


Abbildung 23: Molekülstruktur von **13** im Festkörper (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–C1 1.7886(16), P1–C2 1.7935(15), P2–C1 1.7939(15), P2–C2 1.7894(16), C1–C11 1.511(2), C2–C21 1.512(2), $[\text{Cp}^{\text{bn}}]_{\text{Centr}}\text{--Co1}$ 1.6844(3), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{Centr}}\text{--Co1}$ 1.7659(3); C11–C1–P1 129.97(11), C11–C1–P2 127.59(11), C21–C2–P1 129.81(12), C21–C2–P2 127.93(11), P1–C1–P2 99.01(7), P1–C2–P2 98.99(7), C1–P1–C2 80.93(7), C1–P2–C2 80.90(7).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass **13** in guter Übereinstimmung mit den Eigenschaften der in der Literatur beschriebenen 1,3-Diphosphatkomplexen steht. Im Unterschied zu **4** sind die beiden Phosphoratome magnetisch äquivalent und dementsprechend ist im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur in Lösung nur ein Signal zu beobachten.

3.3.2 Synthese und Charakterisierung von $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{--}(\text{PCtBu})_2)\}\{\text{Cu}(\mu\text{--X})\}_2(\text{MeCN})\}_n$ (X = Cl (**14**), Br (**15**), I (**16**))

Durch Überschichten einer Lösung von **13** in CH_2Cl_2 mit einer Lösung von CuX ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) in CH_3CN in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2, erhält man innerhalb von drei Wochen gelborange Kristalle von $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{--}(\text{PCtBu})_2)\}\{\text{Cu}(\mu\text{--X})\}_2(\text{MeCN})\}_n$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (**14**), Br (**15**), I (**16**)) (Gleichung 48).



Wie bereits erwähnt, löst sich **14-16** in einer Mischung aus CH_2Cl_2 und CH_3CN . In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$ bei Raumtemperatur können für den Cp^{bn} -Liganden und die *t*Bu-Gruppen charakteristische Signale beobachtet werden. Bei gleichen Bedingungen wird im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Singulett bei 17 ppm für **14**, bei 18.6 ppm für **15** bzw. bei 13.3 ppm für **16** erhalten. Aus der Reaktionslösung wird ebenfalls ein $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 aufgenommen, um weitere eventuell gebildete Reaktionsprodukte zu identifizieren und die Vollständigkeit der Reaktion zu gewährleisten. Dabei erhält man für die Reaktion zu **14** nur ein Singulett bei 20.3 ppm. Der Unterschied zu 17 ppm liegt daran, dass ein anderes Lösungsmittel ($\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$) verwendet wurde. Damit kann man sagen, dass die Reaktion laut NMR-Spektroskopie quantitativ verläuft, ohne Bildung anderer P-haltiger Reaktionsprodukte. Eine bessere Aussage über die Art der polymeren Verbindung kann anhand der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektroskopie im Festkörper getroffen werden. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **14** im Festkörper zeigt ein sehr breites Signal mit einer Halbwertsbreite von 5280 Hz (Abbildung 101 im Anhang). Da das Signal-zu-Rausch-Verhältnis klein ist, konnte keine Feinaufspaltung aufgelöst werden. Für **15** erhält man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum ein kompliziertes Spektrum aus überlagerten Signalen (Abbildung 102 im Anhang). Die Halbwertsbreite beträgt hier 6486 Hz. Im Falle von **16** zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum ein Signal mit einer Halbwertsbreite von 2745 Hz (Abbildung 103 im Anhang). Das Signal konnte durch ein überlagertes Singulett bei -4.00 ppm und ein Quartett bei -2.86 ppm mit einer $^1J_{\text{CuP}}$ -Kopplungskonstante von 1400 Hz simuliert werden.

Im ESI-Massenspektrum einer $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung von **14** wird ein Peak bei $m/z = 3755.9$ für $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_4\text{Cu}_7\text{Cl}_6]^+$ detektiert. Es können weitere Ionen mit sukzessiver Abspaltung von sowohl CuCl und als auch von **13** zugeordnet werden bis hin zu der ionischen Verbindung $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))\text{Cu}]^+$ bei $m/z = 837.2$. Für **15** erhält man den Peak bei $m/z = 3103.7$ für $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_6\text{Br}_5]^+$. Weitere Ionen sind beispielsweise bei $m/z = 2961.3$ für $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_5\text{Br}_4]^+$ oder bei $m/z = 2817.4$ für $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_4\text{Br}_3]^+$ beobachtbar. Für **16** erhält man im ESI-Massenspektrum Peaks bei $m/z = 3337.6$ für $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_6\text{I}_5]^+$, bei $m/z = 3148.0$ für $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_5\text{I}_4]^+$ und bei $m/z = 2958.0$ für $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_4\text{I}_3]^+$. Weitere Zuordnung der sukzessiven Abspaltung von Fragmenten für **14-16** kann dem experimentellen Teil entnommen werden.

Verbindung **14** kristallisiert in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ des orthorhombischen Kristallsystems in Form gelber verlängerter Prismen. Verbindung **15** und **16** kristallisieren in der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ des monoklinen Kristallsystems in Form gelber Stäbchen bzw. Prismen. Ein Ausschnitt aus

der Molekülstruktur ist in Abbildung 24 abgebildet. Einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der Abbildung angegeben.

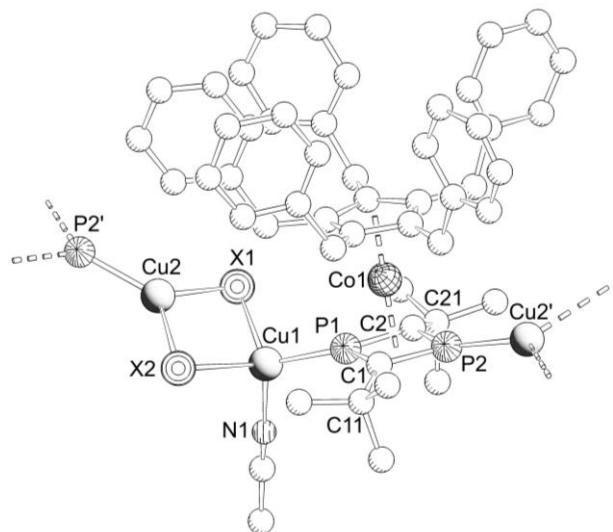


Abbildung 24: Ausschnitt aus der Polymerstruktur von **14–16** im Festkörper (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Für 14: P1–C1 1.784(3), P1–C2 1.786(3), P2–C1 1.781(3), P2–C2 1.788(3), C1–C11 1.498(4), C2–C21 1.520(4), P1–Cu1 2.1661(8), P2–Cu2' 2.1998(8), Cu1–Cl1 2.2935(8), Cu2–Cl1 2.3928(8), Cu1–Cl2 2.2711(8), Cu2–Cl2 2.4003(8), Cu1–N1 2.032(3), $[\text{Cp}^{\text{bn}}]_{\text{centr}}\text{--Co1}$ 1.6835(5), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{centr}}\text{--Co1}$ 1.7757(5); C2–P1–C1 83.47(13), C1–P2–C2 83.51(13), P1–C1–P2 96.58(14), P1–C2–P2 96.25(15), Cl1–Cu1–P1 124.22(3), Cl2–Cu1–P1 134.98(3), Cu2–Cl1–Cu1 82.93(3), Cu2–Cl2–Cu1 83.24(3); Für 15: P1–C1 1.780(7), P1–C2 1.778(7), P2–C1 1.799(8), P2–C2 1.775(7), C1–C11 1.516(11), C2–C21 1.502(10), P1–Cu1 2.215(2), P2–Cu2' 2.192(2), Cu1–Br1 2.6697(13), Cu2–Br1 2.5248(12), Cu1–Br2 2.6441(13), Cu2–Br2 2.5328(13), Cu1–N1 2.000(7), $[\text{Cp}^{\text{bn}}]_{\text{centr}}\text{--Co1}$ 1.6731(1), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{centr}}\text{--Co1}$ 1.7740(1); C2–P1–C1 83.8(3), C1–P2–C2 83.4(3), P1–C1–P2 95.9(4), P1–C2–P2 96.8(4), Br1–Cu1–P1 113.91(7), Br2–Cu1–P1 116.55(7), Cu2–Br1–Cu1 72.50(4), Cu2–Br2–Cu1 72.81(4); Für 16: P1–C1 1.788(3), P1–C2 1.787(3), P2–C1 1.782(3), P2–C2 1.784(3), C1–C11 1.511(5), C2–C21 1.523(5), P1–Cu1 2.2186(8), P2–Cu2' 2.1984(8), Cu1–I1 2.6894(5), Cu2–I1 2.5325(5), Cu1–I2 2.6578(5), Cu2–I2 2.5391(5), Cu1–N1 1.999(3), $[\text{Cp}^{\text{bn}}]_{\text{centr}}\text{--Co1}$ 1.6768(5), $[\text{C}_2\text{P}_2]_{\text{centr}}\text{--Co1}$ 1.7714(5); C2–P1–C1 83.51(14), C1–P2–C2 83.77(14), P1–C1–P2 96.33(15), P1–C2–P2 96.31(16), I1–Cu1–P1 113.92(3), I2–Cu1–P1 116.66(3), Cu2–I1–Cu1 73.093(15), Cu2–I2–Cu1 73.533(16).

Das zentrale Strukturmotiv von **14**, **15** und **16** ist ein $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\text{tBu}_2\text{C}_2\text{P}_2)]$ -Ringsystem, das über die P-Atome an eine cyclische Cu_2X_2 -Einheit bindet. Somit wird ein eindimensionaler Strang aus 1,3-Diphosphaphringen, die über Cu_2X_2 -Einheiten verknüpft sind, ausgebildet (Abbildung 25). Die Koordinationsgeometrie an den Cu-Atomen ist verschieden. Einmal ist das Cu-Atom tetraedrisch von zwei Halogenidionen, einem P-Atom und einem CH_3CN -Molekül koordiniert. Das andere Cu-Atom ist trigonal planar von zwei Halogenidionen und einem P-Atom umgeben.

Die gleiche Situation an den Cu-Atomen wurde bei **2** und **3** ebenfalls gefunden, wobei die Cu₂X₂-Vierringe gefaltet sind.

In **14-16** sind die Cu₂X₂-Vierringe mit einem Faltungswinkel von 0.7° bzw. 0.5° fast planar. Die P–C-Bindungslängen für **14** (1.781(3) Å – 1.788(3) Å), **15** (1.775(7) Å – 1.799(8) Å) und **16** (1.782(3) Å – 1.788(3) Å) sind nur minimal verkürzt im Vergleich zum Edukt **13** (1.7886(16) Å – 1.7939(15) Å). Sowohl die C–P–C- als auch die P–C–P-Bindungswinkel unterscheiden sich um etwa zwei bis drei Grad von denen des Edukts (C–P–C: 80.93(7)°, 80.90(7)°, P–C–P: 98.99(7)°, 99.01(7)°).

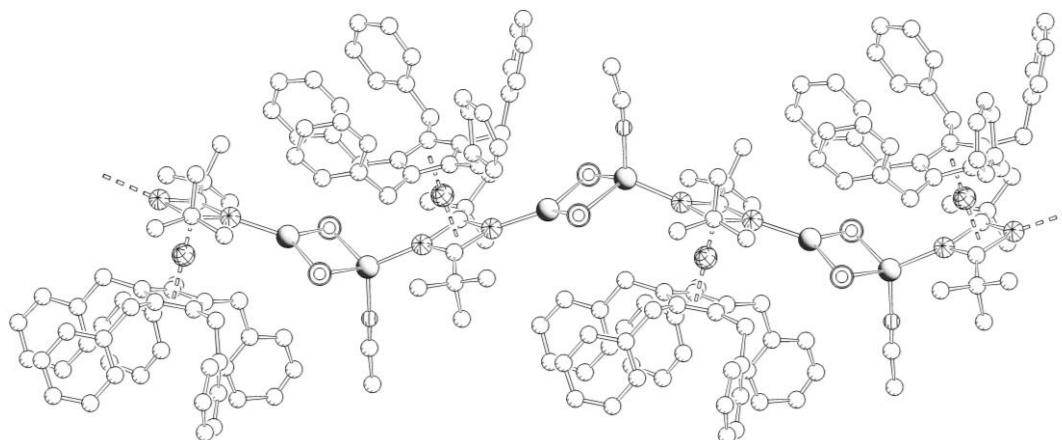


Abbildung 25: Ausschnitt aus der Polymerstruktur von **14**, **15** und **16** im Festkörper (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt).

Durch die Reaktion mit Lewissäuren konnte gezeigt werden, dass sich die Diphosphetkomplexe als Liganden eignen. Dabei können unterschiedliche oligomere oder polymere Verbindungen gebildet werden (Abbildung 26).

Die Art der Reaktionsprodukte hängt dabei von der Stöchiometrie und der Konzentration ab, was sich jedoch gut steuern lässt. Alle gezeigten polymeren Verbindungen weisen in Lösung ein dynamisches Verhalten auf. Die Daten der NMR-spektroskopischen und der massenspektrometrischen Messungen lassen auf Depolymerisation in Lösung schließen, wobei die polymeren Reaktionsprodukte wieder aus den Lösungen auskristallisiert werden können.

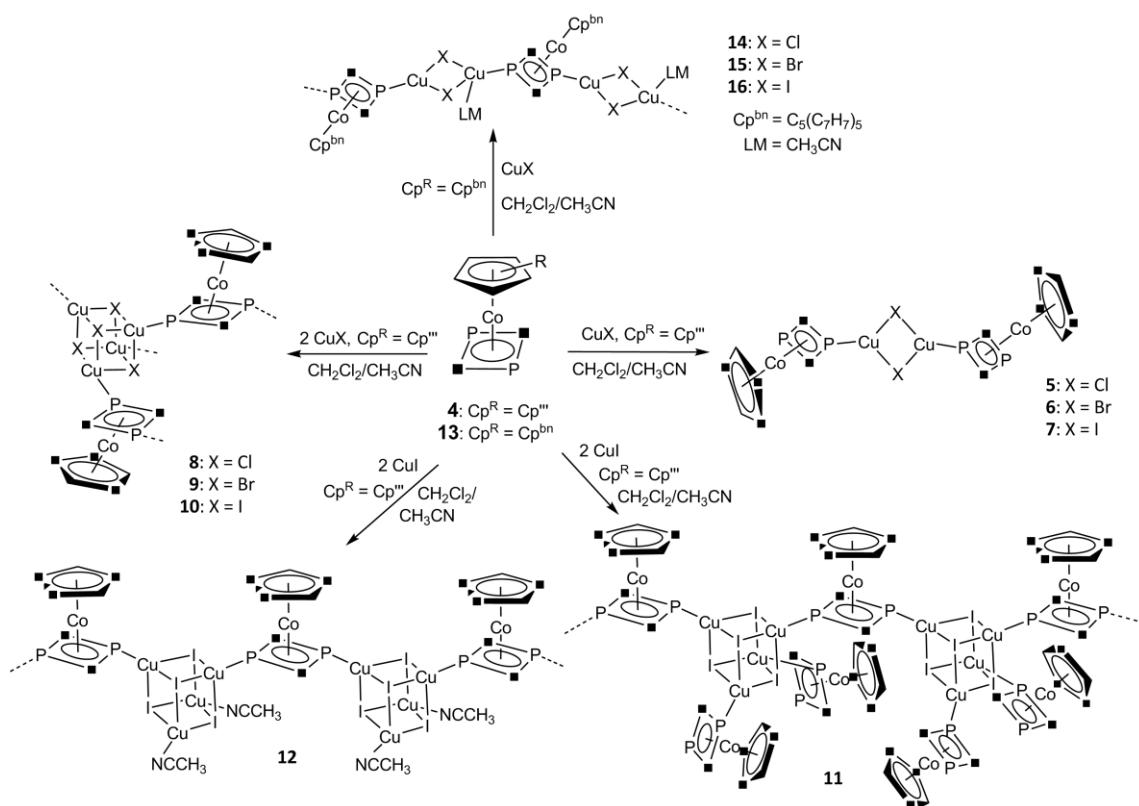


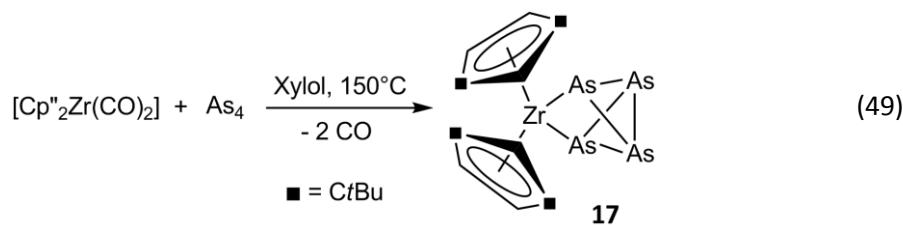
Abbildung 26: Übersicht der Reaktionen von $[\text{Cp}^R \text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ mit CuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

3.4 Synthese und Reaktivität von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17)

3.4.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17)

Bereits seit 1988 ist die Verbindung $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ durch Scherer *et al.* bekannt.^[99] Ihre besonderen Eigenschaften als Übertragungsreagenz von P_n -Einheiten wurden als Teil einer Dissertation am eigenen Arbeitskreis erforscht.^[52] Da gelbes Arsen äußerst reaktiv und aufgrund seiner Licht- und Temperaturempfindlichkeit sehr schwer handhabbar ist, wurde versucht, eine arsenanaloge Verbindung zu synthetisieren, um somit eine neue, einfach handhabbare Arsenquelle zu erhalten.

Verbindung **17** wird durch Kurzzeithermolyse von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$ mit einer heißen Lösung von gelbem Arsen in Xylol erhalten (Gleichung 49). Dabei kristallisiert **17** in einer Ausbeute von 84 %.



Verbindung **17** löst sich sehr gut in den meisten Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, Toluol, CH_2Cl_2 oder CH_3CN . In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in C_6D_6 werden charakteristische Signale für die Cp'' -Liganden detektiert. Im FD-Massenspektrum in Toluol wird der Molekülionenpeak mit einem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 744$ erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindung konnte auch mithilfe der Elementaranalyse bestätigt werden.

Verbindung **17** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems in Form oranger Blöcke. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 27 wiedergegeben. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der Abbildung aufgeführt.

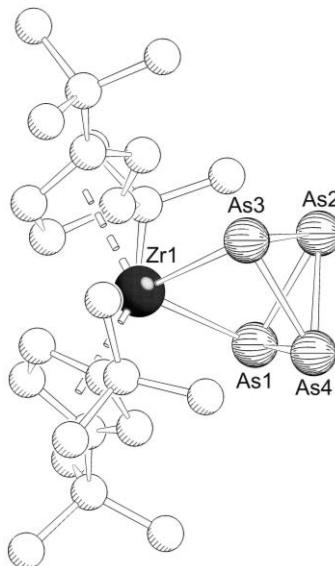


Abbildung 27: Molekülstruktur von **17** im Festkörper. (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: As1–As2 2.4650(4), As2–As3 2.4648(8), As1–As4 2.4573(4), As3–As4 2.4611(4), As2–As4 2.4154(4), Zr1–As1 2.6655(4), Zr1–As3 2.6621(4), As1–As3 3.6323(5); As1–As4–As2 60.77(1), As1–As2–As4 60.45(1), As3–As2–As4 60.56(1), As1–As2–As3 94.92(1), As1–As4–As3 95.21(1), As2–As1–As4 58.77(2), As2–As3–As4 58.75(1), As1–Zr1–As3 85.97(1).

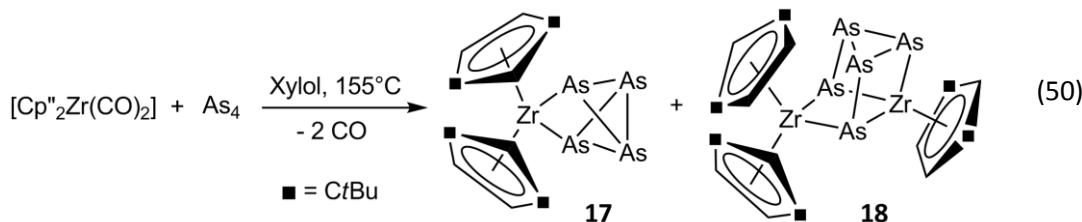
Das zentrale Strukturmotiv in **17** ist eine Tetraarsabicyclo[1.1.0]butan-Einheit, die an ein Zirkoniumatom koordiniert. Das Zirkoniumatom ist zusätzlich von zwei Cp'' -Liganden umgeben, die gewinkelt angeordnet sind, sodass die As_4 -Einheit dazu einen maximal möglichen Abstand einnimmt. Alle As–As-Bindungslängen sind mit Werten von 2.4574(4) \AA bis 2.4650(4) \AA

annähernd gleich lang bis auf den As₂–As₄-Abstand der Brückenkopfatome, der mit 2.4154(4) Å am kürzesten ist. Dasselbe trifft auch auf die Phosphoranaloge Verbindung [Cp^{II}₂Zr(η^{1:1}-P₄)] zu, in der die P–P-Abstände von 2.2332(11) Å bis 2.2392(10) Å reichen und die kürzere P–P-Bindung der Brückenkopfatome 2.1783(10) Å lang ist.^[52] Verbindungen mit einem ähnlichen P₄-Strukturmotiv gibt es in der Literatur einige, wie beispielsweise den Komplex [ClRhL₂(η²-P₄)] (L = PPh₃, P(*p*-CH₃C₆H₄)₃, P(*m*-CH₃C₆H₄)₃ und AsPh₃).^[32a,100]

Die Bindungslängen von **17** lassen sich gut mit denen in [Cp^{*}Co(CO)(η²-As₄)] vergleichen, welches aus der Reaktion von [Cp^{*}Co(μ-CO)]₂ und gelbem Arsen entsteht.^[46] Hier reichen die Bindungslängen von 2.433(2) Å bis 2.446(2) Å und haben einen kürzesten Bindungsabstand an der Position der Brückenkopfatome von 2.384(2) Å. Somit sind diese Werte denen von **17** ähnlich.

3.4.2 Synthese und Charakterisierung von [Cp^{II}₃Zr₂(η^{3:2}-As₅)] (18)

Bei der Darstellung von **17** wurde die Bildung einer weiteren arsenreichen Verbindung **18** beobachtet, wenn die Thermolyse verlängert wird. Durch langsame Zugabe einer Lösung von [Cp^{II}₂Zr(CO)₂] zu einer heißen Lösung von As₄ in Xylol innerhalb von 60 Min wird eine schwarzgelbe Reaktionslösung erhalten. Nach Aufarbeitung und Lagerung bei 7°C kristallisiert nach einem Tag zuerst das Hauptprodukt **17**, und nach einem weiteren Tag bei 7°C **18** als ein zweites Produkt in Form grünschwarzer Nadeln (Gleichung 50).



Verbindung **18** löst sich mäßig in *n*-Hexan und CH₃CN, jedoch gut in Benzol und Toluol. Im ¹H-NMR-Spektrum in C₆D₆ können die drei nicht äquivalenten Cp^{II}-Liganden unterschieden werden und weisen jeweils ein Singulett für die *t*Bu-Gruppen, ein Triplet für das Proton am C-Atom zwischen den *t*Bu-Gruppen und ein Dublett für die beiden benachbarten Protonen zwischen den beiden *t*Bu-Gruppen auf. Die ⁴J_{HH}-Kopplung beträgt immer 2.57 Hz. Die Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum in C₆D₆ können mithilfe von HSQC- und HMBC-Messungen zugeordnet werden. Im FD-Massenspektrum in Toluol wird für das Molekülion ein Peak mit dem korrekten

Isotopenmuster bei $m/z = 1088.6$ erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch die CHN-Analyse bestätigt.

Verbindung **18** kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ des orthorhombischen Kristallsystems. Die Molekülstruktur mit ausgewählten Bindungslängen und -winkel ist in Abbildung 28 gezeigt.

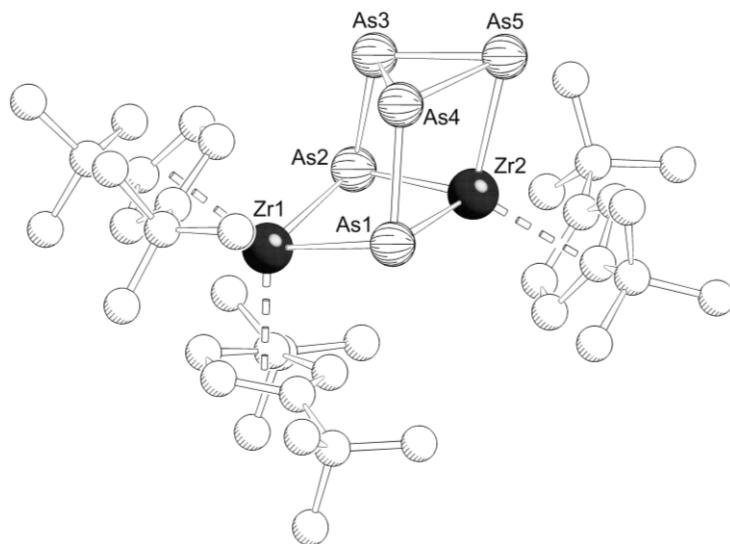


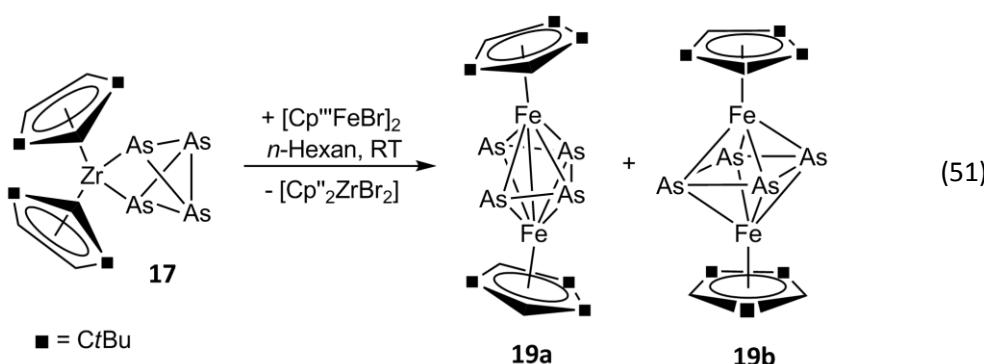
Abbildung 28: Molekülstruktur von **18** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: As1–As4 2.4640(5), As2–As3 2.4794(5), As3–As4 2.4798(6), As4–As5 2.4509(6), As3–As5 2.4589(6), Zr1–As1 2.7432(5), Zr1–As2 2.7605(5), Zr2–As1 2.5981(5), Zr2–As2 2.6029(5), Zr2–As5 2.6159(5); As1–Zr1–As2 86.35(1), As1–Zr2–As2 92.79(2), As2–Zr2–As5 101.30(2), As1–Zr2–As5 100.81(2), As2–Zr2–As5 101.30(2), Zr1–As2–As3 96.48(2), Zr1–As1–As4 97.16(2), Zr2–As1–As4 72.56(2), Zr2–As2–As3 72.25(2), As3–As5–As4 60.67(2), As3–As4–As5 59.84(2), As4–As3–As5 59.51(2).

Die Verbindung besteht aus einer As_5 -Einheit, die an ein $[\text{Cp}''_2\text{Zr}]$ - und ein $[\text{Cp}''\text{Zr}]$ -Fragment koordiniert ist. Die Atome Zr1, As1, As4, As5, As3 und As2 sind in einer sesselförmigen Konformation angeordnet, wobei das Zr2 an die Atome As1, As2 und As5 bindet. Die drei Arsenatome As3, As4 und As5 bilden ein fast gleichschenkliges Dreieck mit drei annähernd 60° -Winkeln (As3–As4–As5: $59.82(2)^\circ$, As3–As5–As4: $60.67(2)^\circ$, As4–As3–As5: $59.51(2)^\circ$). Die As–As-Bindungslängen befinden sich im Bereich von $2.4509(6)$ \AA bis $2.4798(6)$ \AA und sind dabei beinahe gleich lang. Die Atome Zr1, As2, As3, As4 und As1 bilden ein Pentagon mit drei fast gleich langen Seiten ($2.4640(5)$ \AA - $2.4798(6)$ \AA) und einer abgewinkelten Spitze, die das Zr1-Atom darstellt.

3.4.3 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (19a) und $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-cyclo-As}_4)]$ (19b)

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, sind bisher relativ wenige As_n -Ligandkomplexe bekannt. Vor allem ist ihre Darstellung hauptsächlich auf die Thermolyse mit gelbem Arsen beschränkt. Somit eröffnet Verbindung **17** eine neue milde Methode der Darstellung von As_n -Ligandkomplexen durch Übertragen der As_4^{2-} -Einheit.

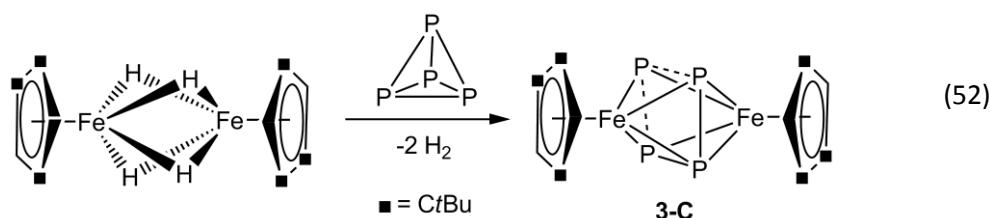
Eine Lösung von **17** in *n*-Hexan wird mit dem aus NaCp'' und $\text{FeBr}_2\text{-dme}$ in situ hergestellten $[\text{Cp}''\text{FeBr}]_2$ bei Raumtemperatur umgesetzt und eine Woche lang zur Reaktion gebracht. Man erhält Verbindung **19** als braunes kristallines Produkt (Gleichung 51), welches neben **19a** auch noch eine weitere Verbindung **19b** in Form pleochromer orange-brauner Prismen enthält. Allerdings konnten nur sehr wenige vereinzelte Kristalle von **19b** gefunden werden und aufgrund der identischen chemischen Zusammensetzung analytisch nicht verifiziert werden. Auch war im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine weitere Verbindung bis auf **19a** zu erkennen, weshalb die Vermutung nahe liegt, dass die entstandene Menge an **19b** unter der spektroskopischen Nachweisgrenze von ca 5 % liegt. Die Ausbeute von 66 % bezieht sich somit auf das gesamte kristallisierte Produktgemisch von **19a** und **19b**. Die geringe Ausbeute ist auf die säulenchromatographische Aufreinigung zurückzuführen.



Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung des stabilen Zirkonocendihalogenids. Dabei wird die Tetraarsabicyclobutaneinheit als As_4 -Kette übertragen, wobei zwei As–As-Bindungen gespalten werden (**19a**). Die Bildung von **19a** kann möglicherweise anhand der P-analogen Verbindung erklärt werden. $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektroskopische Studien haben ergeben, dass im Komplex $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ eine Bindungsfluktuation in dem P_4 -Gerüst stattfindet. Dementsprechend werden im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bei 298 K ein breites, bei 370 K ein relativ scharfes und bei 185 K zwei Signalsätze erhalten.^[101] Somit wird bei höheren Temperaturen eine Gleichgewichtseinstellung der vier Phosphoratome beobachtet.

Das As_4 -Gerüst in Verbindung **19b** kann als System, bestehend aus einem allylischen As_3 und einem zusätzlichen As_1 -Ligand beschrieben werden. Die alternative Beschreibungsweise von **19b** als Tripeldeckerkomplex mit einem *cyclo*- As_4 -Liganden ist jedoch besser, was theoretische Rechnungen bestätigen. Auf diese wird im Abschnitt weiter unten näher eingegangen. Die Röntgenstrukturanalyse von **19b** zeigt eindeutig, dass kein Anion in der Struktur von **19b** vorhanden ist. Dementsprechend ist **19b** eine neutrale Spezies.

Erst kürzlich wurde von *M. Walter et al.* über einen Tripeldeckerkomplex **3-C** mit einer planaren, stark verzerrten *cyclo*- P_4 -Einheit berichtet.^[102] Folglich könnte **19b** als Arsenalagon zu **3-C** betrachtet werden. Die Darstellung von **3-C** erfolgt durch die Reaktion von $[\text{Cp}''\text{FeH}_2]_2$ mit weißem Phosphor (Gleichung 52).



Den Untersuchungen zufolge stellt Verbindung **3-C** einen „Schnappchuss“ der Disproportionierungsreaktion in P_1 - und P_3 , ausgehend von der quadratisch-planaren *cyclo*- P_4 -Einheit, durch Bruch von zwei P-P-Bindungen, dar.^[102] Diese Betrachtungsweise könnte auch für **19b** angenommen werden.

Verbindung **19** löst sich sehr gut in den meisten Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, Toluol, CH_2Cl_2 oder THF. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in C_6D_6 werden charakteristische Signale für die Cp'' -Liganden detektiert. Im EI-Massenspektrum in *n*-Hexan wird der Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 877.9$ erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch die Elementaranalyse bestätigt. Um Aufschluss über die Redoxeigenschaften zu erlangen, wird ein Cyclovoltammogramm von **19** in CH_2Cl_2 gegen $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ aufgenommen (Abbildung 29).

Verbindung **19** zeigt bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -1.89$ V eine reversible Reduktion. Bei $E_{1/2} = -0.5$ V wird **19** reversibel oxidiert. Die zweite Oxidation findet bei $E_{1/2} = 0.37$ V statt. Dabei handelt es sich um eine quasireversible Oxidation. Die dritte Oxidation findet bei $E_{1/2} = 0.97$ V statt und ist nicht reversibel.

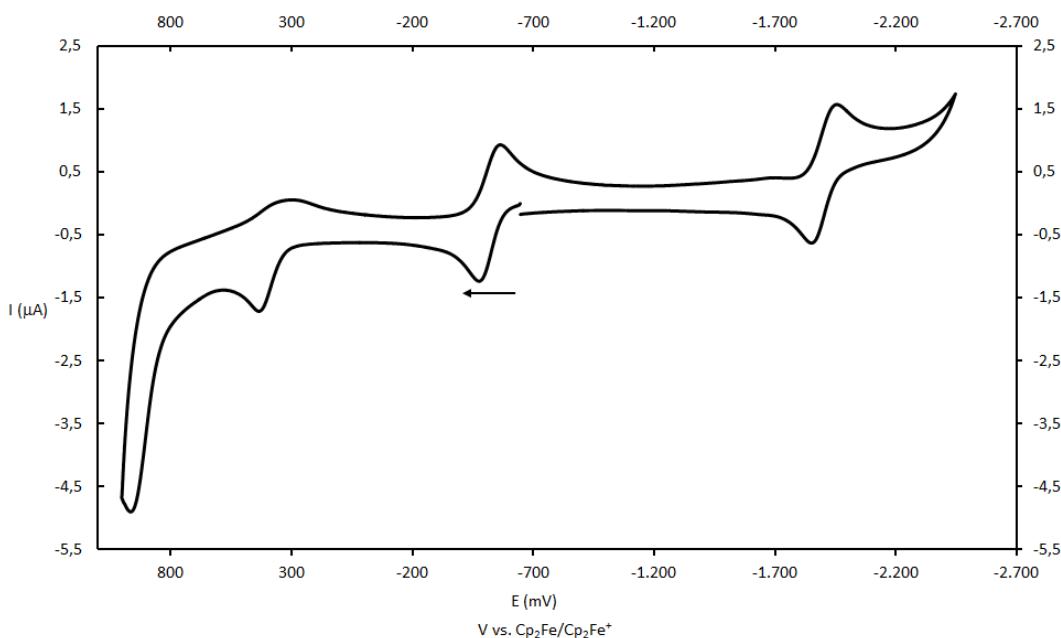


Abbildung 29: Cyclovoltammogramm von **19** in CH_2Cl_2 . Referenzierung gegen $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$, Leitelektrolyt: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$.

Verbindung **19a** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems in Form von schwarzbraunen Platten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 30 abgebildet. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind unter der Abbildung aufgeführt.

Das zentrale Strukturelement der Verbindung ist der Eisenzweikernkomplex mit einer Tetraarsabutadienkette zwischen den Eisenatomen. Die As–As-Bindungslängen As1–As2 und As3–As4 im Trapez sind deutlich kürzer ($2.3169(5)$ Å und $2.3336(5)$ Å) als der As2–As3-Abstand mit $2.6100(5)$ Å und liegen im Bereich von As=As-Doppelbindungen (2.29 Å).^[47] Auch stimmen sie tendenziell gut mit der Phosphoranalogen Verbindung überein ($2.088(1)$ Å und $2.368(2)$ Å). Die längste Trapezkante (As1…As4) ist deutlich länger als alle anderen Abstände und stellt mit $3.6736(4)$ Å keine As–As-Bindung mehr dar. Die Fe1–Fe2-Bindung ($2.6927(6)$ Å) wird zu der offenen As–As-Kante hin verschoben und die As1–As2–As3- und As2–As3–As4-Winkel sind aufgeweitet ($103.44(2)^\circ$ und $103.00 (2)^\circ$).

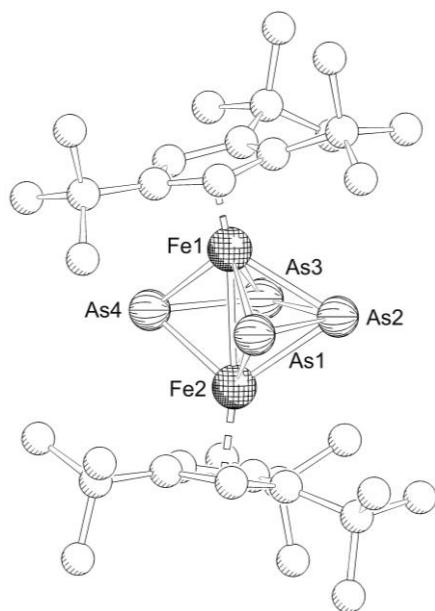


Abbildung 30: Molekülstruktur von **19a** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.3169(5), As2–As3 2.6100(5), As3–As4 2.3336(5), Fe1–Fe2 2.6927(6), As1…As4 3.6736(4); As1–As2–As3 103.44(2), As4–As3–As2 103.00(2), Fe2–As1–Fe1 68.93(2), Fe2–As2–Fe1 66.67(2), Fe1–As3–Fe2 66.61(2), Fe1–As4–Fe2 68.99(2).

Die Phosphoranaloge Verbindung ist in der Literatur bereits seit 1998 durch *Scherer et al.* bekannt.^[37] Die Darstellung erfolgte allerdings ausgehend von der Butterflyverbindung $\{[\text{Cp}''' \text{Fe}(\text{CO})_2]_2(\mu, \eta^{11}\text{-P}_4)\}$ durch Thermolyse in Decalin. Mit dieser Methode der Übertragung ist es nun möglich, diese neue Arsenverbindung **19** auf einem anderen, milderen Syntheseweg in relativ guten Ausbeuten (66 %) darzustellen.

Verbindung **19b** kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* des monoklinen Kristallsystems in Form orange-brauner Prismen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 31 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der Abbildung aufgelistet.

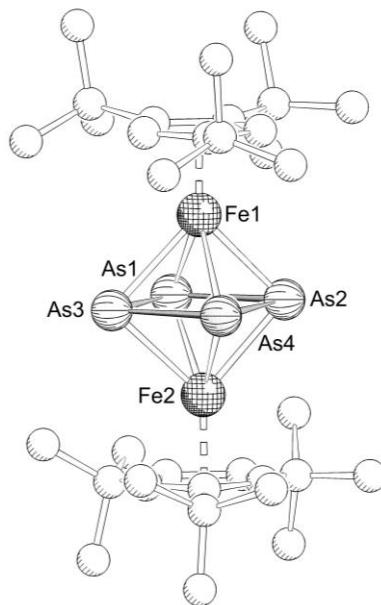


Abbildung 31: Molekülstruktur von **19b** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.4720(9), As2–As4 2.4560(9), As3–As4 2.4095(9), As1–As3 2.4135(9), Fe1…Fe2 3.5018(1); As1–As3–As4 90.79(3), As3–As4–As2 90.68(3), As2–As1–As3 90.20(3), As1–As2–As4 88.33(3), Fe1–As1–Fe2 91.45(3), Fe1–As2–Fe2 92.86(3), Fe1–As3–Fe2 88.56(3), Fe1–As4–Fe2 90.60(3).

Das zentrale Strukturmotiv von **19b** ist ein Tripeldeckerkomplex mit einer planaren *cyclo*-As₄-Einheit. Die Verbindung weist mit 2.4135(9) Å und 2.4095(9) Å für As1–As3 bzw. As3–As4 zwei kürzere und mit 2.4720(9) Å und 2.4560(9) Å für As1–As2- bzw. As2–As4 zwei längere As–As-Abstände auf. Damit ist die *cyclo*-As₄-Einheit leicht verzerrt. Die Bindungswinkel sind alle beinahe 90°, womit das As-Fe-Gerüst von **19b** einen nahezu regelmäßigen Oktaeder darstellt. Mit 3.5018(1) Å ist der Fe1…Fe2-Abstand deutlich länger als bei **19a** (2.6927(6) Å) und stellt damit keine Bindung mehr dar.

Um Aussagen über die Stabilität der Verbindungen treffen zu können, wurden am eigenen Arbeitskreis von *Dr. Gábor Balázs* theoretische Berechnungen durchgeführt. Dazu wurde die Geometrie der Verbindungen $[\{Cp''Fe\}_2(\mu,\eta^{4:4}-As_4)]$ (**19a**) und $[\{Cp''Fe\}_2(\mu,\eta^{4:4}-cyclo-As_4)]$ (**19b**) mittels DFT-Rechnungen optimiert.

Die geometrischen Parameter der optimierten Strukturen von **19a** und **19b** zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Sowohl der kurze Fe–Fe-Abstand in **19b** (2.685 Å; exp.: 2.6927(6) Å) als auch der lange Fe–Fe-Abstand in **19a** (3.498 Å; exp.: 3.5018(1) Å) ist gut wiedergegeben. In der optimierten, wie auch in der experimentellen Geometrie von **19b**, ist der As₄-Ligand verzerrt. Zwei benachbarte As–As-Bindungen sind etwas kürzer

(berechnet: 2.412 Å und 2.427 Å; exp: 2.4095(9) Å und 2.4135(9) Å), wobei die anderen zwei As–As-Bindungen etwas länger sind (2.560 Å und 2.552 Å, exp: 2.4720(9) Å und 2.4560(9) Å). Die unterschiedlichen As–As-Bindungslängen in dem *cyclo*-As₄ Mitteldeck sind auch in dem Wiberg-Bindungsindex (WBI) wiedergespiegelt. Für die kürzeren As–As-Bindungen wurden Werte von 0.80 und 0.77 berechnet, wobei der WBI für die längeren As–As-Bindungen 0.60 beträgt. Der WBI für die As–Fe-Bindungen variiert von 0.80 - 0.60. Die Verzerrung in der *cyclo*-As₄-Einheit erinnert an die bisallylische Verzerrung des *cyclo*-P₆-Liganden in Komplexen des Typs $[(Cp''''Ta)_2(\mu, n^{6:6}-P_6)]$.^[103] Neben der verzerrten *cyclo*-As₄ Beschreibung kann die As₄-Einheit in **19b** auch so betrachtet werden, als bestünde sie aus einem allylischen As₃- und einem As₁-Ligand. Diese Beschreibung steht jedoch im Widerspruch mit den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen. Über einen analogen Komplex mit einem P₃ und P₁-Liganden wurde neulich berichtet.^[102] Die quantenchemischen Rechnungen für **19a** und **19b** zeigen, dass der Fe–Fe-Abstand ausschlaggebend für die Geometrie des As₄-Mitteldecks ist. Ist der Fe–Fe-Abstand kurz, so wird **19a**, mit dem Butadien-artigen As₄-Mitteldeck stabilisiert, während ein langer Fe–Fe-Abstand zu der Stabilisierung des *cyclo*-As₄ Mitteldecks führt. Dieses Verhalten ist eindrucksvoll in Abbildung 32 wiedergegeben. Weiterhin zeigen die Rechnungen, dass **19b** eine metastabile Verbindung ist, die mit 10.69 kJ/mol weniger stabil als **19a** ist.

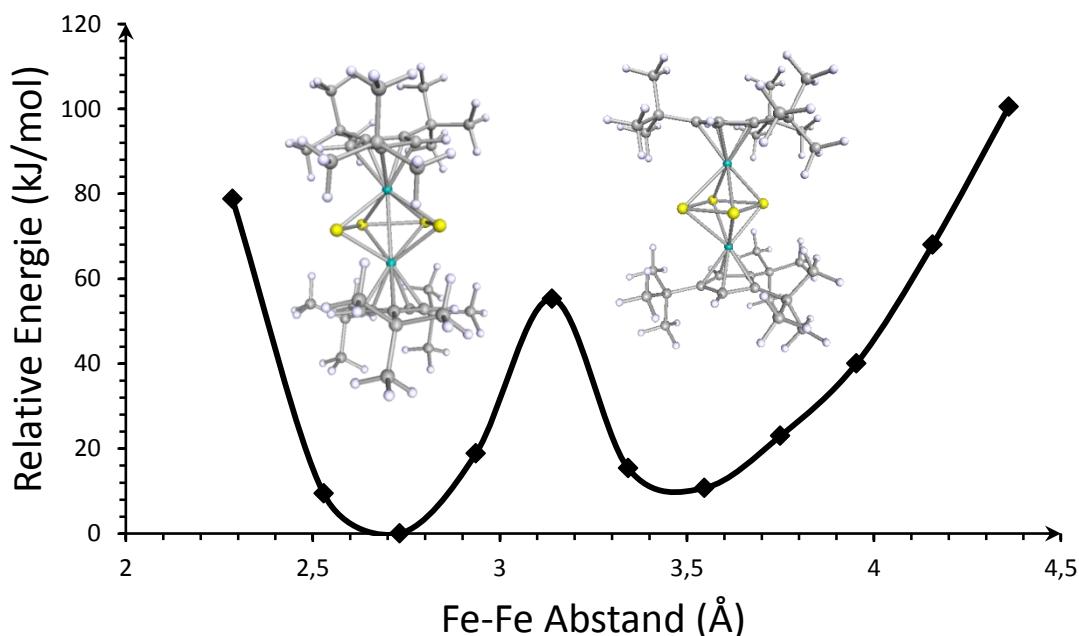


Abbildung 32: Relative Energie von **19** in Abhängigkeit vom Fe–Fe-Abstand, berechnet auf der BP86/def2-SVP (Fe und As) und def-SV(P) (C und H) Niveau.

Die Molekülorbitale von **19b** zeigen eindeutig das Vorhandensein einer *cyclo-As₄*-Einheit. Die Orbitale HOMO-6 und HOMO-7 (Abbildung 33) zeigen die As–As- σ -Bindungen in dem As₄-Mitteldeck. Das HOMO-2 ist das besetzte σ^* -Orbital der Fe–Fe-Bindung und zeigt, dass in **19b** keine Fe–Fe-Bindung vorliegt. Dies spiegelt sich auch in dem langen Fe–Fe-Abstand in **19b** wieder. Im Gegensatz dazu zeigt das HOMO-3 Orbital von **19a** (Abbildung 33) die Fe–Fe- σ -Bindung, während das LUMO das unbesetzte σ^* -Orbital ist. Dementsprechend liegt wohl in **19a** eine Fe–Fe-Bindung vor. Die Fe–Fe-Bindungsordnung beträgt 0.67. Der WBI für die formale As=As-Doppelbindungen in **19a** (0.90 und 0.87) ist deutlich größer als der WBI für die formale As–As-Einfachbindung (0.43). Die Ladungsverteilung in den beiden Komplexen zeigt keinen bemerkenswerten Unterschied.

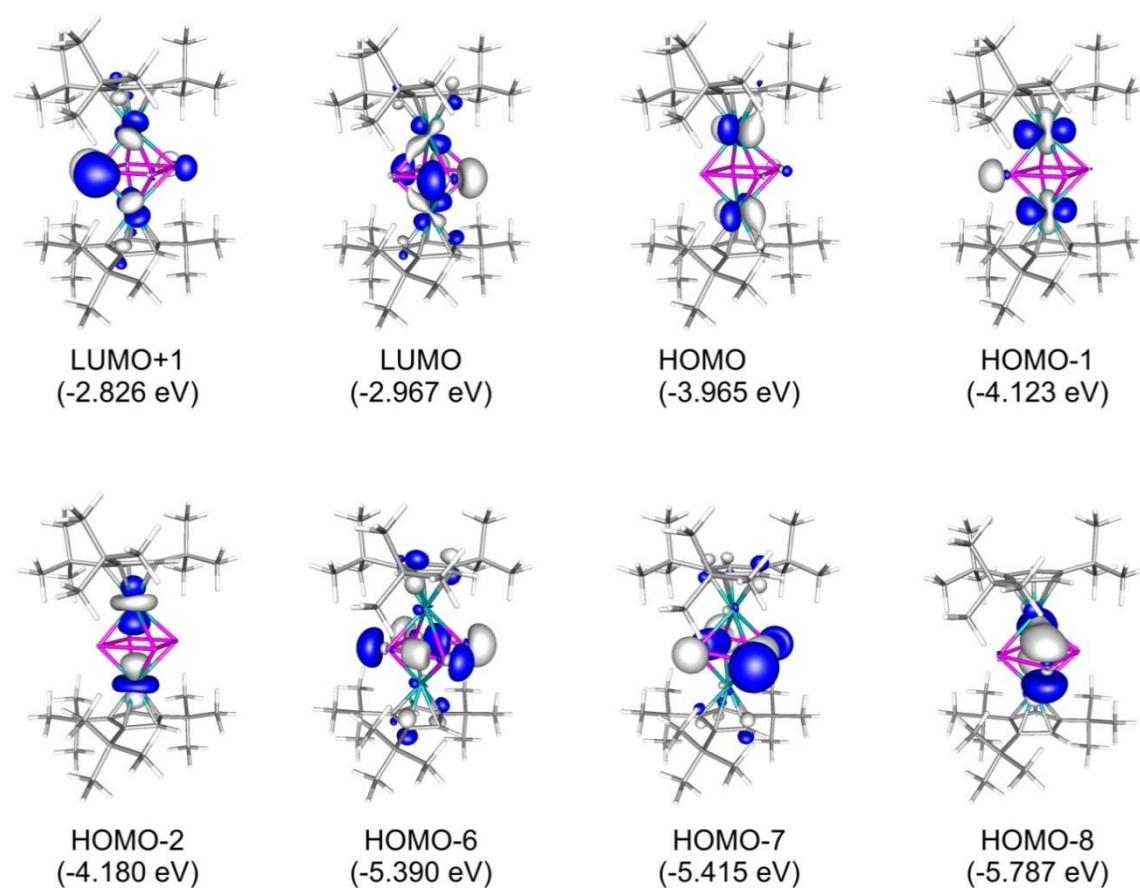


Abbildung 33: Isofläche ausgewählter Molekülorbitale von **19b**. Berechnet auf dem BP86/def2-SVP (Fe und As) und def-SV(P) (C und H) Niveau.

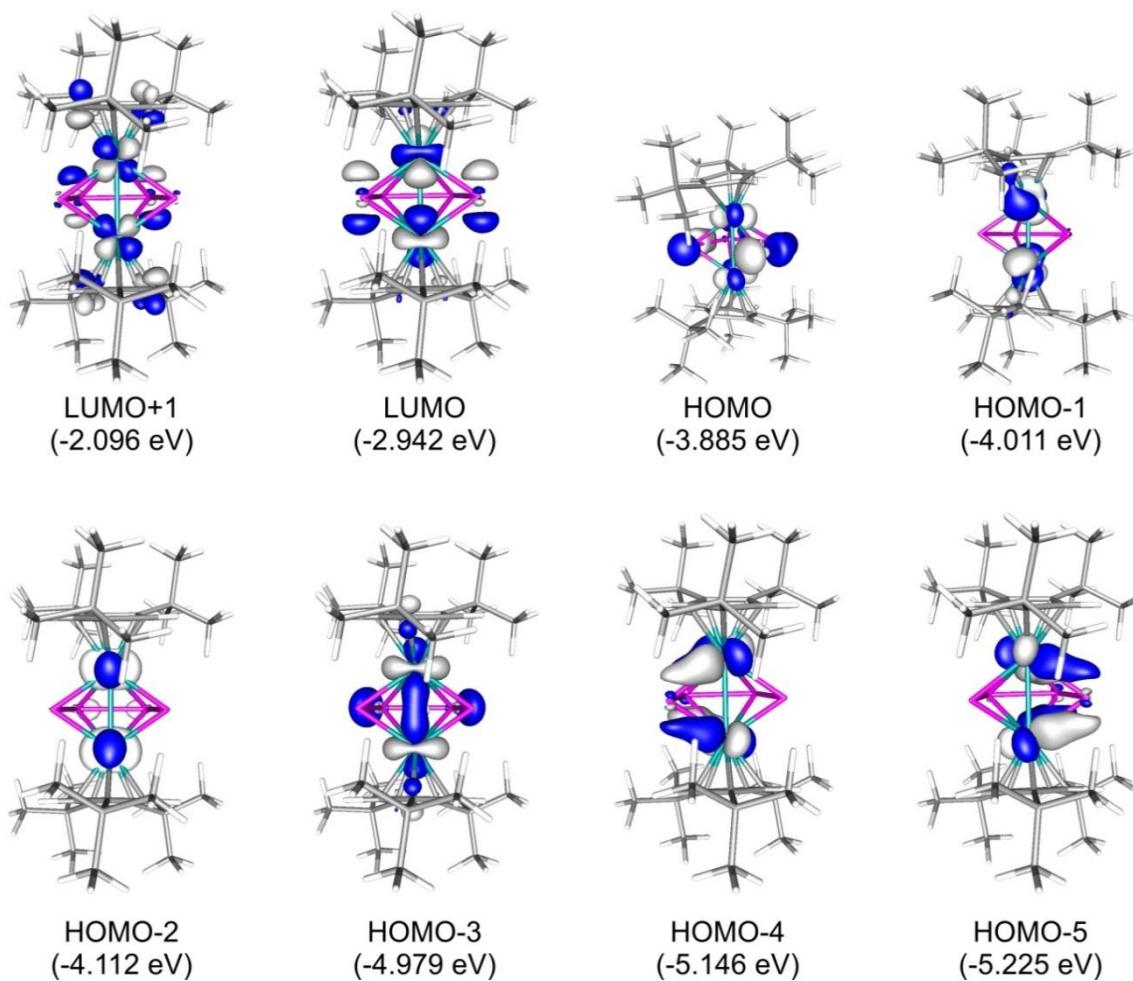


Abbildung 34: Isofläche ausgewählter Molekülorbitale von **19a**. Berechnet auf dem BP86/ def2-SVP (Fe und As) und def-SV(P) (C und H) Niveau.

3.4.4 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (20) und $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_4(\text{FeBr})_2(\text{P}_8)]$ (21)

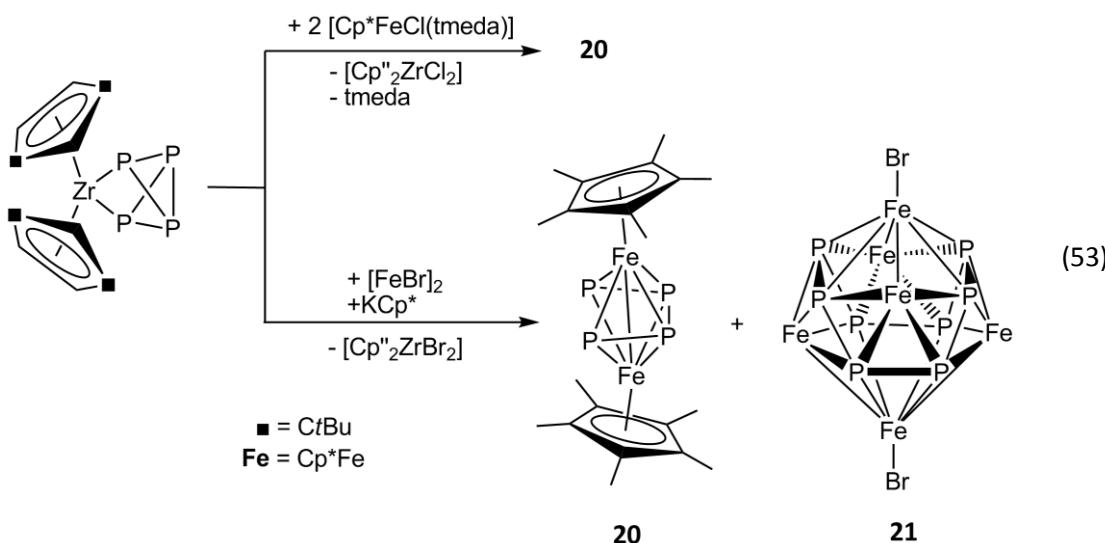
Wie im Abschnitt zuvor bereits erwähnt, sind Komplexe mit einer Tetraphosphabutadien-Kette und verschiedenen Cp^{R} -Liganden, wobei $\text{Cp}^{\text{R}} = \text{Cp}''$ oder Cp''' ist, schon seit 1996 durch Scherer *et al.* bekannt.^[37,101] Allerdings war es bis heute nicht möglich, diese Verbindung mit einem sterisch weniger anspruchsvollen Liganden wie Cp^* darzustellen.

Mithilfe der Verbindung $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ ist ein neuer Syntheseweg erschlossen worden, sodass nun ein neuer Zugang zu weniger stabilen Verbindungen eröffnet wird.

Die Darstellung von **20** kann auf zwei Reaktionswegen erfolgen (Gleichung 53). Die erste Möglichkeit ist ähnlich der Darstellung von **19**. Dabei wird *in situ* aus FeBr_2 und KCp^* in DME bei -30°C eine Lösung von $[\text{Cp}^*\text{FeBr}]_2$ erzeugt und mit *n*-Hexan extrahiert. Nach Zugabe einer

Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ in *n*-Hexan wird die Reaktionslösung eine Woche lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zwei Tage lang im Rückfluss erhitzt. Nach fünf Tagen erhält man als Hauptprodukt Verbindung **20** und einige Kristalle von **21**.

Die zweite Möglichkeit zur Darstellung von **20** besteht darin, $[\text{Cp}^*\text{FeCl}(\text{tmEDA})]$ zu isolieren und diese mit $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ umzusetzen. Die Lösung beider Verbindungen wird eine Woche lang bei Raumtemperatur gerührt. Da immer noch nicht abgereagiertes $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ vorhanden ist, wird anschließend erneut eine Lösung von $[\text{Cp}^*\text{FeCl}(\text{tmEDA})]$ in THF zugetropft und für zwei Tage gerührt. Nach wiederholten Zusätzen von $[\text{Cp}^*\text{FeCl}(\text{tmEDA})]$ in THF im Abstand von drei bis vier Tagen wird die Reaktionslösung durch Säulenchromatographie vom entstandenen $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ befreit. Kristalle von **20** erhält man in einer Ausbeute von 23 %.



Die Triebkraft der Reaktion (Gleichung 53) ist die Bildung des stabilen Zirconocendichlorids $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$, wobei die P_4^{2-} -Einheit als Kette übertragen wird. Verbindung **20** wurde bislang nicht beschrieben. Der Grund dafür ist, dass der Zugang über die Thermolyse von weißem Phosphor mit dem Eisendimer $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ zum Pentaphosphapherrocen $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Fe}(\eta^5\text{-P}_5)]$ ^[35,104] oder $[\{\text{Cp}^*(\text{OC})_2\text{Fe}\}_2(\mu, \eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ ^[105] und nicht zum $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ führt. Somit stellt die hier vorgestellte Syntheseroute die erste Darstellung von **20** dar. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **20** wird ein breites Singulett anstelle der erwarteten zwei Singulets erhalten. Für die Cp'' -substituierte Verbindung erhält man bei 370 K ein scharfes Signal, welches bei 298 K verbreitert ist und beim Abkühlen auf 185 K in zwei Signalsätze aufgespalten ist.^[101] Diese Gleichgewichtseinstellung der vier P-Atome bei höheren Temperaturen deutet auf eine Bindungsfluktuation im Gerüst hin. Um Aussagen über die Bindungsverhältnisse in **20** treffen zu können, wurden ^{31}P -NMR-Studien bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Es war jedoch nicht möglich die Fluktuation in der Tetraphosphabutadienkette „einzufrieren“. Selbst bei 183 K wird ein breites Signal

beobachtet. Das bedeutet, dass selbst bei niedrigen Temperaturen eine Dynamik im Molekül vorliegt.

Verbindung **20** löst sich sehr gut in gebräuchlichen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, Toluol, CH_2Cl_2 oder THF. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in C_6D_6 beobachtet man charakteristische Signale für die Cp^* -Liganden. Im EI-Massenspektrum in Toluol wird der Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 506.0$ detektiert. Die CHN-Analyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung. Um weitere Aussagen über das Reaktionsverhalten machen zu können, wird ein Cyclovoltammogramm von **20** in THF gegen $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ aufgenommen (Abbildung 35).

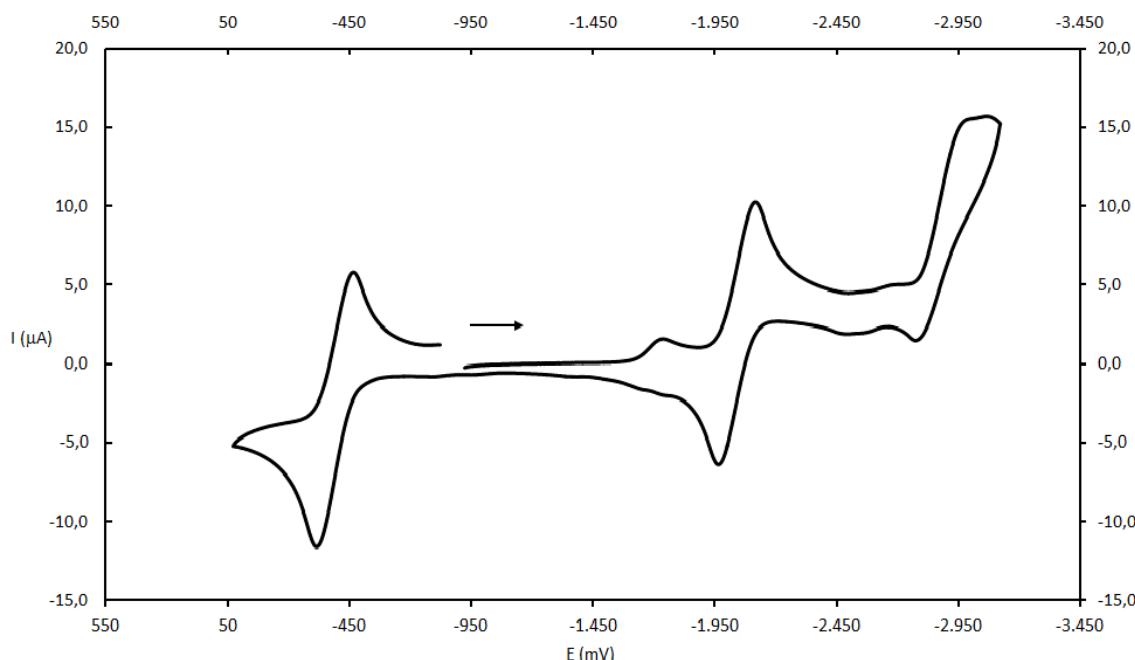


Abbildung 35: Cyclovoltammogramm von **20** in THF. Referenzierung gegen $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$, Leitelektrolyt: $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$.

Verbindung **20** zeigt bei einem Halbstufenpotential von $E_{1/2} = -2.04$ V eine reversible und bei $E_{1/2} = -2.88$ V eine irreversible Reduktion. Bei $E_{1/2} = -0.39$ V wird **20** reversibel oxidiert. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Co-Komplex $\{(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2$ der reversibel zum $[(\text{Cp}''\text{Co})\text{As}_4]^{2+}$ oxidiert werden kann.^[106]

Verbindung **20** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form von braunen Stäbchen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 36 abgebildet.

Der Kristall ist ein pseudo-meroedrischer Zwilling, der eine Zwillingsmatrix von {1 0 0, 0 0 1, 0 1 0} aufweist. Die Struktur wurde im monoklinen Kristallsystem gelöst und verfeinert. Der Datensatz ist mit 77 % Vollständigkeit der Hemisphäre nicht ausreichend, was dazu führt, dass

eine zufriedenstellende Strukturverfeinerung und die Lösung der Fehlordnung der P_4 -Fragmente nicht erreicht werden konnte.

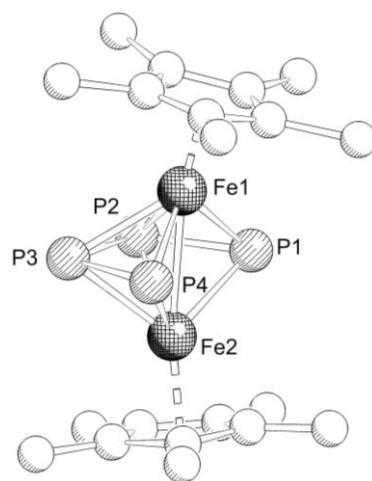


Abbildung 36: Molekülstruktur von **20** im Festkörper (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet). Aufgrund von Fehlordnung und Verzwilligung des Kristalls konnten die Bindungslängen und -winkel nur mit unzureichender Genauigkeit bestimmt werden.

Die Charakterisierung von **21** erfolgt mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse und Massenspektrometrie. In kristalliner Form ist die Verbindung unlöslich in *n*-Hexan und schlecht löslich in CH_3CN und THF. Im EI-Massenspektrum in einer Mischung aus THF und CH_3CN wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 1283.9$ mit dem korrekten Isotopenmuster detektiert. Aufgrund des Paramagnetismus' der Verbindung und der schlechten Löslichkeit, konnte keine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt werden.

Verbindung **21** kristallisiert in der Raumgruppe $I4_1/a$ des tetragonalen Kristallsystems in Form brauner Blöcke. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 37 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel befinden sich unter der Abbildung.

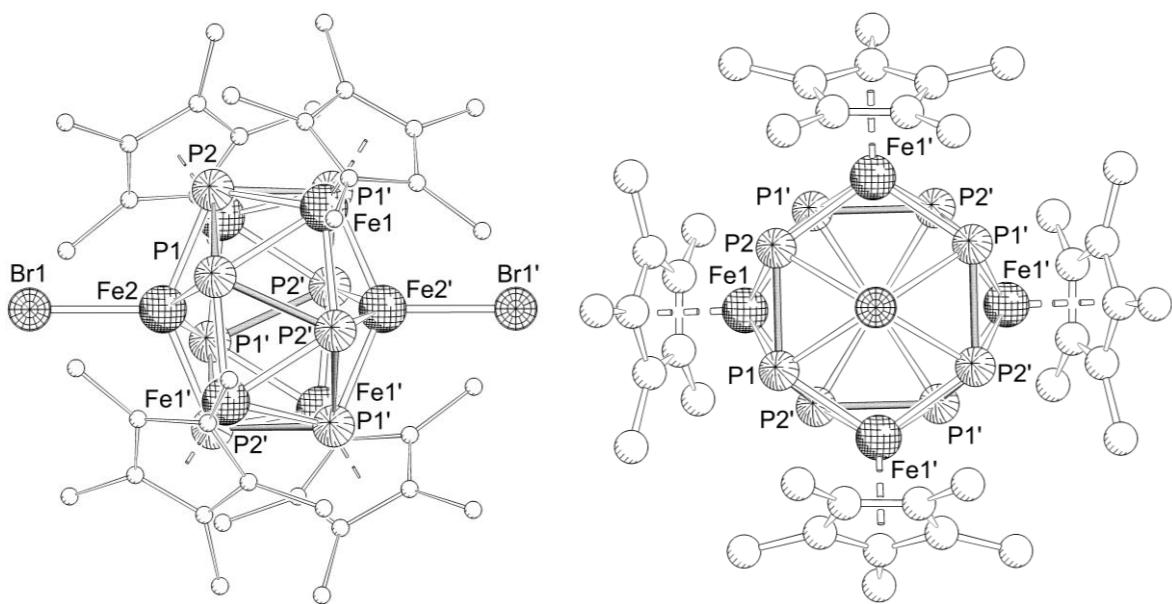


Abbildung 37: Molekülstruktur von **21** im Festkörper (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt). Links: Cluster mit verkleinerten Cp^* -Liganden, rechts: Blickrichtung entlang der $\text{Br}-\text{Fe}$ -Bindung. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: $\text{P1}-\text{P2}$ 2.309(1), $\text{P1}-\text{P2}'$ 2.377(1), $\text{Br1}-\text{Fe2}$ 2.4017(8), $\text{Fe1}-\text{P1}$ 2.368(1), $\text{Fe1}-\text{P2}$ 2.270(1), $\text{Fe2}-\text{P1}$ 2.362(1), $\text{Fe2}-\text{P2}$ 2.354(1); $\text{P1}'-\text{P2}-\text{P1}$ 107.21(5), $\text{P2}-\text{P1}-\text{P2}'$ 106.66(5), $\text{Fe1}'-\text{Fe2}-\text{Fe1}'$ 131.94(3).

Das zentrale Strukturelement von **21** ist ein Cluster, bestehend aus acht Phosphoratomen und sechs Eisenatomen, wobei an zwei gegenüberliegenden Eisenatomen jeweils ein Bromidligand koordiniert. Die übrigen vier Eisenatome sind von jeweils einem Cp^* -Liganden stabilisiert. Die acht Phosphoratome bilden eine wattenförmige Konformation (Abbildung 38).

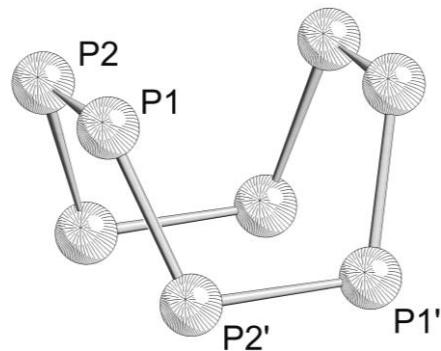


Abbildung 38: P_8 -Gerüst von **21** (Br-, Fe- C- und H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt).

Zur Beschreibung des Clusters kann das *Wade-Mingos-Konzept* herangezogen werden.^[107] Das $[\text{Cp}^*\text{Fe}]$ - und das $[\text{FeBr}]$ -Fragment liefert jeweils ein und jedes P-Atom drei Gerüstelektronen. Daraus resultieren 30 Gerüstelektronen im Clusterkern. Mit den 14 Gerüstatomen im Cluster ergibt sich für den Fall $2(n + 1)$ eine Struktur vom *closo*-Typ.

Die P–P-Bindungen sind mit 2.309(1) Å und 2.377(1) Å ähnlich lang wie die längere Trapezseite in $[(\text{Cp}^{\text{H}}\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (2.368(2) Å),^[37] jedoch deutlich länger als eine P–P-Einfachbindung im P_4 -Molekül (2.21(2) Å durch Elektronenbeugung bestimmt,^[108] 2.186(1) - 2.194(1) Å durch DFT-Rechnungen bestimmt^[109]). Die Winkel zwischen den P-Atomen sind mit 107.21(5)° und 106.66(5)° ähnlich groß wie in $[(\text{Cp}^{\text{H}}\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ mit 106.48(3)°.^[37]

Die Bildung des Clusters könnte möglicherweise beim Erhitzen der Reaktionslösung erfolgt sein, wobei **20** dimerisiert und so der erhaltene Käfig gebildet wird. Dabei wird die Verbindung vermutlich durch $[\text{FeBr}]$ stabilisiert. Die Herkunft des $[\text{FeBr}]$ -Fragments ist nicht klar. Allerdings ist es sehr wahrscheinlich, dass es aus dem eingesetzten $[\text{FeBr}_2]$ oder $[\text{Cp}^*\text{FeBr}]$ stammt.

Um den Grundzustand von $\{(\text{Cp}^*\text{Fe})_4(\text{FeBr})_2(\text{P}_8)\}$ (**21**) zu ermitteln, wurden quantenchemische Rechnungen von *Dr. Gábor Balázs* am eigenen Arbeitskreis durchgeführt. Wie die Rechnungen zeigen, ist der Grundzustand in **21** der Septett-Spinzustand. Der nächste Zustand ist der Triplet-Spinzustand und liegt um 134.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch höher. Der Quintett-Spinzustand liegt mit 153.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch höher. Der Singulett-Spinzustand liegt energetisch beträchtlich höher (Tabelle 3).

Tabelle 3: Relative Energie der unterschiedlichen Spinzustände von **21**. Berechnet auf die PBE0/TZVP (Fe, P) bzw. SV(P) (C, H) Niveaus.

Spinzustand	Rel. Energie (kJ/mol)
Singulett	540.56
Triplet	134.91
Quintett	153.7
Septett	0.00

Die Geometrie in den unterschiedlichen Spinzuständen zeigt keine größeren Abweichungen von der experimentalen Geometrie. Lediglich die lineare Br-Fe…Fe-Br Anordnung weicht zunehmend von der Linearität vom Septett zum Singulett-Spinzustand ab.

Die SpindichteVerteilung in **21** im Septett-Spinzustand zeigt jeweils drei ungepaarte Elektronen, die auf den Fe-Atomen der $[\text{FeBr}]$ -Einheiten lokalisiert sind. Auch wurde eine leichte antiferromagnetische Kopplung zu einem der $[\text{Cp}^*\text{Fe}]$ -Fragmenten beobachtet. Die SpindichteVerteilung in **21** im Septett-Spinzustand ist in Abbildung 39 und die Verteilung der ungepaarten Elektronen ist in Tabelle 4 wiedergegeben.

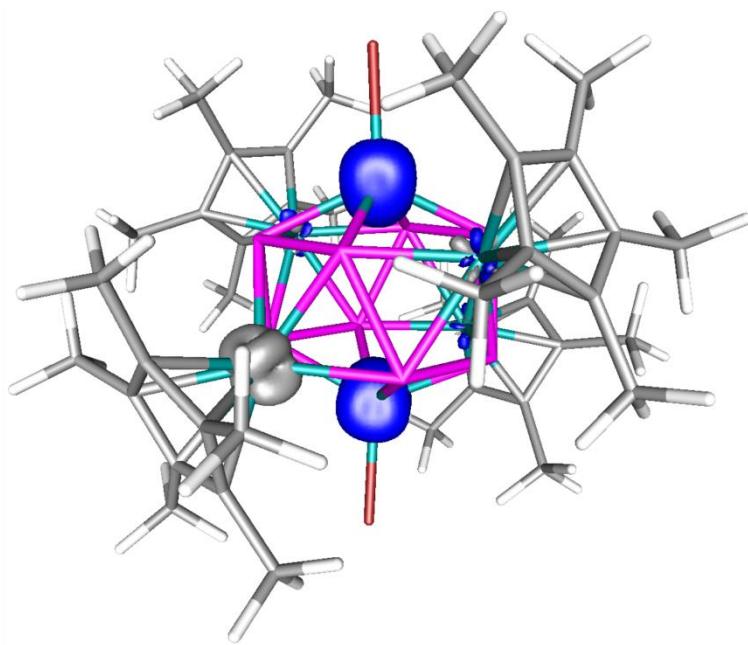


Abbildung 39: Isofläche der Spindichteverteilung in **21** im Septett-Spinzustand, berechnet auf die PBE0/TZVP (Fe, P) bzw. SV(P) (C, H) Niveaus.

Tabelle 4: Verteilung (wesentlicher Anteil) der ungepaarten Elektronen in **21** im Septett-Spinzustand, berechnet auf die PBE0/TZVP (Fe, P) bzw. SV(P) (C, H) Niveaus.

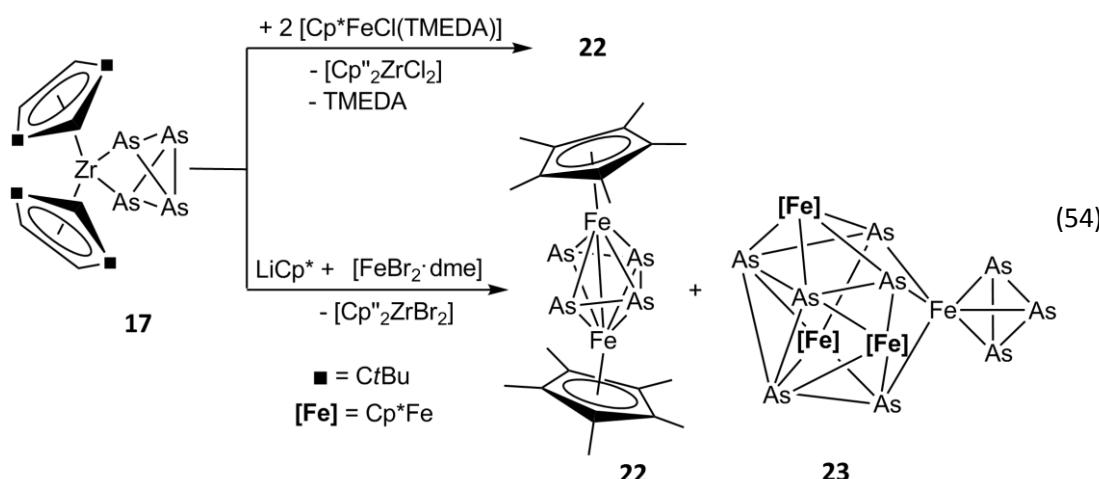
Atom	Gesamt	n(s)	(p)	n(d)
1Fe	3.57131	0.06035	0.09603	3.41493
2Br	0.11572	0.00007	0.11409	0.00156
3Fe	3.50014	0.05371	0.06454	3.38190
4Br	0.11462	0.00001	0.11309	0.00152
5Fe	0.02736	0.00501	-0.01194	0.03428
6Fe	-1.56155	-0.02535	-0.07391	-1.46229

Die etwas längeren P–P-Bindungslängen spiegeln sich in der Bindungsordnung wieder. Die Wiberg-Bindungsordnung der P–P- wie auch der Fe–P-Bindungen variiert von 0.59 bis 0.47.

3.4.5 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (22) und $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{\eta^3\text{-As}_3\}\text{Fe}]$ (23)

Die Darstellung von **22** erfolgt durch die Umsetzung von **17** mit $[\text{Cp}^*\text{FeCl}(\text{tmEDA})]$ in THF, indem die Reaktionslösung eine Woche lang bei Raumtemperatur gerührt wird und anschließend im Abstand von zwei Tagen zwei zusätzliche Portionen $[\text{Cp}^*\text{FeCl}(\text{tmEDA})]$ zugegeben werden. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung kristallisiert **22** in Form dunkelbrauner Kristalle aus.

Es konnte eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von **22** gefunden werden. Eine Lösung von **17** in *n*-Hexan wird mit einer Lösung von *in situ* generiertem $[\text{Cp}^*\text{FeBr}]_2$ aus LiCp^* und FeBr_2 umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung kristallisiert Verbindung **22** als Hauptprodukt zusammen mit einigen Kristallen von **23** (Gleichung 54).



Wird die Reaktion über den Weg mit $[\text{Cp}^*\text{FeCl}(\text{tmEDA})]$ durchgeführt, so ist **22** das einzige Reaktionsprodukt. Erfolgt die Reaktion allerdings mit dem *in situ* generierten $[\text{Cp}^*\text{FeBr}]_2$, aus LiCp^* und FeBr_2 , so erhält man ein zweites Reaktionsprodukt **23**. Verbindung **23** ist bereits seit 1998 durch *C. von Hänisch et al.* bekannt.^[41] Sie wurde allerdings durch die Reaktion von $\text{As}_7(\text{SiMe}_3)_3$ mit FeCl_2 und LiCp^* in einem THF/Toluol-Gemisch erhalten. Die Molekülstruktur findet sich in Abbildung 41 wieder.

Verbindung **22** löst sich in gebräuchlichen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, Toluol, CH_2Cl_2 oder THF. In dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in C_6D_6 wird ein Signal für die Cp^* -Liganden detektiert. Im FD-Massenspektrum in Toluol wird für das Molekülion ein Peak mit dem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 681.8$ beobachtet. Für **23** wird im FD-Massenspektrum ein Molekülionenpeak bei $m/z = 1303.4$ erhalten.

Verbindung **22** kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem in Form schwarzer Blöcke. Der Strukturaufbau des Moleküls konnte kristallographisch bestimmt werden. Jedoch konnten die detaillierten Bindungsverhältnisse aufgrund von Fehlordnung und vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit nicht zufriedenstellend verfeinert werden, weshalb im Folgenden die Bindungsparameter nicht mehr diskutiert werden. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 40 gezeigt.

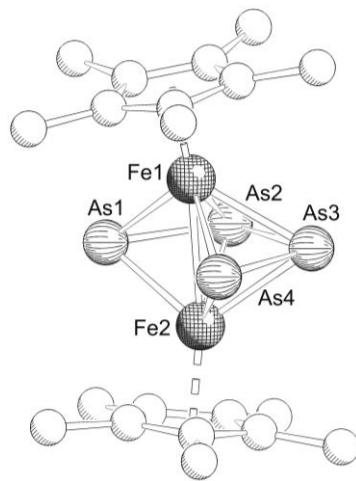


Abbildung 40: Struktur eines Moleküls aus der asymmetrischen Einheit von **22** im Kristall (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet).

Verbindung **23** ist isostrukturell zu der literaturbekannten Verbindung und kristallisiert in Form violetter Platten in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Es wurden andere Zellparameter als in der Literatur gefunden, da **23** ohne Lösungsmittel kristallisiert. Die in der Literatur beschriebene Verbindung hingegen kristallisiert mit einem Molekül THF in der Raumgruppe $Pnma$ des orthorhombischen Kristallsystems. Die Bindungslängen und -winkel von **23** stimmen mit denen aus der Literatur überein. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 41 gezeigt.

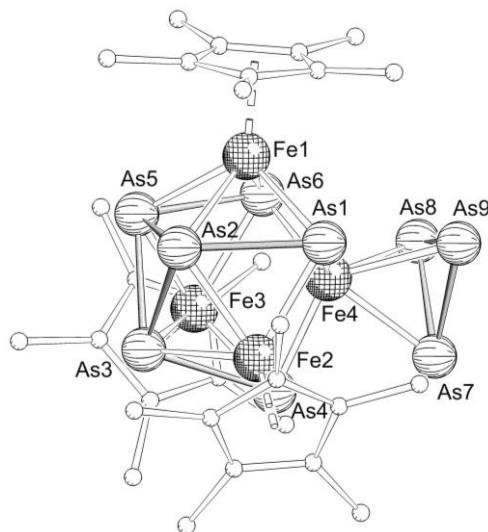


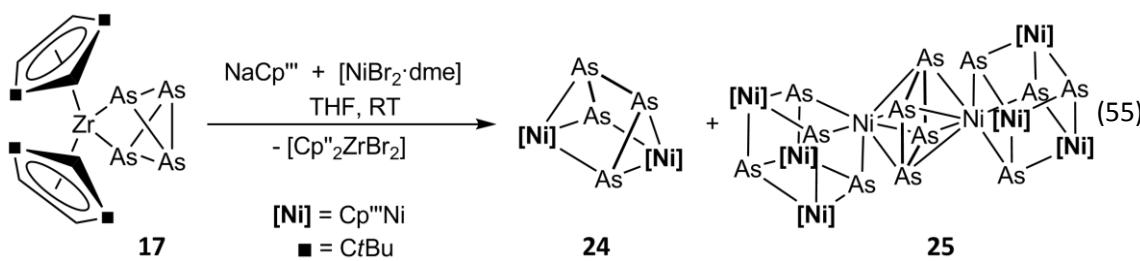
Abbildung 41: Molekülstruktur von **23** (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.6088(9), As2–As3 2.5398(8), As2–As5 2.5612(8), As3–As4 2.6313(8), As3–As5 2.5473(8), As5–As6 2.6060(8), As7–As8 2.369(1), As7–As9 2.368(1), As8–As9 2.361(1); As2–As3–As5 60.46(2), As2–As3–As4 102.26(3), As8–As7–As9 59.78(4), As3–As4–Fe4 74.88(4).

Eine weitere Synthesemöglichkeit für **23** ist die Reaktion von gelbem Arsen mit $[\text{Cp}^R\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ ($R = \text{Cp}^*, \text{Cp}^+$).^[40]

Das zentrale Strukturmotiv der Verbindung stellt ein Fe_4As_6 -Polyeder dar, der durch Insertion eines $\{\text{Fe}(\eta^3\text{-As}_3)\}$ -Fragments in eine As_3 -Fläche der Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6]$ gebildet werden kann. Die As–As-Bindungen in diesem *exocyclischen-As₃*-Ring sind mit Werten von 2.361(1) Å bis 2.369(1) Å die kürzesten im Molekül und etwas länger als die in der Literatur beschriebenen Werte (2.280(20) Å – 2.327(10) Å).^[41] Auch stimmen die übrigen Bindungslängen prinzipiell gut mit den Literaturwerten überein. Die längste As–As-Bindung befindet sich mit 2.6313(8) Å zwischen den Atomen As3 und As4.

3.4.6 Die Reaktion von $[\text{Cp}''\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17) mit in situ generiertem $[\text{Cp}''\text{NiBr}]_2$

Durch Umsetzung von **17** in THF mit in situ gebildetem $[\text{Cp}''\text{NiBr}]_2$ aus NaCp'' und $\text{NiBr}_2\text{-dme}$ erhält man nach säulenchromatographischer Trennung drei Fraktionen. Die erste Fraktion mit dem bei der Reaktion entstandenen $[\text{Cp}''\text{ZrBr}_2]$ wird verworfen. Die zweite Fraktion enthält $[(\text{Cp}''\text{Ni})_2(\mu,\eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**24**) und die dritte $[(\text{Cp}''\text{Ni})_3\text{Ni}(\mu_3\text{-As})_4]_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)$ (**25**) (Gleichung 55).



Bei dieser Reaktion werden die vier Arsen-Atome von **17** in Form einer As_4 -Kette und acht As_1^- -bzw. einer As_4^- -Einheit übertragen. Es entsteht zu 73 % Verbindung **24** und zu 6 % **25**. Die isolierte Ausbeute wird durch die chromatographische Aufarbeitung herabgesenkt. Vor kurzem wurde im eigenen Arbeitskreis **24** auf dem Weg der Kothermolyse von $[\text{Cp}''' \text{Ni}(\text{CO})]_2$ und As_4 in heißem Decalin dargestellt, in einer etwas geringeren Ausbeute von 63 %.^[52] Die Verbindung weist einen analogen strukturellen Aufbau wie $[(\text{Cp}^4 \text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}-\text{As}_4)]$ ($\text{Cp}^4 = \text{C}_5\text{iPr}_4\text{H}$) auf, welche durch Scherer et al. durch Bestrahlung einer Lösung aus $[\text{Cp}^4 \text{Ni}(\text{CO})]_2$ und As_4 in Xylol dargestellt wurde.^[50] Die P-analoge Verbindung zu **24** kann durch die Umsetzung von $[\text{Cp}'' \text{Zr}(\eta^{1:1}-\text{P}_4)]$ mit NaCp''' und $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ in THF erhalten werden.^[52]

Verbindung **24** ist gut löslich in gebräuchlichen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, Toluol, CH_2Cl_2 oder THF. Im EI-Massenspektrum von **24** in Toluol wird neben dem Molekülionenpeak bei $m/z = 881.9$ ein weiterer Peak bei $m/z = 515.9$ erhalten, was dem Komplex $[\text{Cp}''' \text{NiAs}_3]^+$ zugeordnet werden kann. Um herauszufinden, ob es sich dabei um ein bloßes Fragment von **24** handelt oder ob es ein weiteres Reaktionsprodukt ist, wurde ein FD-Massenspektrum in Toluol aufgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass $[\text{Cp}''' \text{NiAs}_3]^+$ nicht detektiert wird und somit ein bei der Messung entstehendes Spaltprodukt darstellt. Im ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in C_6D_6 werden charakteristische Signale für die Cp''' -Liganden beobachtet. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung.

Verbindung **24** kristallisiert in Form brauner Plättchen in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems. Die Molekülstruktur mit einigen ausgewählten Bindungslängen und -winkel ist in Abbildung 42 abgebildet. Das zentrale Strukturelement der Verbindung ist ein Prisma, welches aus einer Arsen-Kette und zwei trans-stehenden Nickelatomen in gegenüberliegenden Ecken besteht. Die Ni-Atome werden von jeweils einem Cp'' -Liganden koordiniert. Die As1–As4- und As2–As3-Abstände sind mit 2.3995(4) Å und 2.3917(4) Å annähernd gleich lang, wobei der As3–As4-Abstand mit 2.4524(4) Å etwas verlängert ist. Durchschnittlich beträgt der As–As-Abstand 2.415 Å und ist damit ein wenig länger als in $[(Cp^4Ni)_2(\mu,\eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (\bar{d} (As–As) 2.40 Å).^[50] Die Verzerrung des Prismas ist wahrscheinlich auf den sterischen Anspruch der Cp'' -Liganden zurückzuführen, die den größtmöglichen Abstand

zueinander einzunehmen versuchen und somit die Bindung etwas verlängert ist. Die Ni–As-Abstände weichen nur wenig voneinander ab und reichen von 2.3429(5) Å bis 2.3648(5) Å. Damit liegen sie im selben Bereich wie in $[(\text{Cp}^4\text{Ni})_2(\mu,\eta^{3:3}\text{-As}_4)]$, wo der Mittelwert der Ni–As-Abstände 2.34 Å beträgt.^[50]

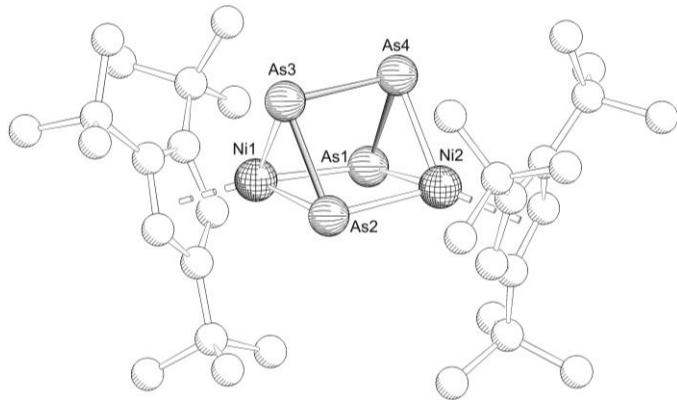


Abbildung 42: Molekülstruktur von **24** (H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As4 2.3995(4), As3–As4 2.4524(4), As2–As3 2.3917(4), As1…As2 2.7927(4), Ni1–As2 2.3492(5), Ni1–As3 2.3648(5), Ni2–As1 2.3483(5), Ni2–As2 2.3429(5); As2–As3–As4 82.978(13), Ni1–As3–As2 59.191(14), As3–As4–As1 83.370(13), As4–Ni2–As2, 86.169(17), Ni1–As1–Ni2 106.384(17), As3–Ni1–As2 73.017(15), Ni1–As2–Ni2 106.414(17), Ni1–As2–As3 59.833(14), Ni1–As1–As4 95.581(16), Ni2–As1–As4 59.481(14), Ni1–As1–Ni2 106.384(17), Ni2–As4–As1 59.176(14), As3–Ni1–As1 86.501(17), As1–Ni2–As4 61.343(15), As4–As3–Ni1 93.675(16).

Bei der Umsetzung wird $[(\text{Cp}''\text{Ni})_3\text{Ni}(\mu_3\text{-As})_4]_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)$ (**25**) als zweites Reaktionsprodukt neben **24** erhalten. Dabei werden die Arsenatome des Edukts **17** in Form von acht As₁- und einer As₄-Einheit übertragen. Die Nickelatome in den NiAs-Cuban-Einheiten werden alle bis auf ein Atom von jeweils einem Cp''-Liganden koordiniert. Das ligandfreie Ni-Atom koordiniert über eine cyclische As₄²⁻-Einheit an ein zweites NiAs-Cuban. Die Herkunft der „Cp''-freien“ Nickelatome ist nicht ganz eindeutig, da sie zum einen aus dem sich während der Reaktion gebildeten [Cp''NiBr]₂-Dimer oder dem eingesetzten NiBr₂ stammen können. Zur Klärung dieser Frage wird das [Cp''NiBr]₂-Dimer isoliert und die Umsetzung mit der isolierten Verbindung wiederholt. Interessanterweise bildet sich dabei ein anderes Reaktionsprodukt [$(\text{Cp}''\text{Ni})_3\text{Ni}(\mu_3\text{-As})(\text{As}_4)$] (**26**), welches im nächsten Abschnitt 3.4.7 beschrieben wird. Die Bildung des Cubans **26** erstaunt, da eigentlich die Entstehung der Verbindung **25** erwartet wird. Mit diesem Ergebnis kommt man zu der Schlussfolgerung, dass die Nickelatome ohne Cp''-Liganden in **25** aus dem eingesetzten [NiBr₂] stammen müssen.

Verbindung **25** löst sich nicht in unpolaren Lösungsmitteln und nur sehr schlecht in polaren Lösungsmitteln sobald sie als Feststoff vorliegt. Im FD-Massenspektrum in Toluol wird ein Peak

bei $m/z = 2767.5$ beobachtet, der dem Molekülion von **25** zugeordnet werden kann. Das Lösungsmittel kann durch Trocknen im Vakuum nicht vollständig entfernt werden. Laut Elementaranalyse befinden sich noch 2.5 Moleküle Toluol pro Formeleinheit in der Verbindung. Verbindung **25** kristallisiert in Form brauner Blöcke in der Raumgruppe *Pbca* des orthorhombischen Kristallsystems mit zwei Molekülen Toluol. Mit zwei Molekülen Benzol als Lösungsmittel kristallisiert die Verbindung in Form schwarzer Prismen in der Raumgruppe *P2₁/c* des monoklinen Kristallsystems. Die Molekülstruktur mit ausgewählten Bindungslängen und -winkel ist in Abbildung 43 abgebildet.

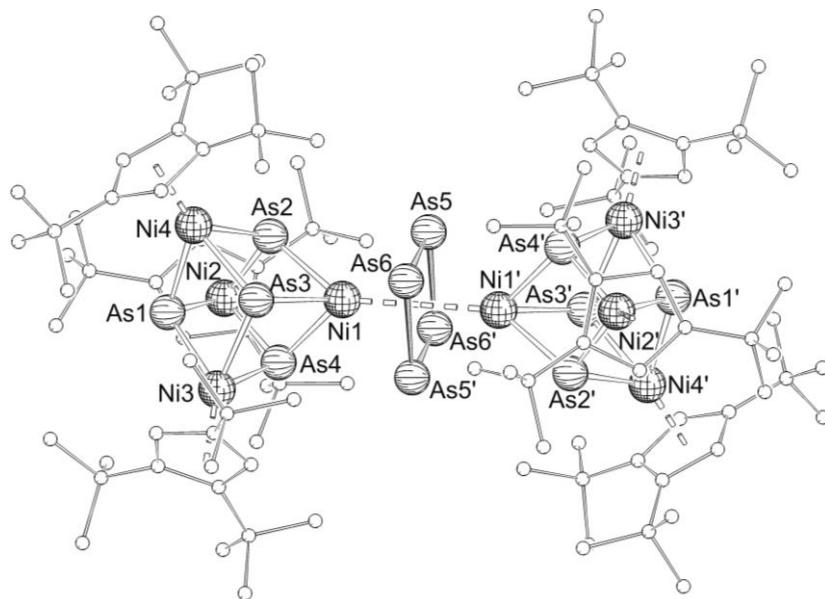


Abbildung 43: Molekülstruktur von **25** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Cp'''-Liganden sind verkleinert dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: As5–As6 2.4271(2), As5–As6' 2.4427(2), As1–Ni2 2.3668(3), As3–Ni1 2.3656(3), As1–Ni3 2.3507(3), As3–Ni3 2.3430(3), As1–Ni4 2.3515(3), As3–Ni4 2.3366(3), As2–Ni1 2.3395(3), As4–Ni1 2.3565(3), As2–Ni2 2.3322(3), As4–Ni2 2.3376(3), As2–Ni4 2.3191(3), As4–Ni3 2.3371(3), Ni1–As5 2.4794(3), Ni1–As6 2.4673(3), Ni1'–As5' 2.4816(3), Ni1'–As6' 2.5240(3); As6–As5–As6' 90.74(1), As5–As6–As5' 89.26(1), Ni1–As6–Ni1' 92.06(1), Ni1–As5–Ni1' 92.80(1), As2–Ni1–As3 72.60(1), As2–Ni1–As4 77.71(1), Ni2–As1–Ni3 105.56(1), Ni3–As1–Ni4 53.21(1), Ni1–As2–Ni4 106.72(1), As1–Ni2–As4 72.82(1), Ni1–As3–Ni4 105.30(1), As1–Ni3–As3 76.64(1), Ni2–As4–Ni3 106.95(1), As1–Ni3–As4 73.13(1), As1–Ni4–As3 76.74(1), As2–Ni4–As3 73.49(1).

Die Struktur von **25** besteht aus zwei verzerrten NiAs-Cubanen, die über eine quadratisch-planare cyclische As_4^{2-} -Einheit miteinander verknüpft sind. Die Cubane sind jeweils aus vier Arsen- und vier Nickelatomen aufgebaut. Die Verzerrung ist auf den sterischen Anspruch der Cp'''-Liganden zurückzuführen. Die Nickelatome im Cuban-Gerüst werden jeweils von einem Cp'''-Liganden stabilisiert, bis auf ein Nickelatom, welches über einen As_4 -Ring an ein weiteres

Cuban-Gerüst koordiniert. Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum in der Mitte der As_4^{2-} -Einheit.

Zur besseren Übersicht ist in Abbildung 44 das Grundgerüst von **25** ohne die Cp'' -Liganden abgebildet. Die As–As-Bindungslänge im As_4 -Ring beträgt im Mittel 2.4349 Å und entspricht demnach As–As-Einfachbindungen (2.435 Å).^[110] Im Vergleich mit $[\text{Cp}^*\text{Nb}(\text{CO})_2\text{As}_4]$, wo der Mittelwert der As–As-Bindungen 2.38 Å^[111] beträgt, sind die entsprechenden Bindungen in **25** allerdings etwas länger. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in der verbrückenden Koordination des As_4 -Ringes. Ähnliche Bindungslängen findet man auch bei dem mittels EXAFS nachgewiesenen Gleichgewicht zwischen quadratisch-planarem *cyclo*- As_4^{2-} (2.35 Å)^[112] und hexagonalem *cyclo*- As_6^{4-} in Lösung, hergestellt aus Kalium und Arsen in Ethylendiamin. Der Arsenring in **25** ist planar und mit $90.74(1)^\circ$ und $89.26(1)^\circ$ annähernd rechtwinklig. Auch liegen die Atome Ni1, As6, As6' und Ni1' in einer planaren Ebene. Die Ni–As-Abstände variieren von 2.3191(3) Å bis 2.3668(3) Å und der Mittelwert beträgt 2.3805 Å. Damit ist die Abweichung von den Ni–As-Abständen in $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3\text{Ni}(\mu_3\text{-As})(\text{As}_4)]$ mit 2.32 Å nicht so groß.^[49b]

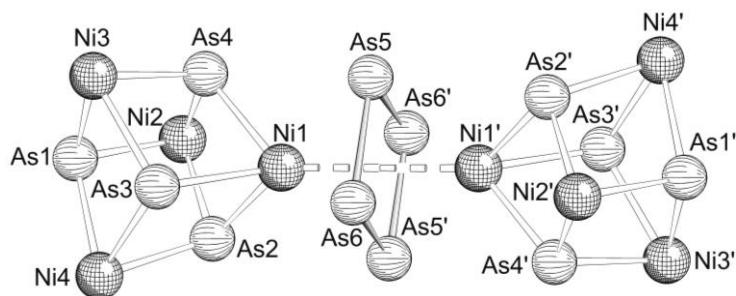
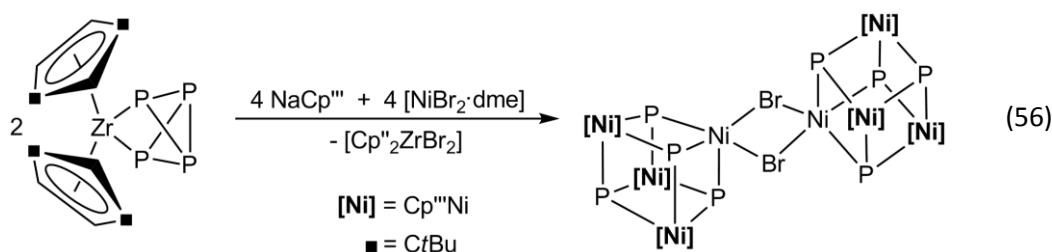


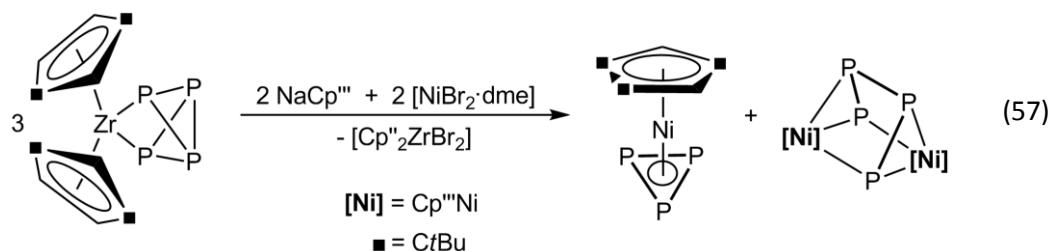
Abbildung 44: Grundgerüst von **25**. (Cp'' -Liganden sind nicht abgebildet.)

Vergleicht man die As_4^{2-} -Einheit in **25** mit dem von *N. Korber et al.* beschriebenen aromatischen As_4^{2-} -Ring in $[\text{K}_2(18\text{-Krone-6})_2][\text{As}_4]$ so stellt man fest, dass die Bindungsabstände zwischen As5–As6 bzw. As5–As6' mit 2.4271(2) Å bzw. 2.4427(2) Å in **25** geringfügig länger sind, verglichen mit 2.3871(4) Å bzw. 2.3898(4) Å in $[\text{K}_2(18\text{-Krone-6})_2][\text{As}_4]$. Auch weichen die Bindungswinkel in **25** mit $90.74(1)^\circ$ und $89.26(1)^\circ$ ein wenig von $91.16(1)^\circ$ und $88.84(1)^\circ$ in $[\text{K}_2(18\text{-Krone-6})_2][\text{As}_4]$ ab.^[113]

Bei der Reaktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ mit NaCp''' und $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ in THF erhält man nicht die P-analoge Verbindung zu **25**, sondern $[(\text{Cp}''\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P})_4]_2$ (Gleichung 56). Dieses Cubandimer unterscheidet sich insofern von **25**, als dass die beiden NiP-Cubane über zwei Bromidatome miteinander verknüpft sind. Interessanterweise werden bei Veränderung der Stöchiometrie andere Reaktionsprodukte erhalten.^[52]



Wird $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ im Unterschuss eingesetzt, so entsteht das Dimer $[(\text{Cp}''\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P}_4)_2]$. Wird dagegen $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ im Überschuss verwendet, erhält man $[\text{Cp}''\text{Ni}(\eta^3\text{-P}_3)]$ und das Prismen $[(\text{Cp}''\text{Ni})_2(\mu,\eta^{3:3}\text{-P}_4)]$ als Reaktionsprodukte (Gleichung 57). Bei der Reaktion von **17** wird im Gegensatz dazu keine Variation der Reaktionsprodukte beobachtet. Es werden immer die Produkte **24** und **25** erhalten.

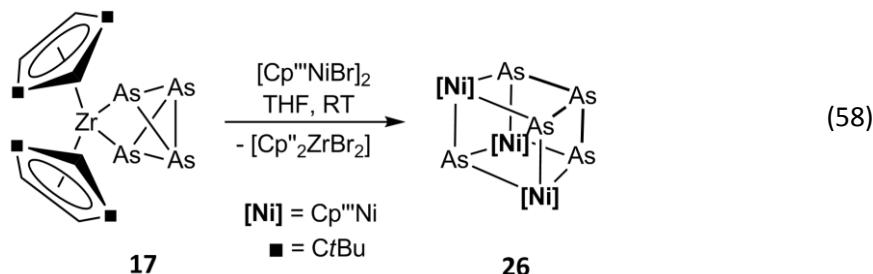


Die Tendenzen der Bindungslängen und -winkel von Verbindung $[(\text{Cp}''\text{Ni})_3\{\text{Ni}(\mu\text{-Br})\}(\mu_3\text{-P}_4)_2]$ sind denen von **25** sehr ähnlich.

3.4.7 Synthese und Charakterisierung von und $[(\text{Cp}''\text{Ni})_3(\mu_3\text{-As})(\mu_3,\eta^6\text{-As}_4)]$ (26)

Die Reaktionslösung von **17** mit $[\text{Cp}''\text{NiBr}]_2$ in THF wird zwei Tage lang bei Raumtemperatur umgesetzt und anschließend durch Säulenchromatographie aufgearbeitet. Dabei wird **26** als einziges Produkt erhalten (Gleichung 58).

Verbindung **26** löst sich in gebräuchlichen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, Toluol, CH_2Cl_2 oder THF. Im EI-Massenspektrum in *n*-Hexan wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 1249.6$ mit dem korrekten Isotopenmuster detektiert.



Im ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 beobachtet man für die drei Cp'' -Liganden, jeweils einen entsprechenden Satz Signale, zwei Singulets für die *tert*-Butylgruppen und ein Singulett für die beiden CH-Protonen am Cp'' . Die passenden Signale können im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugeordnet werden. Die Zusammensetzung der Verbindung wird durch die Elementaranalyse bestätigt.

Verbindung **26** kristallisiert in Form von dunkelgrünen Würfeln in der Raumgruppe $P4_12_12$ des kubischen Kristallsystems. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 45 abgebildet. Aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle konnte keine zufriedenstellende Verfeinerung der Strukturparameter erzielt werden.

Das zentrale Strukturelement von **26** ist ein Cuban mit einem verzerrten Ni_3As_5 -Gerüst. Dabei werden die Nickelatome jeweils von einem Cp'' -Liganden stabilisiert. Das auffälligste Strukturmerkmal des NiAs -Würfels ist der As_4 -Ligand, der dem gelben Arsen entspricht, bei dem drei der sechs Tetraederkanten durch Einbau in das Cubangerüst aufgebrochen sind.

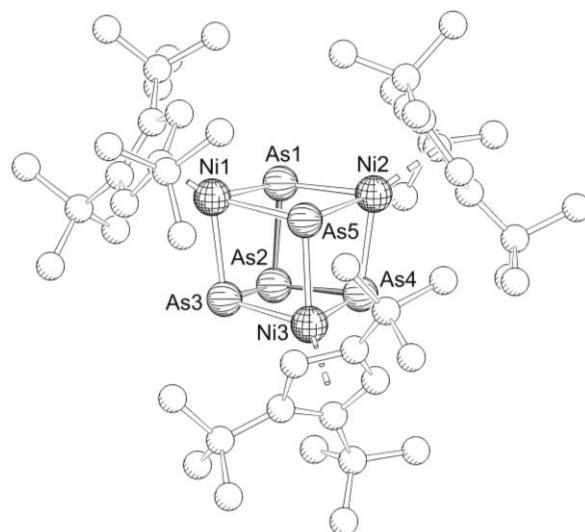
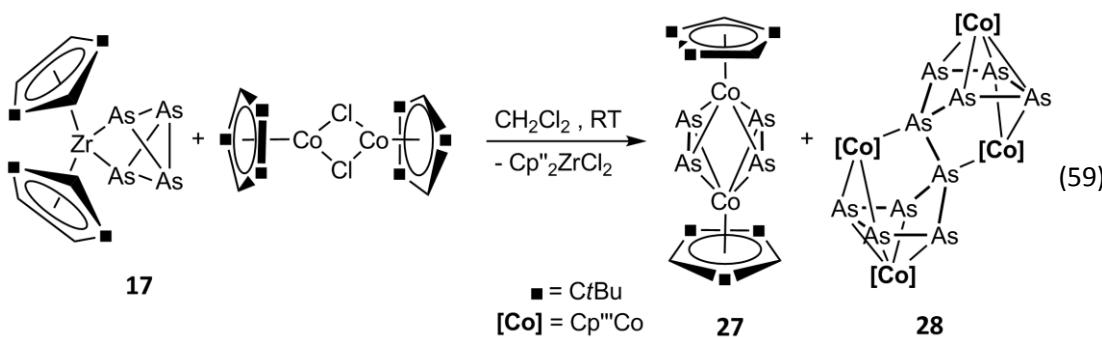


Abbildung 45: Molekülstruktur von **26** im Kristall. (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.).

Eine strukturanaologe Verbindung wurde bereits 1990 von der Arbeitsgruppe um *Scherer* erhalten.^[49b] Dabei wurde $[\text{Cp}^*\text{Ni}(\text{CO})]_2$ mit gelbem Arsen ca. zwei Stunden lang in Toluol bei 120°C erhitzt. Als Reaktionsprodukt wird dann das Nickelapnictogencuban $[(\text{Cp}^*\text{Ni})_3(\text{As}_5)]$ in einer Ausbeute von 58 % erhalten.

3.4.8 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)_2]$ (27) und $[(\text{Cp}''\text{Co})_4(\mu_4,\eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})]$ (28)

Eine Lösung aus $[\text{Cp}''\text{CoCl}]_2$ und **17** in CH_2Cl_2 wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mithilfe der Säulenchromatographie aufgearbeitet, wobei $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)_2]$ (27) als grüne erste Fraktion mit *n*-Hexan und $[(\text{Cp}''\text{Co})_4(\mu_4,\eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})]$ (28) mit Toluol als braune zweite Fraktion eluiert werden (Gleichung 59). Die isolierte kristalline Ausbeute beträgt 77 % für **27** und 6 % für **28**.



Wie in der Gleichung 59 hervorgehoben, werden die vier Arsenatome der Tetraarsabicyclobutan-Einheit in **17** im Falle von **27** in Form von zwei As_2 -Einheiten und im Falle von **28** in Form einer As_{10} -Einheit übertragen. Diese setzt sich aus zwei As_4^- und einer As_2^- -Einheit zusammen. Der detaillierte Reaktionsverlauf ist zwar nicht bekannt, jedoch wird vermutet, dass sich zuerst $[\text{Cp}''\text{CoAs}_4]$ - bzw. $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragmente bilden, die dann durch Aggregation und Fragmentierung zum $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)_2]$ und **28** führen. Der Reaktionsweg könnte analog zur Reaktion von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$ und P_4 erfolgen.^[114]

Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung erhält man zwei analysenreine Fraktionen von **27** und **28**. Verbindung **27** ist gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln. Im FD-Massenspektrum von **27** in CH_2Cl_2 wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 883.6$ mit dem entsprechenden Isotopenmuster erhalten. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren werden charakteristische Signale für die Cp'' -Liganden detektiert.

Im eigenen Arbeitskreis wurden im Rahmen der Dissertation von C. Graßl Untersuchungen des Reaktivitätsverhaltens von gelbem Arsen gegenüber $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$ durchgeführt. Dabei werden, neben einem As_{12} -Ligandkomplex, dieselben beiden Reaktionsprodukte erhalten.^[115] Die Phosphor-analoge Verbindung $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ ist bereits seit 1996 durch Scherer *et al.* durch die Reaktion von $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{CO})_2]$ mit P_4 in heißem Decalin bekannt.^[44] Verbindung **27** kristallisiert in Form dunkelgrüner Blöcke in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems. Die Molekülstruktur mit ausgewählten Bindungslängen und -

winkel ist in Abbildung 46 abgebildet. Das zentrale Strukturmotiv ist ein dinuklearer Cobaltkomplex, der von zwei As_2 -Einheiten verbrückt wird. Die beiden As_2 -Einheiten sind quadratisch ($90.26(2)^\circ$, $89.74(1)^\circ$) zueinander angeordnet. Der $\text{As}-\text{As}$ -Abstand liegt mit $2.2796(4)$ Å im Bereich von $\text{As}=\text{As}$ -Doppelbindungen (2.29 Å).^[47] Der $\text{As}\cdots\text{As}$ -Abstand der As_2 -Einheiten voneinander stellt mit $2.8210(4)$ Å keine Bindung mehr dar. Verbindung **27** ist isostrukturell zu der phosphoranalogen Verbindung, die ebenso zwei kürzere $\text{P}-\text{P}$ -Bindungen aufweist, welche durch zwei gleich lange Abstände voneinander getrennt sind.^[114]

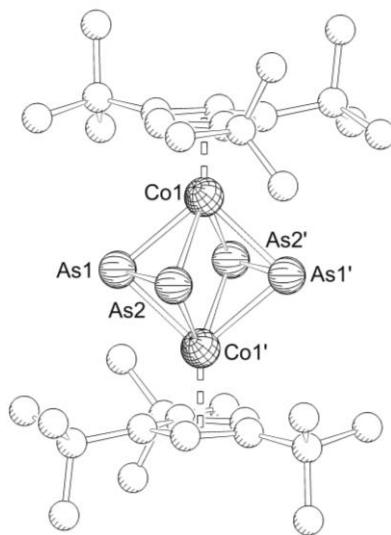


Abbildung 46: Molekülstruktur von **27** (H-Atome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $\text{As1}-\text{As2}$ 2.2796(4), $\text{As1}\cdots\text{As2}'$ 2.8210(4), $[\text{As}_2\text{As}_2]_{\text{Centr}}-\text{Co1}$ 1.6254(4), $[\text{Cp}''']_{\text{Centr}}-\text{Co1}$ 1.7009(4); $\text{As2}'-\text{As1}-\text{As2}$ 90.26(2), $\text{As1}-\text{As2}-\text{As1}'$ 89.74(1), $\text{Co1}-\text{As1}-\text{Co1}'$ 83.87(2), $\text{Co1}-\text{As2}-\text{Co1}'$ 83.62(2).

Der Komplex **28** wird als luftempfindliche braune zweite Fraktion nach der säulenchromatographischen Aufreinigung der Reaktionslösung von $[\text{Cp}'''\text{CoCl}]_2$ mit **17** erhalten. Wird das Lösungsmittel entfernt und **28** als Feststoff isoliert, löst sich dieser nur mehr äußerst schwer wieder auf. Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhält man durch Lagerung der konzentrierten Lösung bei Raumtemperatur für mehrere Tage. Im FD-Massenspektrum von **28** in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und CH_2Cl_2 wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 1918.4$ mit dem korrekten Isotopenmuster detektiert. Die Aufnahme von ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren erweist sich aufgrund der schlechten Löslichkeit des kristallisierten Produkts als problematisch.

Verbindung **28** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form orangebrauner Plättchen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 47 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der Abbildung aufgeführt.

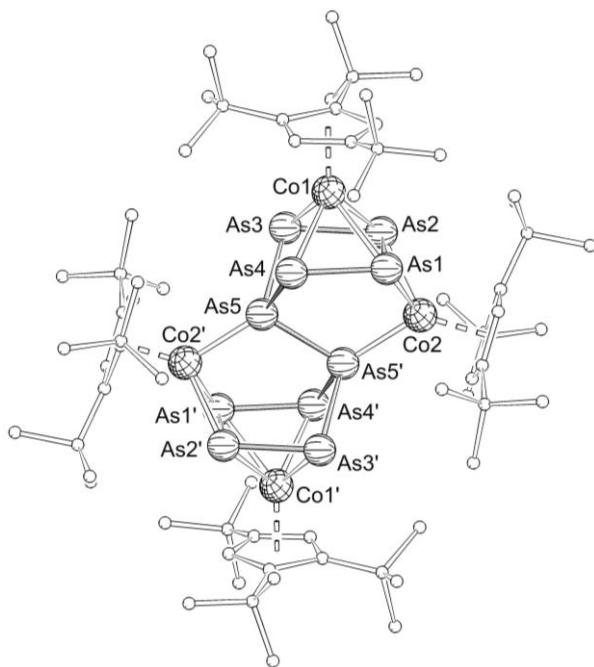


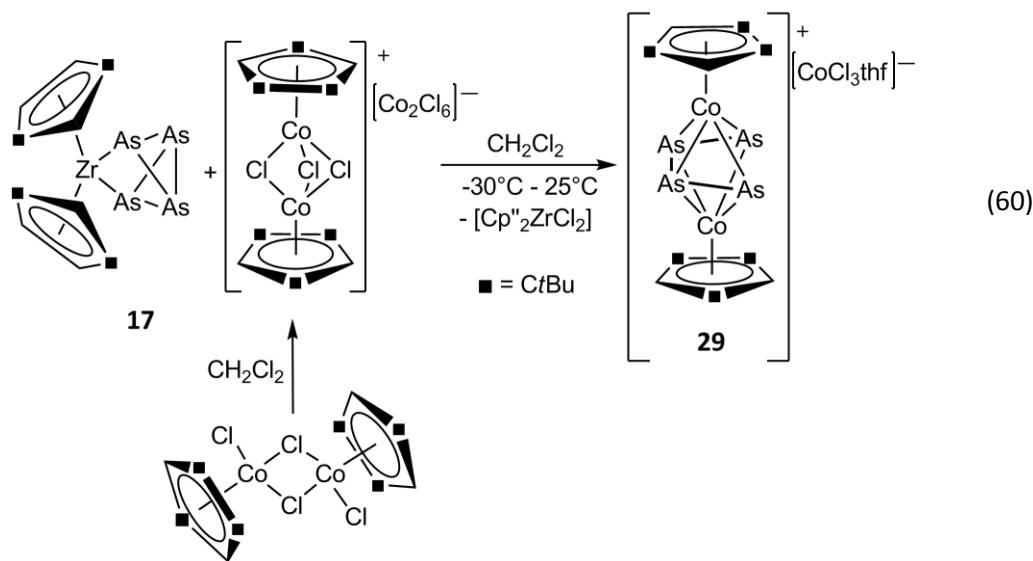
Abbildung 47: Molekülstruktur von **28** (H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, die C-Atome der Cp-Liganden sind verkleinert dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: As1–As2 2.673(2), As2–As3 2.375(2), As3–As4 3.293(2), As1–As4 2.368(2), As3–As5 2.423(2), As4–As5 2.427(1), As5–Co2' 2.282(2), As5–As5' 2.409(1), As1–Co2 2.348(2), As2–Co2 2.345(2); As1–As2–As3 97.67(5), As4–As1–As2 97.36(5), As1–Co2–As5' 94.42(7), As2–Co2–As5' 94.72(7), As5–As4–As1 100.30(5), As5–As3–As2 100.15(5), Co2'–As5–As5' 113.15(5), As5'–As5–As4 98.32(5), As5'–As5–As3 98.60(5).

Der Komplex besteht aus einem As₁₀-Liganden, der durch vier [Cp"Co]-Einheiten stabilisiert wird. Das As₁₀-Gerüst setzt sich aus zwei As₅-Ringen zusammen, welche miteinander über eine As–As-Bindung verknüpft sind. Die As₁₀-Einheit wird von vier 14 Valenzelektronen [Cp"Co]-Fragmenten stabilisiert. Diese Einheiten sind um 180°C rotiert zueinander angeordnet. Die Co2–As5'-Bindung beträgt 2.282(2) Å und ist damit um einiges kürzer als der durchschnittliche Co1–As-Abstand mit 2.453(5) Å. Das gleiche Verhalten wird bei der phosphoranalogen Verbindung beobachtet. Der entsprechende Co2–P5'-Abstand ist mit 2.156(2) Å (Co2'–P5: 2.144(2) Å) deutlich kürzer als die Co1–P-Bindungen mit durchschnittlich 2.345(2) Å.^[114] Der As1–As2-Abstand ist mit 2.673(2) Å länger als eine typische As–As-Einfachbindung (2.435 Å),^[28] jedoch deutlich kürzer als der nichtbindende Abstand der beiden As₂-Einheiten in **27** (As1–As2': 2.8210(4) Å). Die Bindungslängen zwischen As1 und As4 bzw. As2 und As3 befinden sich mit 2.368(2) Å bzw. 2.375(2) Å im Bereich zwischen Einfach- und Doppelbindungen (As=As: 2.29 Å).^[47]

Die phosphoranaloge Verbindung wurde bereits 1996 durch Scherer *et al.* mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.^[44] Die Molekülstruktur wurde allerdings erst 2010 am eigenen Arbeitskreis durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die Synthese erfolgt durch die Reaktion von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$ mit weißem Phosphor.^[114] Wird dieser Reaktionsweg auf Arsen übertragen, so erhält man unter anderem ebenso Verbindung **28**. Diese Reaktionsdurchführung wurde am eigenen Arbeitskreis im Rahmen einer anderen Dissertation untersucht. Die Verbindung ist isostrukturell zu den phosphoranalogen Komplexen $[\{\text{CpCr}(\text{CO})_2\}_5(\text{P}_{10})]$ ^[116] und $[(\text{Cp}^R\text{M})_4\text{P}_{10}]$ ($\text{M} = \text{Rh}$, $\text{Cp}^R = \text{Cp}''$;^[117] $\text{M} = \text{Co}$, $\text{Cp}^R = \text{Cp}^{\text{Si}} = \eta^5\text{-1,3-}(\text{SiMe}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3$).^[118]

3.4.9 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{CoCl}_3]$ (29)

Eine auf -30°C gekühlte Lösung von $[\text{Cp}''\text{CoCl}_2]_2$ in CH_2Cl_2 wird zu einer Lösung von **17** in CH_2Cl_2 bei -30°C zugetropft. Nach der Aufarbeitung werden neben farblosen Kristallen von $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$ einige dunkelrote/braune Kristalle von **29** erhalten (Gleichung 60).



Bei dieser Reaktion sollte herausgefunden werden, ob Umsetzungen mit Co(III)-Verbindungen zu anderen Reaktionsprodukten führen als Reaktionen mit Co(II) (vgl. dazu Gleichung 59). Wird das Dimer $[\text{Cp}''\text{CoCl}_2]_2$ in CH_2Cl_2 gelöst, so bildet sich daraus das Salz $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu\text{-Cl}_3)][\text{Co}_2\text{Cl}_6]$, welches dann mit **17** reagiert. Bei der Reaktion entsteht neben **29** auch $[\text{Cp}''_2\text{ZrCl}_2]$. Zur Trennung der Reaktionsprodukte wurde die Säulenchromatographie herangezogen. Jedoch konnte nur eine grüne Bande von **27** erhalten werden. Alle weiteren Banden konnten nicht

mehr von der Säule eluiert werden. Aus diesem Grund kann **29** nur durch fraktionierte Kristallisation in Form vereinzelter Kristalle isoliert werden.

In der Literatur ist bisher eine ähnliche Verbindung $[(Cp^{tBu}Co)_2As_4][Co_3Cl_8(\text{thf})_2]$ bekannt, die aus $[(Cp^{tBu}CoCl)_2]$ ($Cp^{tBu} = C_5Me_5tBu$) und $[As_7(SiMe_3)_3]$ synthetisiert wird.^[48] Weiter ist die analoge kationische Verbindung $[(Cp^{tBu}Co)_2As_4]^{2+}$ seit vielen Jahren bekannt.^[47]

Verbindung **29** kristallisiert in Form dunkelroter verlängerter Prismen in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 48 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der Abbildung aufgeführt.

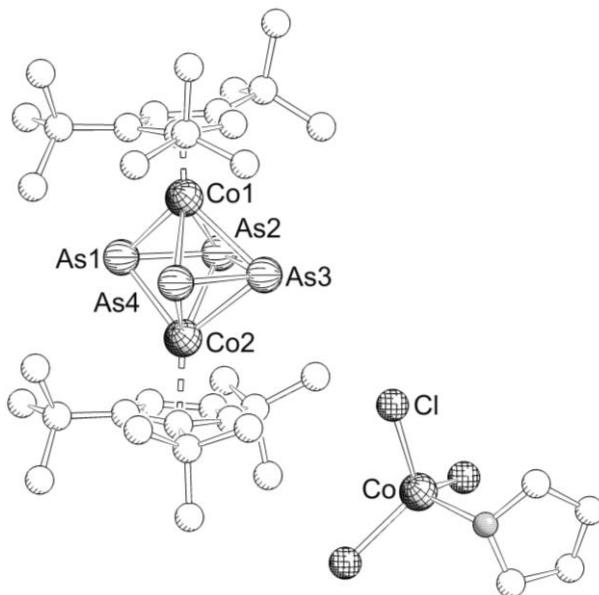


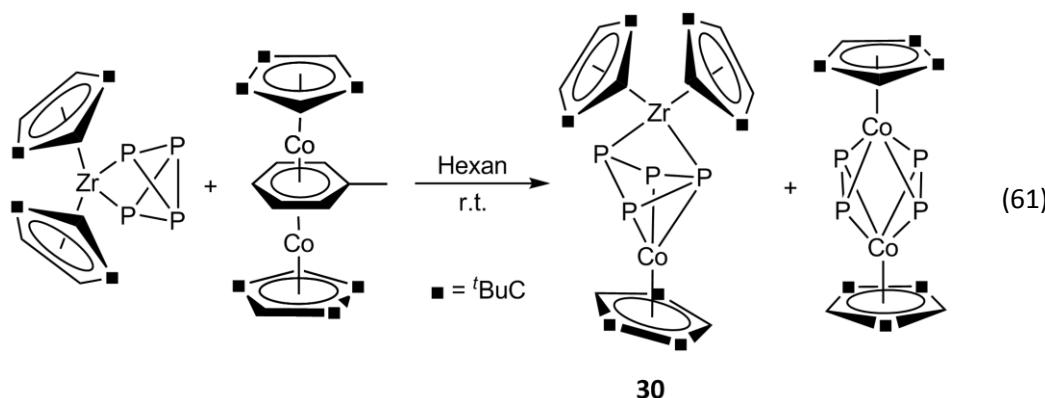
Abbildung 48: Molekülstruktur von **29** (H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.224(1), As2–As3 2.567(1), As3–As4 2.244(1), As1–As4 3.166(2); As1–As2–As3 98.46(4), As2–As3–As4 96.95(4), As3–As4–As1 82.55(4), As2–As1–As4 82.04(4).

Verbindung **29** besteht aus einer Tetraarsabutadien-Kette, die von zwei $[Cp^{''}Co]$ -Fragmenten stabilisiert wird. Der As1–As2- bzw. As3–As4-Abstand entspricht mit 2.224(1) Å bzw. 2.244(1) Å einer As=As-Doppelbindung (2.29 Å)^[47] und ist nur geringfügig kürzer als in **27** (2.280(1) Å) aber deutlich kürzer als in **19a** (2.3169(5) Å, 2.3336(5) Å). Die As2–As3-Bindung in **29** ist mit 2.567(1) Å etwas länger als eine typische As–As-Einfachbindung. Allerdings ist sie dennoch kürzer als die entsprechende As2–As3-Bindung (2.6100(5) Å) in **19a**. Die Winkel in dieser Tetraarsabutadien-Kette sind mit 96.95(4)° bzw. 98.46(4)° spitzer als in **19a** (103.44(2)° bzw. 103.00(2)°). Vergleicht man die Bindungssituation in **29** mit der Verbindung $[(Cp^{tBu}Co)_2As_4][Co_3Cl_8(\text{thf})_2]$, so stellt man fest, dass die As–As-Abstände deutlich kürzer sind als

im Dikation $[(\text{Cp}^{t\text{Bu}}\text{Co})_2\text{As}_4][\text{Co}_3\text{Cl}_8(\text{thf})_2]$ (2.468(1) Å, 2.455(1) Å),^[48] in der die vier Arsenatome eine quadratische As_4 -Einheit bilden.

3.4.10 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}^{\text{II}}\text{Zr})(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})(\mu_2,\eta^{3:1:1}\text{-P}_4)]$ (30)

Zur Darstellung von **30** wird eine Lösung von $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$ mit $[\text{Cp}^{\text{II}}\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ in *n*-Hexan bei Raumtemperatur zu Reaktion gebracht. Dabei wird nach wenigen Tagen **30** als Hauptprodukt mit einer kristallinen Ausbeute von 44 % isoliert. Als zweites Reaktionsprodukt kann $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-P}_2)_2]$ identifiziert werden, das zusammen mit **30** kristallisiert (Gleichung 61). Die beiden Reaktionsprodukte können durch Waschen mit kaltem *n*-Pentan getrennt werden, was allerdings die drastische Verringerung der Ausbeute von **30** zur Folge hat.



Bei der Bildung von **30** findet keine Übertragung sondern eine Reduktion der P_4 -Einheit statt. Dabei insertiert ein $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}]$ -Fragment in die Brückenkopf-P–P-Bindung.

Verbindung **30** löst sich sehr gut in allen gängigen Lösungsmitteln. Im ^1H -NMR Spektrum in C_6D_6 bei Raumtemperatur beobachtet man bei $\delta = 1.15$ ppm ein breites Singulett für die *t*Bu-Gruppen des Cp^{II} -Liganden und bei $\delta = 1.50$ ppm und 1.52 ppm jeweils ein Singulett im Verhältnis 1:2 für die *t*Bu-Gruppen des Cp^{III} -Liganden. Das Signal für die Protonen am Cp^{II} -Liganden erscheint in Form eines verbreiteten Signals bei $\delta = 5.35$ ppm. Die CH-Protonen des Cp^{II} - und Cp^{III} -Liganden werden bei $\delta[\text{ppm}] = 6.84, 6.98$ und 7.10 in Form von verbreiteten Multipletts detektiert. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 373 K in C_6D_6 wird bei 99.0 ppm ein Dublett von Dubletts für die beiden Atome P2 und P4, und bei 120.2 ppm bzw. bei 288.4 ppm jeweils ein sehr breites Triplet für die an Zirkonium gebundenen Atome P1 und P3 detektiert. Das Vorliegen der breiten Signale ist darauf zurückzuführen, dass das Co-Fragment von einer Seite auf die andere der P_4 -Einheit fluktuiert. Dabei wird die Co–P1-Bindung gelöst und die Co–P3-Bindung geknüpft (Abbildung 49).

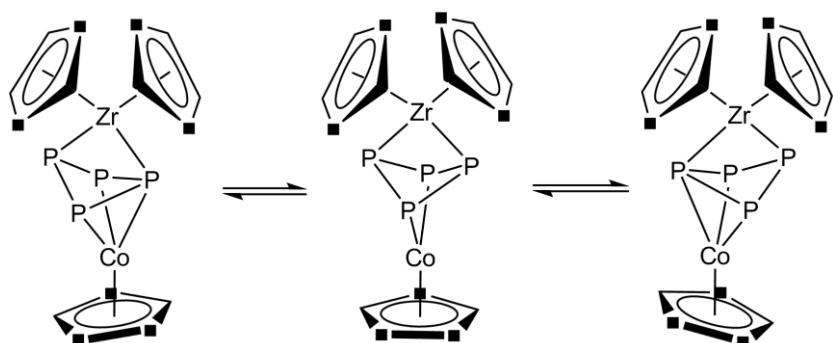


Abbildung 49: Fluktuation des $[\text{Cp}^*\text{Co}]$ -Fragments in **30**.

Eine $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Studie bei tiefer Temperatur lässt bei 183 K eine leichte Verschiebung der Signale zu höherem Feld (91.8 ppm, 113.1 ppm, 281.1 ppm) und das Verschärfen der beiden Triplets erkennen. Der dynamische Prozess ist bei niedrigen Temperaturen derart verlangsamt, dass die Fluktuation des Co-Fragments nicht mehr stattfindet. Beim Erwärmen der NMR-Probe auf 373 K werden alle Phosphoratome äquivalent und verschmelzen zu einem breiten Singulett bei 104 ppm (Abbildung 50). Im FD-Massenspektrum in Toluol wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 860.4$ mit dem korrekten Isotopenmuster beobachtet. Die korrekte Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung.

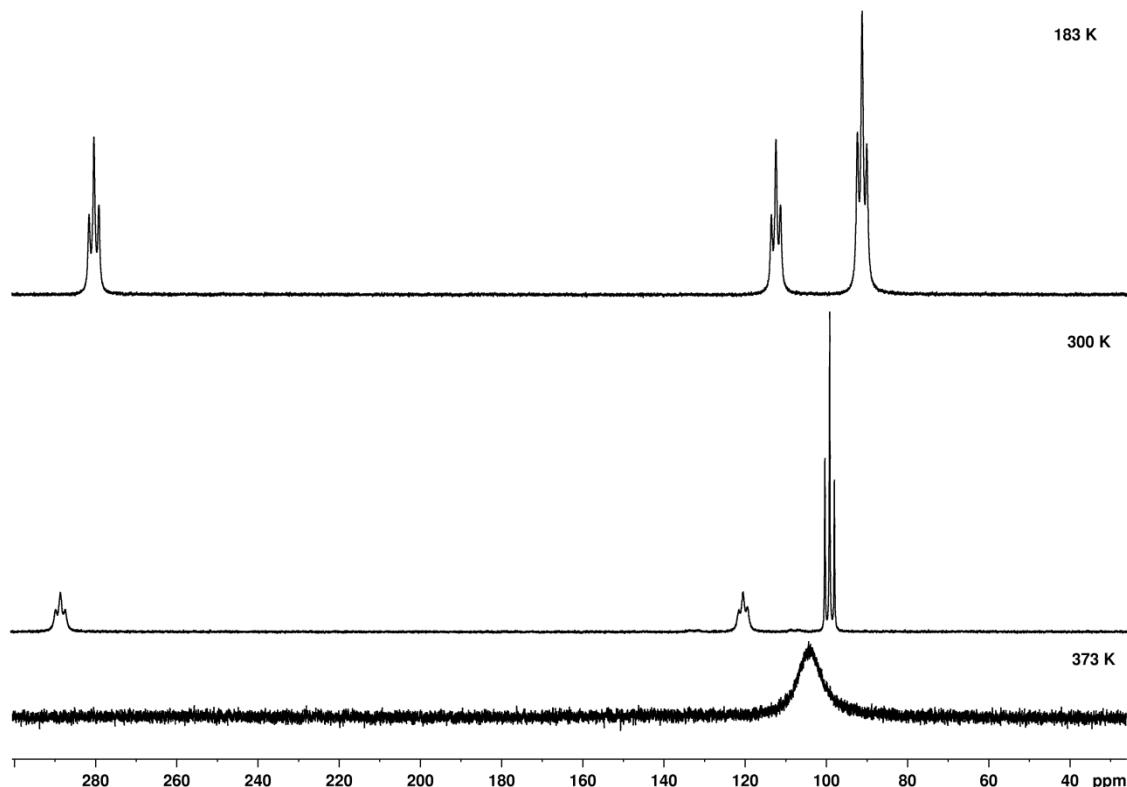


Abbildung 50: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **30** in C_6D_6 bei 183 K, 300 K und 373 K.

Verbindung **30** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems. Die Molekülstruktur mit ausgewählten Bindungslängen und -winkel ist in Abbildung 51 abgebildet.

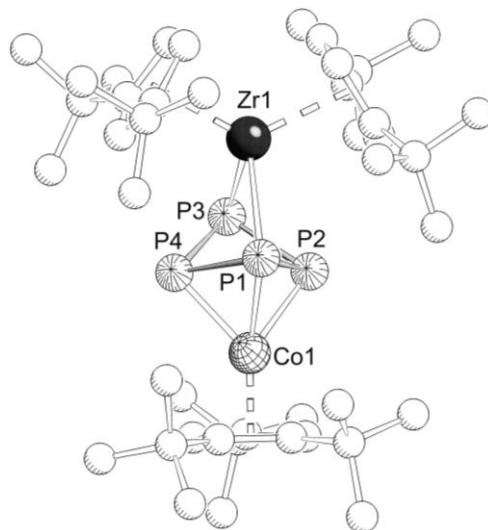
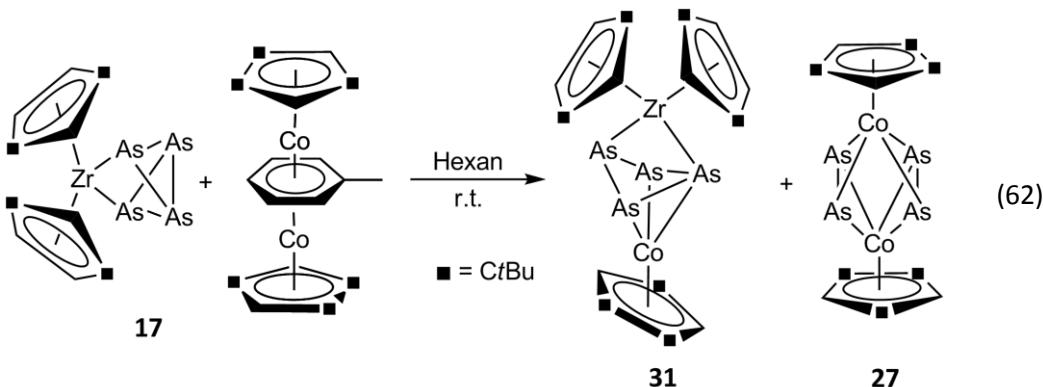


Abbildung 51: Molekülstruktur von **30** im Kristall (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und [$^\circ$] -winkel: P1–P2 2.256(1), P2–P3 2.256(1), P3–P4 2.236(1), P4–P1 2.263(1), Zr1–P1 2.626(1), Zr1–P3 2.589(1), Co1–P1 2.235(1), Co1–P2 2.225(1), Co1–P4 2.218(1), P1…P3 3.228(2); P1–P4–P3 91.72(4), P2–P3–P4 76.75(4), P1–P2–P3 91.37(4), P2–P1–P4 76.20(4), P1–Zr1–P3 76.48(4), Zr1–P3–P4 79.64(4), Zr1–P1–P4 78.36(4), Zr1–P3–P2 79.39(4), Zr1–P1–P2 78.58(4), P2–Co1–P4 77.75(4), P1–Co1–P4 61.08(4), P1–Co1–P2 60.78(4).

Das zentrale Strukturelement von **30** ist ein Tetraphosphacyclobutanring, der von einem $[\text{Cp}''_2\text{Zr}]$ -Fragment und einem $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragment dreifach koordiniert wird. Die P–P-Abstände variieren von 2.236(1) \AA bis 2.263(1) \AA , liegen aber im Bereich des Edukts $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (2.2332(11) \AA - 2.2392(9) \AA).^[52] Ebenso ist der Zr1–P3-Abstand mit 2.589(1) \AA ähnlich lang wie bei $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ mit durchschnittlich 2.5610(7) \AA .^[52] Die verlängerte Zr1–P1-Bindungslänge mit 2.6260(14) \AA ist auf die zusätzliche Bindung des Co-Atoms an dem P1-Atom zurückzuführen.

3.4.11 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{Cp}''\text{Zr})(\text{Cp}''\text{Co})(\mu,\eta^{3:1:1}\text{-As}_4)]$ (31)

Eine Lösung aus $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$ und **17** in *n*-Hexan wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und daraufhin das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird in wenig *n*-Hexan aufgelöst und bei 7°C zur Kristallisation gebracht. Nach wenigen Tagen kristallisiert neben **31** zum Teil auch das zweite Reaktionsprodukt **27** aus (Gleichung 62). In der Mutterlösung befindet sich noch weiteres Reaktionsprodukt **27**.



Wie bei der phosphoranalogen Verbindung **30** findet hier eine Reduktion statt. Ebenso koordiniert das $[\text{Cp}''\text{Zr}]$ -Fragment an die Brückenkopfatome und das $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragment von der anderen Seite an drei Arsenatome.

Verbindung **31** löst sich sehr gut in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, Toluol, CH_2Cl_2 oder THF. Im FD-Massenspektrum in Toluol kann der Molekülionenpeak mit dem passenden Isotopenmuster bei $m/z = 1035.9$ detektiert werden. Wie bei **30** ist auch hier eine Fluktuation des $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragments zu erwarten. Jedoch ist ein Nachweis über eine NMR-Studie bei variabler Temperatur wie für **30** nicht möglich, da das Quadrupolmoment des ^{75}As -Kerns sich für die NMR-Spektroskopie nicht eignet. Doch lässt sowohl das identische Reaktionsverhalten wie die gleichen Strukturmerkmale auf das Auftreten der Fluktuation schließen. Zusätzliche Hinweise für das dynamische Verhalten in Lösung liefert die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, indem verbreiterte Signale für die organischen Liganden beobachtet werden.

Verbindung **31** kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* des monoklinen Kristallsystems in Form brauner Plättchen. Die Molekülstruktur mit einigen ausgewählten Bindungslängen und -winkel ist in Abbildung 52 wiedergegeben. Verbindung **31** ist das Arsenanalogen zu **30** und isostrukturell zu dieser. Das zentrale Strukturmotiv ist auch hier ein Tetraarsacyclobutanring. Die Brückenkopfatome werden von einem $[\text{Cp}''\text{Zr}]$ -Fragment verbrückt, während in die Brückenkopf-As–As-Bindung ein $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragment insertiert ist. Zusätzlich koordiniert ein an ein Zr-gebundenes As-Atom an Co. Strukturell ähnelt die Verbindung dem Edukt $[\text{Cp}''\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$.

$\text{As}_4)$] (**17**). Die As–As-Bindungsabstände variieren mit Werten von $2.4673(5)$ Å bis $2.4859(4)$ Å nur wenig und sind nur etwas verlängert als die bei **17** mit Werten von $2.4573(4)$ Å bis $2.4650(4)$ Å. Bemerkenswerterweise ist der verlängerte Zr1–As1 -Abstand mit $2.7690(4)$ Å auf die Koordination von Cobalt an As1 zurückzuführen. Dagegen ist der Zr1–As4 -Abstand mit $2.6601(3)$ Å beinahe gleich groß wie der Zr–As -Abstand bei **17** ($2.6621(4)$ Å und $2.6655(4)$ Å). Interessanterweise ist die Verlängerung der Zr1–P1 -Bindung in der P-analogen Verbindung **30** nicht so ausgeprägt wie im Falle von **31**.

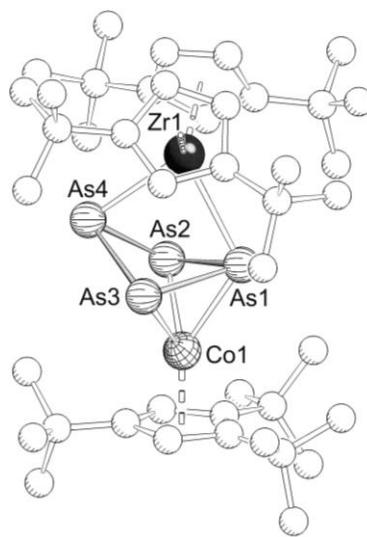
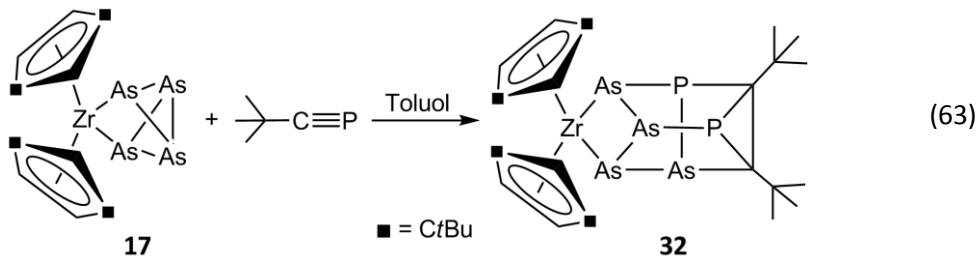


Abbildung 52: Molekülstruktur von **31** im Kristall (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 $2.4776(4)$, As1–As3 $2.4841(3)$, As2–As4 $2.4859(4)$, As3–As4 $2.4673(5)$, Zr1–As1 $2.7690(4)$, Zr1–As4 $2.6601(3)$, Co1–As1 $2.4158(4)$, Co1–As2 $2.3111(6)$, Co1–As3 $2.3134(4)$, $\text{As2} \cdots \text{As3}$ $3.0425(5)$; As2–As4–As3 $75.79(1)$, As2–As1–As3 $75.64(1)$, As1–As3–As4 $90.89(2)$, As1–As2–As4 $90.61(1)$, As1–Zr1–As4 $81.04(1)$, Zr1–As1–As3 $77.51(1)$, Zr1–As1–As2 $76.94(1)$, Zr1–As4–As2 $78.88(1)$, Zr1–As4–As3 $79.90(1)$, As1–Co1–As3 $63.33(1)$, As1–Co1–As2 $63.18(2)$, As2–Co1–As3 $82.28(2)$.

3.4.12 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-As}_4\text{P}_2(\text{CtBu})_2\}]$ (32)

Eine Lösung von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ wird mit **17** in siedendem Toluol für mehrere Tage umgesetzt, wobei drei zusätzliche Portionen $t\text{BuC}\equiv\text{P}$, abhängig vom Verbrauch von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$, hinzugegeben werden. Der Reaktionsfortschritt wird mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie kontrolliert. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge befinden sich jedoch mehrere Reaktionsprodukte in der Lösung, die bislang allerdings nicht identifiziert werden konnten. Das bisher einzige Reaktionsprodukt, das kristallisiert werden konnte, ist die Käfigverbindung $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-As}_4\text{P}_2(\text{CtBu})_2\}]$ (**32**) (Gleichung 59). Die Ausbeute von 37 % kann aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung bestimmt werden. Diese Reaktion wurde bereits von *M. Eberl* im Rahmen ihrer Dissertation mit der Phosphoranalogen Verbindung $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ und *tert*-Butylphosphphaalkin durchgeführt.^[52] Dabei konnten die drei Reaktionsprodukte $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^2\text{-P}_3\text{CtBu})]$ (**3-G**), $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{CtBu})_2\}]$ (**3-H**) und $[\text{P}_6(\text{CtBu})_4]$ (**3-I**) identifiziert und charakterisiert werden (Gleichung 64).



Verbindung **32** stellt einen gemischten P_nAs_m -Ligandkomplex dar, dessen Struktur analog zu **3-H** ist. Durch die Einführung von As-Atomen in den Käfig von **32**, lassen sich anhand der Positionen der As-Atome Rückschlüsse über den Bildungsweg von **32** bzw. **3-H** ziehen. Die Darstellung von **32** kann als Additionsprodukt von zwei Molekülen *tert*-Butylphosphphaalkin und einem Molekül **17** beschrieben werden. In Abbildung 53 ist ein möglicher Bildungsweg für **32** formuliert. Im ersten Schritt wird ein Molekül $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ in die As2–As5-Bindung (Abbildung 53) insertiert. Es bildet sich das Zwischenprodukt **3-D**, zu dem ein zweites Molekül $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ addiert wird. Dabei wird es in die As2–As4-Bindung eingeschoben. Das daraus resultierende Zwischenprodukt **3-E** wird durch [2+2]-Cycloaddition zu dem Produkt **3-F**, wobei eine Bindung zwischen den Phosphoratomen P1 und P1A und zwischen den Kohlenstoffatomen geknüpft wird. In **3-F** erfolgt die zweite Umlagerung, wobei die Bindung P1–P1A und As2–C1 gebrochen und die Bindungen P1–C1 und As2–P1A neu geknüpft werden (Diese Bindungen sind in der Abbildung etwas dicker dargestellt).

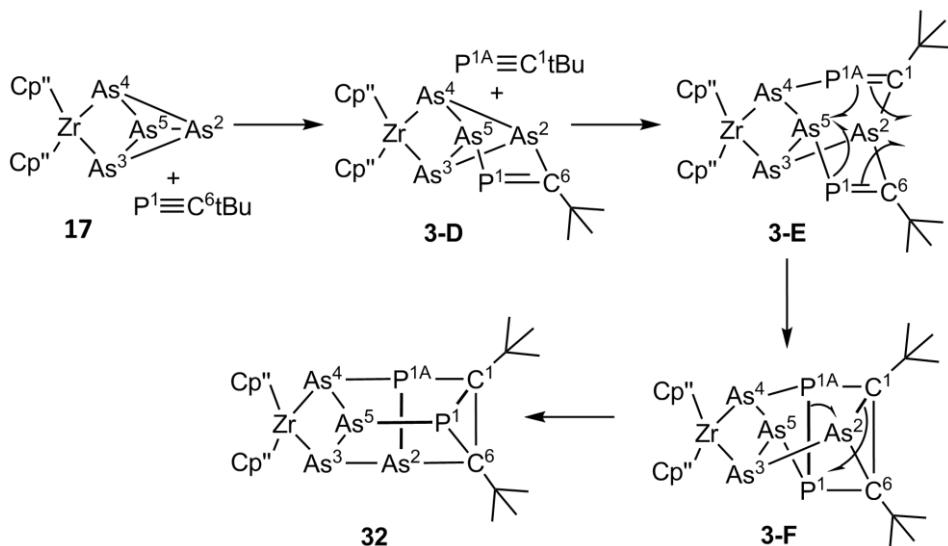
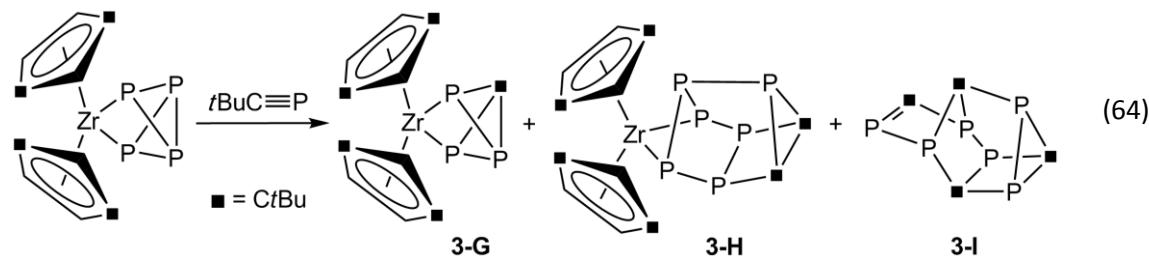


Abbildung 53: Möglicher Bildungsweg von **32**. Die Bezeichnung der Atome erfolgt anhand der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse.

Bei der Reaktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ konnten die Verbindungen **3-G** bis **3-I** identifiziert werden (Gleichung 64). Bei der Reaktion von **17** mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ ist die Bildung von zu **3-G** bis **3-I** analogen Verbindungen wahrscheinlich, konnten jedoch bislang nicht isoliert werden.



Verbindung **32** löst sich sehr gut in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln wie *n*-Hexan, Toluol, CH_2Cl_2 oder THF. Im FD-Massenspektrum in Toluol wird der Molekülionenpeak mit dem passenden Isotopenmuster bei $m/z = 943.8$ detektiert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur zeigt vier Singulets (δ [ppm] = 1.03, 1.07, 1.18, 1.26) für die *tert*-Butylgruppen an den Cp'' -Ringen und zwei Singulets für die *tert*-Butylgruppen in der $\text{As}_4\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2$ -Einheit. Die CH-Protonen an den Cp'' -Liganden erscheinen hochfeldverschoben bei δ [ppm] = 5.04 (H^6), 5.15 (H^5), 5.26 (H^4), 6.99 (H^3), 7.09 (H^2) und 7.26 (H^1). Die großen Unterschiede in der chemischen Verschiebung zusammen mit der Nichtäquivalenz der Signale führt zu der Hypothese, dass die Rotation der Cp'' -Liganden gehemmt ist. In Abbildung 54 ist die Zuordnung der Wasserstoffatome abgebildet. Die starke Tieffeldverschiebung der Atome H^1 , H^2 und H^3 ist aus dem Aufbau der Käfigverbindung zu erklären. Die freien Elektronenpaare

der Atome As^5 , As^1 und P^{2A} weisen genau in Richtung der Wasserstoffatome H^1 , H^2 und H^3 der Cp'' -Liganden, wodurch die Entschirmung verursacht wird. Dagegen werden die H-Atome H^4 , H^5 und H^6 von den freien Elektronenpaaren nicht beeinflusst und sind zu höherem Feld verschoben. Dasselbe Verhalten wird für die Phosphor-Verbindung $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-P}_6(\text{CtBu})_2\}]$ (**3-H**) beobachtet.^[119]

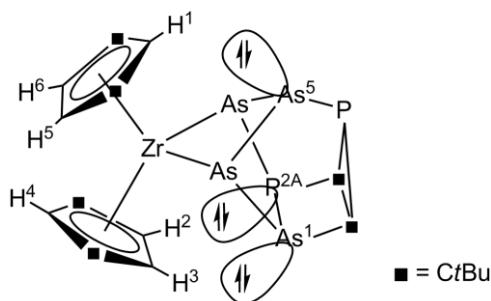


Abbildung 54: Beeinflussung einiger H-Atome durch die freien Elektronenpaare am Arsen bzw. Phosphor.

Für die beiden Phosphoratome werden im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts bei -36.5 ppm und 68.5 ppm mit der Kopplungskonstante von $^2J_{\text{PP}} = 15.6$ Hz erhalten. Verbindung **32** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems in Form roter Plättchen. Die Molekülstruktur und einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 55 abgebildet.

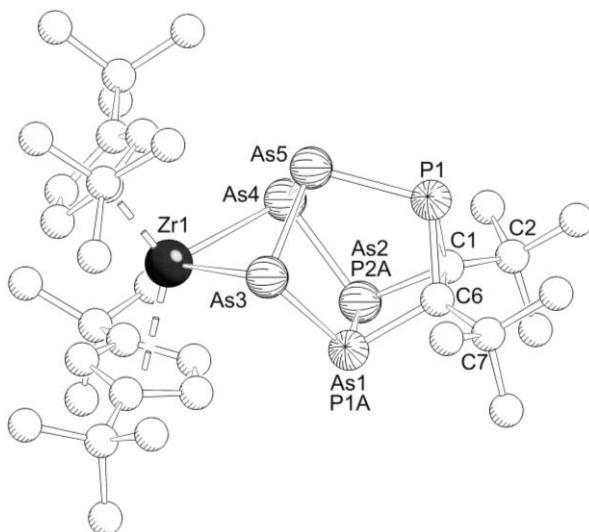


Abbildung 55: Molekülstruktur von **32** im Kristall (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–P2A 2.3517(13), As1–As3 2.3334(12), As2–As4 2.3801(10), As3–As5 2.4340(8), As4–As5 2.4262(9), As3–As4 3.6384(7), As5–P1 2.3302(16), As1–C6 1.924(6), As2–C1 1.983(6), P1–C1 1.855(6), P1–C6 1.870(6), C1–C6 1.563(8); As1–C6–P1 115.9(3), As2–C1–P1 115.3(3), As5–P1–C6 108.52(19), As5–P1–C1 109.1(2), P1–As5–As3 96.18(4), P1–As5–As4 97.62(4), As4–As2–C1 103.00(17), As3–As1–C6 103.28(18), As3–As1–As2 105.68(5), As4–As2–As1 103.00(17), As3–As5–As4 96.94(3), C1–P1–C6 49.6(3), As2–C1–C6 101.1(4), As1–C6–C1 102.2(4), As3–Zr1–As4 81.65(2), Zr1–As3–As5 80.64(3), Zr1–As3–As1 97.98(3).

Das zentrale Strukturmerkmal von **32** ist der $\text{ZrAs}_4\text{P}_2\text{C}_2$ -Käfig, der von zwei Cp'' -Liganden am Zirkoniumatom koordiniert wird. Diese Käfigverbindung besitzt eine Cunean-ähnliche Struktur, die aus vier Arsen-, zwei Phosphor- und zwei Kohlenstoffatomen aufgebaut ist. Dabei ist das $[\text{Cp}''_2\text{Zr}]$ -Fragment in eine As–As-Bindung insertiert. Die Ausbildung einer Cuneanstruktur wird häufig bei Polyphosphorverbindungen beobachtet, wie beispielsweise beim Hittorf'schen Phosphor. Berechnungen zufolge wird die Cuneanstruktur ebenso als Minimumstruktur für ein hypothetisches P_8 -Molekül postuliert.^[120]

Im Festkörper liegt die Verbindung zu 38.5% wie in Abbildung 56 abgebildet als Isomer **32** vor. Verbindung **32'** repräsentiert das Enantiomer zu **32**, hier wird die Position As1 von P1A und P2A von As2 besetzt. In dieser Konfiguration liegt die Verbindung ebenso zu 38.5% im Festkörper vor. Somit liegt die Verbindung zu 77% als $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-As}_3\text{P}_2(\text{CtBu})_2\}]$ vor und zu 23% als $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-As}_3\text{P}_3(\text{CtBu})_2\}]$ (**32''**).

Die Zusammensetzung der Verbindung im Festkörper ist anhand der kristallographischen Daten zu $[\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-}(\text{As}_3\text{P})_{0.77}(\text{As}_2\text{P}_2)_{0.23}(\text{CtBu})_2\}]$ erfolgt. Das bedeutet, dass Positionen As1 bzw. As2 teilweise mit P besetzt sind, was auf das Vorhandensein von **32''** im Kristall hinweist. Zur Veranschaulichung dieses Merkmals soll Abbildung 56 dienen.

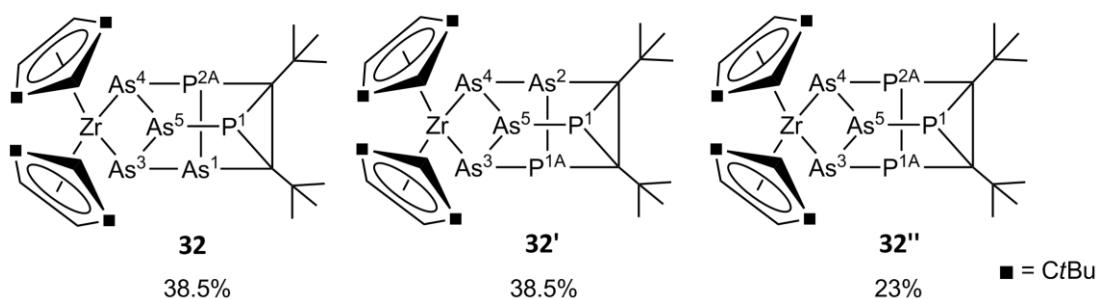


Abbildung 56: Mögliche Strukturisomere von **32**.

Hinweise für das Vorhandensein von **32''** erhält man durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Ihr kann ein Dublett bei $\delta = 67.9$ ppm mit einer $^2J_{\text{pp}}$ -Kopplungskonstante von 16.4 Hz und ein pseudo-Triplett bei $\delta = -32.9$ ppm mit derselben Kopplungskonstante zugeordnet werden. Allerdings liegt Verbindung **32''** laut NMR-Spektroskopie nur zu 2.7 % neben **32** vor. Die Bildung der Verbindung ist vermutlich auf die extremen Reaktionsbedingungen (mehrere Tage bei 95°C unter Druck) zurückzuführen, wobei sich möglicherweise auch $t\text{BuC}\equiv\text{As}$ als Eliminierungsreagenz bildet.

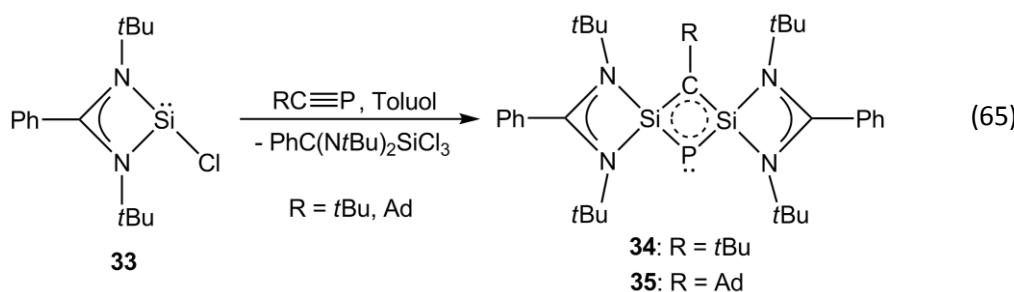
Die As–As-Bindungslängen variieren von 2.3334(12) Å bis 2.4340(8) Å und liegen damit im Bereich von As–As-Einfachbindungen (2.435 Å).^[28] Die P–C-Bindungslänge beträgt 1.855(6) Å und 1.870(6) Å und liegt im Bereich einer Einfachbindung. Damit ist sie auch fast genauso lang wie in der Phosphoranalogen Verbindung **3-H** (1.871(5) Å und 1.890(6) Å). Da die Lagen der Atome AS1/P1A und As2/P2A nicht voneinander unabhängig verfeinert werden können, werden diese Bindungslängen hier nicht diskutiert. Die As5–P1-Bindung entspricht mit 2.3302(16) Å einer typischen As–P-Bindung. Der Winkel As3–Zr1–As4 am Zirkonium ist mit 81.65(2)° nicht so spitz wie der entsprechende Winkel in der Phosphoranalogen Verbindung **3-H** (76.85(6)°).

3.5 Das Reaktionsverhalten von Phosphaalkinen gegenüber $\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiCl}$ (33)

Durch die erstmalige Darstellung des Chlor-Silylens $[\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiCl}]$ im Jahr 2006^[121] durch Roesky *et al.* wurden neue Synthesewege in der Chemie des Siliziums eröffnet. So reagiert beispielsweise $\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiCl}$ mit Diphenylalkin $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ zu einem stabilen 1,2-Disilacyclobuten-Derivat (Gleichung 28).^[74] Aufgrund dieser Tatsache lag es nahe, das Reaktionsverhalten von **33** gegenüber verschiedenen Phosphaalkinen wie $t\text{BuC}\equiv\text{P}$, $\text{MesC}\equiv\text{P}$ und $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ zu untersuchen.

3.5.1 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Si})_2\text{PCtBu}]$ (34)

Die Darstellung von **34** bzw. **36** erfolgt, indem eine Lösung von **33** mit dem entsprechenden Phosphaalkin (**34**: $t\text{BuC}\equiv\text{P}$, **36**: $\text{MesC}\equiv\text{P}$) bei -50°C bzw. -80°C zur Reaktion gebracht wird. Dabei lässt sich ein Farbwechsel von gelb nach (orange-) rot beobachten. Um für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **34** bzw. **36** zu erhalten, wird die konzentrierte Lösung bei -30°C gelagert (Gleichung 65). Die dabei resultierende Ausbeute von 18 % für **34** bzw. 17 % für **36** bezieht sich jeweils auf das isolierte kristalline Produkt.



Die Reaktion von $\text{RC}\equiv\text{P}$ mit **33** führt zur Bildung eines Phospha-1,3-disilacyclobutadien-Derivats $[(\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Si})_2\text{PCR}]$ ($\text{R} = t\text{Bu}$ (**34**), $\text{R} = \text{Mes}$ (**36**)) mit drei Heteroatomen in dem Butadienring, wobei eine $\text{C}\equiv\text{P}$ -Bindung gespalten wird.

Verbindung **34** und **36** löst sich sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln. Im ^1H -NMR-Spektrum in Toluol-d_8 bei Raumtemperatur wird für **34** das Singulett bei 1.43 ppm (1.38 ppm für **36** in C_6D_6) den $t\text{Bu}$ -Gruppen am N-Atom und das Singulett bei 1.60 ppm der $t\text{Bu}$ -Gruppe des Si-C-Si-P Vierrings zugeordnet. Für **36** erscheint jeweils ein Singulett bei 2.38 ppm und 2.94 ppm für die Methylgruppen am Mesitylrest; die beiden CH-Protonen am Mesitylrest können im Bereich von 7.10-7.12 ppm detektiert werden. Die N-gebundenen $t\text{Bu}$ -Gruppen in **34** und **36** erscheinen tieffeldverschoben im Vergleich zum Edukt **33** ($\delta = 1.08 \text{ ppm}$)^[68] oder zum Adamantyl-Analogon $[(\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Si})_2\text{PCAd}]$ (**35**) ($\delta = 1.26 \text{ ppm}$).^[68] Die Signale für die

Phenylgruppen liegen für **34** im Bereich von 6.90-7.15 ppm (für **36**: 6.70-6.93 ppm), können jedoch aufgrund der Überlagerung mit den Signalen von Toluol nicht eindeutig zugeordnet werden. Sowohl im ^{31}P -, als auch im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wird für das P-Atom in **34** ein scharfes Singulett bei -203.9 ppm (für **36**: -182.3 ppm) detektiert, welches zu tieferem Feld als in **35** ($\delta = -243$ ppm)^[68] verschoben ist. Diese Tieffeldverschiebung ist ein Hinweis auf das zwitterionische Verhalten von sowohl **34**, als auch **36** (Abbildung 57). Im ^{29}Si -NMR-Spektrum von **34** wird ein Dublett bei -6.7 ppm (für **36**: -2.5 ppm) mit einer $^1\text{J}_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstante von 93.1 Hz (für **36**: $^1\text{J}_{\text{SiP}} = 89$ Hz) erhalten.

Das zentrale Strukturmotiv von **34**, **35** und **36** lässt sich mit zwei Grenzstrukturen **3-J** oder **3-K** (Abbildung 57) umschreiben. Zum einen kann die Bindungssituation im Vierring mit einem delokalisierten π -System beschrieben werden. Da Cyclobutadien-Ringsysteme antiaromatisch sind, sind sie äußerst instabil. Die Einführung von Heteroatomen in diese Ringe führt allerdings zur Stabilisierung dieser und ermöglicht deren Existenz. Bisher sind viergliedrige ungesättigten Heterocyclen mit Silizium und Phosphor nicht bekannt. In der zwitterionischen Beschreibung von **34** ist die positive Ladung am Si-C-Si-Fragment und die negative Ladung am Phosphor lokalisiert. Die Ylid-Struktur **3-K** ist wahrscheinlicher, was durch die Bindungssituation im Vierring bekräftigt wird. Diese Beobachtung wurde auch von *Frank et al.* für einen gemischtvalenten Tetraphosphet-Komplex R_4P_4 ($\text{R} = \text{Me}_2\text{SiN}_2\text{tBu}_2$) gemacht, die dann auch durch Berechnungen der Ladungsdichte des P_4 -Ringes bestätigt wurde.^[122]

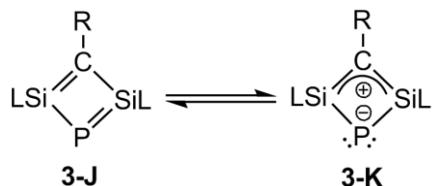


Abbildung 57: Mögliche Grenzstrukturen von **34** bzw. **36**.

Im FD-Massenspektrum in Toluol wird der Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenpattern für **34** bei $m/z = 618.6$ und für **36** bei $m/z = 680.3$ nachgewiesen. Auch die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung sowohl für **34** als auch **36**. Im Falle von **36** wurde eine weitere Reaktion in Benzol durchgeführt, und die daraus resultierenden Kristalle für die Elementaranalyse verwendet. Laut dieser wird das Lösungsmittel nicht vollständig aus dem Kristallgitter entfernt. Die Zusammensetzung der Verbindung mit dem Einschluss eines halben Moleküls C_6H_6 wird auch bestätigt.

Die Molekülstruktur von **34** im Festkörper mit ausgewählten Bindungslängen und -winkeln ist in Abbildung 58 gezeigt, für **36** ist diese in Abbildung 59 wiedergegeben. Verbindung **34**

kristallisiert in der azentrischen Raumgruppe $C2$ des monoklinen Kristallsystems in Form von orangen Stäbchen. Verbindung **36** dagegen kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form oranger Leisten oder roter Prismen. Das zentrale Strukturelement von **34** und **36** besteht aus einem Vierring von zwei Silicium-, einem Phosphor- und einem Kohlenstoffatom.

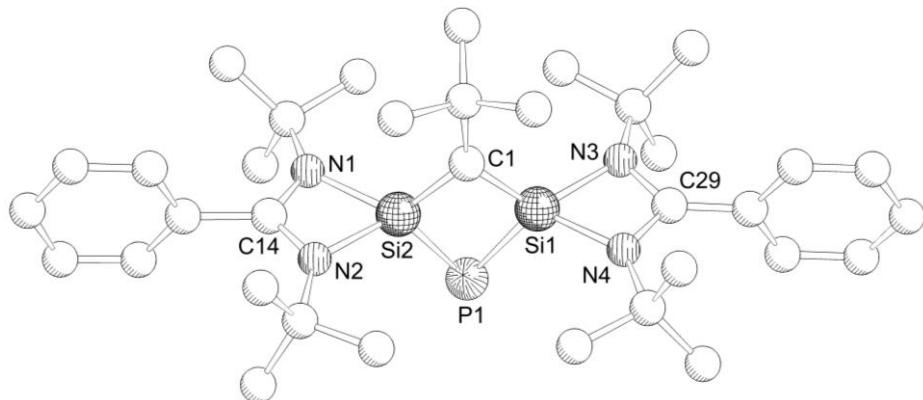


Abbildung 58: Molekülstruktur von **34** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.) Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: N3–Si1 1.841(4), N4–Si1 1.850(3), N1–Si2 1.881(3), N2–Si2 1.890(4), P1–Si1 2.2029(17), P1–Si2 2.1795(16), C1–Si1 1.777(4), C1–Si2 1.737(4), Si1…Si2 2.4730(13); Si1–P1–Si2 68.70(5), C1–Si1–P1 99.81(13), Si1–C1–Si2 89.44(18), C1–Si2–P1 102.03(13), N3–Si1–C1 124.97(19), N4–Si1–P1 118.46(14), N1–Si2–C1 122.54(19), N2–Si2–P1 120.14(14), N1–Si2–N2 68.93(15), N3–Si1–N4 71.29(16), N1–C14–N2 109.5(3), N3–C29–N4 103.3(3).

Die Si-Atome haben eine verzerrte tetraedrische Umgebung und werden jeweils über die beiden Stickstoffatome des Amidinato-Ligand $\text{PhCN}_2t\text{Bu}_2$ koordiniert. Am Kohlenstoffatom des Vierrings befindet sich in **34** die $t\text{Bu}$ -Gruppe vom $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ und in **36** der Mesitylrest des $\text{MesC}\equiv\text{P}$. Die P–Si-Bindungslänge für **34** (2.2029(17) \AA , 2.1795(16) \AA) und **36** (2.1684(6) \AA , 2.1716(6) \AA) liegt im selben Bereich wie in **35** (2.1894(7) \AA , 2.2012(7) \AA).^[68] Somit sind diese Bindungslängen etwas kürzer als eine P–Si-Einfachbindung mit 2.25 \AA ,^[123] jedoch etwas länger als eine P–Si-Doppelbindung mit 2.09 \AA .^[124] Der Winkel am P-Atom für **34** (68.70(5) $^\circ$) und **36** (69.49(2) $^\circ$) ist ähnlich groß und vergleichbar mit dem in **35** (68.86 $^\circ$).^[68] Anders als für **36** (1.8131(16) \AA , 1.8168(16) \AA) ist der Si–C-Abstand in **34** mit 1.777(4) \AA und 1.737(4) \AA um einiges kürzer, als der in der Literatur beschriebene (1.86–1.93 \AA)^[125] für eine Si–C-Einfachbindung und fällt damit zum Teil in den Bereich einer Si–C-Doppelbindung (1.764 \AA).^[126] Demzufolge kann der Vierring basierend auf den geometrischen Parametern mit einer zwitterionischen Struktur beschrieben werden, wo die positive Ladung auf dem Si–C–Si-Fragment und die negative Ladung auf dem Phosphor lokalisiert ist. Die Si–C-Bindungslängen von **34**, **35** (1.7808(18) \AA , 1.7834(18) \AA)^[68] und

36 weichen etwas mehr voneinander ab. Interessant ist der gegenläufige Trend der Si–P- und Si–C-Bindungslängen zwischen **34** und **36**. Während die Si–P-Bindung in **36** kürzer als in **34** ist, ist die Si–C-Bindung länger als in **34**.

Sowohl das Kohlenstoffatom, wie auch das Phosphoratom im Vierring weisen eine trigonal planare Geometrie auf. Der interatomare Si1…Si2-Abstand in **34** (2.4730(13) Å), **35** (2.48 Å)^[68] und **36** (2.4733(6) Å) ist beinahe gleich lang und stellt keine Bindung mehr dar.

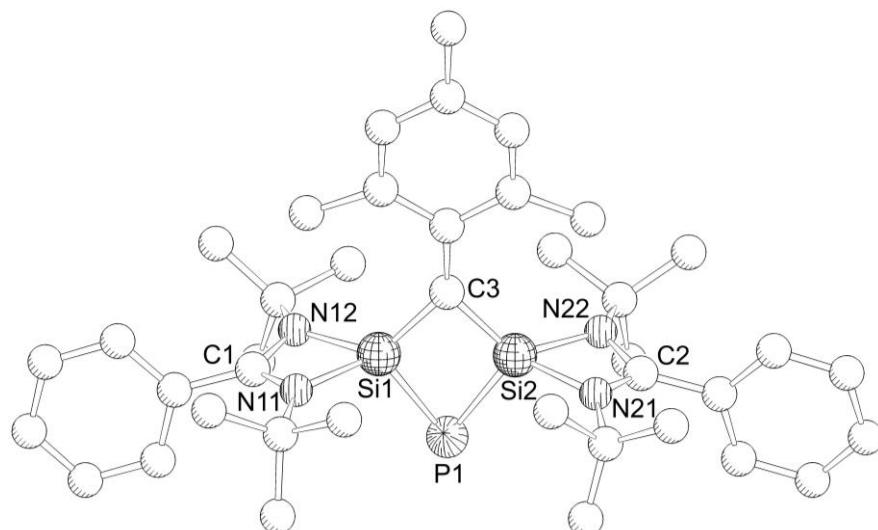
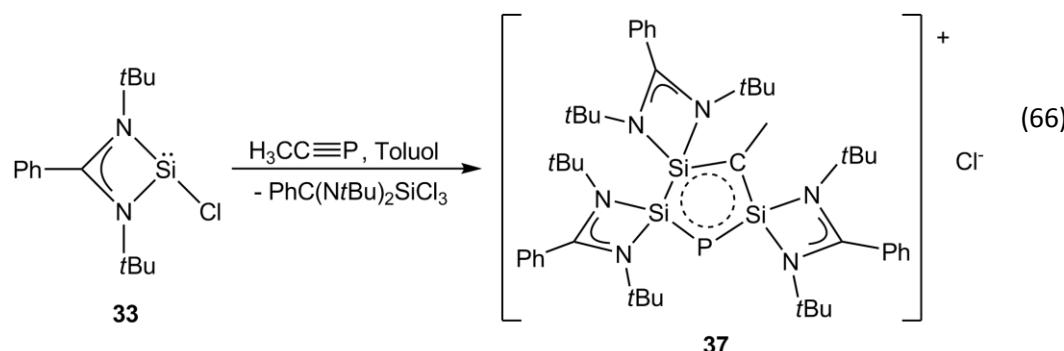


Abbildung 59: Molekülstruktur von **36** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.) Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: N12–Si1 1.8598(13), N11–Si1 1.8512(13), N22–Si2 1.8533(13), N21–Si2 1.8617(13), P1–Si1 2.1684(6), P1–Si2 2.1713(6), C3–Si1 1.8131(16), C3–Si2 1.8168(16), Si1…Si2 2.4733(6); Si1–P1–Si2 69.49(2), C3–Si1–P1 102.41(5), C3–Si2–P1 102.17(5), Si1–C3–Si2 85.90(7), N11–Si1–C3 127.63(7), N12–Si1–P1 114.53(5), N21–Si2–C3 128.18(7), N22–Si2–P1 115.24(5), N21–Si2–N22 70.47(6), N11–Si1–N12 70.37(6), N21–C2–N22 106.67(13), N11–C1–N12 106.42(13).

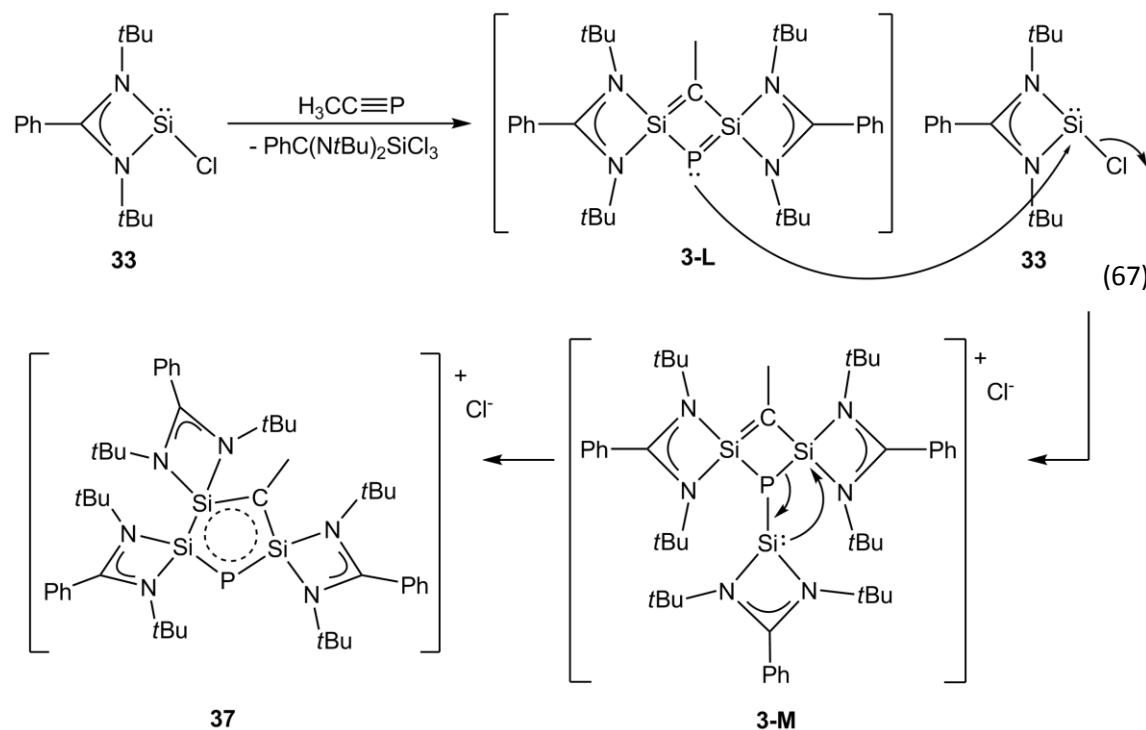
3.5.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{PCMe}] \text{Cl}$ (37)

Wie in dem Kapitel zuvor beschrieben wird bei der Reaktion des Chlorosilylens **33** mit Phosphaalkinen die Bildung eines Phospha-1,3-disilacyclobutan-Derivat CSi_2P beobachtet und somit ein neuer Zugang zu Heterozyklen bestehend aus C, Si und P eröffnet. Umso überraschender ist das Ergebnis der Reaktion von **33** mit Methylphosphaalkin. Bei dieser Reaktion wird ein stabiler fünfgliedriger Heterozyklus aus Kohlenstoff, Silizium und Phosphor gebildet. Diese Reaktion wurde im Rahmen eines Kooperationsprojektes mit dem Arbeitskreis um Prof. Dr. H. Roesky durchgeführt und veröffentlicht.^[127]

Eine Lösung von $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ wird bei -80°C zu einer Lösung von **33** in Toluol zugetropft und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Aufarbeitung werden für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **37** erhalten (Gleichung 66).



Der Reaktionsmechanismus der Reaktion (Gleichung 66) läuft vermutlich wie in Gleichung 67 gezeigt ab.^[127] Zuerst erfolgt die Bildung eines Phospha-1,3-disilacyclobutadiens $[(\text{PhC(NtBu)}_2\text{Si})_2\text{PCMe}]$ (**3-L**), ähnlich wie bei der Bildung von **34** und **36**. Durch die Verwendung der sterisch wenig anspruchsvollen Me-Gruppe anstatt *tert*-Butyl oder Adamantyl, ist die Verkipfung in Richtung des C-Atoms der beiden Amidinato-Liganden in **3-L** möglich. Das führt zur Reduzierung der sterischen Abschirmung am P, wodurch die Nucleophilie des Phosphors verstärkt wird. Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt ein nucleophiler Angriff von **3-L** auf **33**. Dabei wird Cl^- eliminiert und **3-M** gebildet. Der Si_2CP -Ring von **3-M** wird durch eine $\text{Si}-\text{P}$ -Bindung erweitert. Nach einer Umlagerung und der Knüpfung einer $\text{Si}-\text{Si}$ -Bindung entsteht schließlich Verbindung **37**.



Verbindung **37** ist ein heteroatomares Analogon zu $C_5H_5^+$, welches aber bislang noch nicht nachgewiesen wurde. In Analogie zu Cyclopentadien wäre das Anion von **37** zu erwarten. Cyclovoltammmographische Untersuchungen von **37** in THF zeigen jedoch, dass die reduzierte Spezies nicht stabil ist (Abbildung 60). Eine nicht reversible Reduktion beobachtet man bei $E_{1/2} = 2.224$ V.

Verbindung **37** ist sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich, jedoch stabil bei Raumtemperatur unter Inertgas-Atmosphäre. Sie ist in polaren Lösungsmitteln wie THF und Diethylether sehr gut löslich, löst sich aber auch teilweise in Toluol und Benzol. Im 1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 bei Raumtemperatur erhält man für die Methylprotonen ein Singulett bei 0.28 ppm. Den *t*Bu-Protonen der Amidinato-Liganden wird ein breites Signal bei 1.41 ppm zugeordnet. Im Vergleich zu dem entsprechenden Singulett im Edukt **33** ($\delta = 1.08$ ppm)^[127] erscheint es stark tieffeldverschoben, jedoch im ähnlichen Bereich wie in **34** ($\delta = 1.38$ ppm). Für das Phosphoratom detektiert man im ^{31}P - und im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett bei -272.1 ppm, das stark hochfeldverschoben ist, verglichen mit **34** ($\delta = -203.9$ ppm) oder **36** ($\delta = -182.3$ ppm). Durch die unterschiedliche Umgebung sind die drei Si-Atome alle magnetisch nicht äquivalent und man detektiert im ^{29}Si -NMR-Spektrum drei Singulets bei 19.3 ppm, 22.0 ppm und 63.9 ppm.

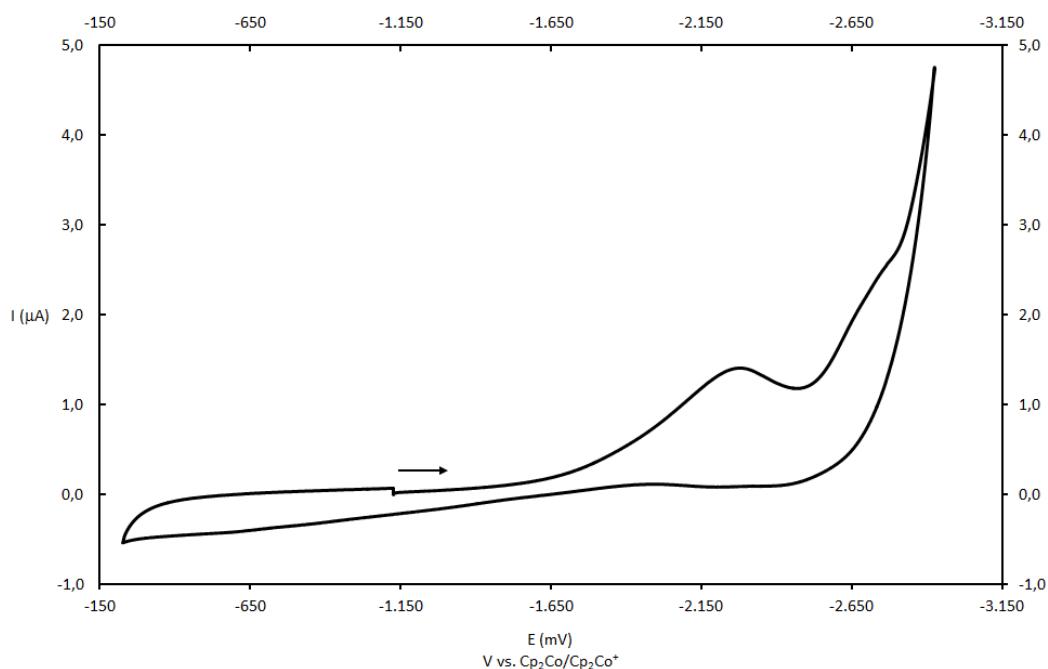


Abbildung 60: Cyclovoltammogramm von **37** in THF. Referenzierung gegen Cp_2Co/Cp_2Co^+ , Leitelektrolyt: $[Bu_4N][PF_6]$.

Im EI-Massenspektrum von **37** in Toluol detektiert man den Molekülionenpeak mit dem richtigen Isotopenmuster bei $m/z = 870$. Die Elementaranalyse bestätigt die Zusammensetzung der Verbindung.

Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 61 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] sind darunter aufgeführt. Verbindung **37** kristallisiert in der Raumgruppe $P3_212$ des trigonalen Kristallsystems in Form grüner Prismen.

Das zentrale Strukturmotiv von **37** ist der planare fünfgliedrige CSi_3P -Ring, bestehend aus drei Siliziumatomen, einem Phosphor- und einem Kohlenstoffatom. An den Siliziumatomen koordiniert jeweils ein Amidinato-Ligand über seine beiden N-Atome und am Kohlenstoff des Ringes befindet sich die Methylgruppe des Methylphosphphaalkins. Die Verbindung liegt als Salz vor mit einem Chloridion als Gegenion. Die Siliziumatome weisen jeweils eine tetraedrische Umgebung auf. Die $\text{Si1-Si1}'$ -Bindung fällt mit $2.371(2)$ \AA in den Bereich einer Si-Si-Einfachbindung und ist nur um 0.03 \AA länger als die Summe der kovalenten Radien der Siliziumatome.^[128]

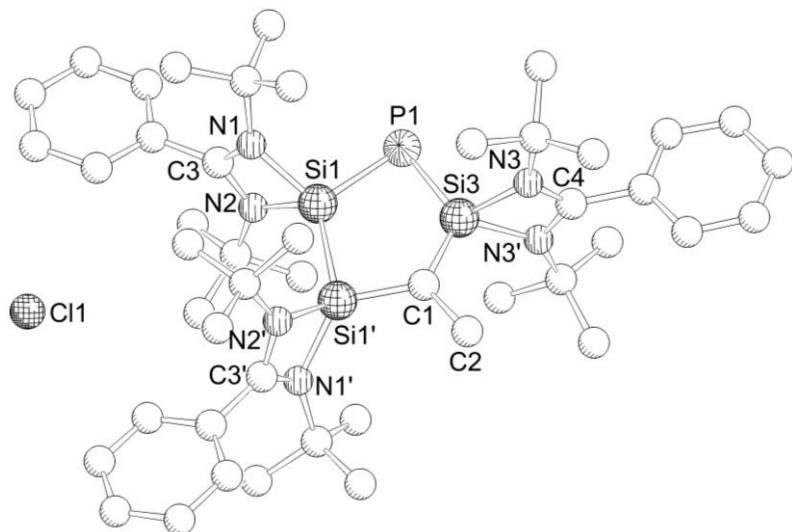


Abbildung 61: Molekülstruktur von **37** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.) Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: P1-Si1 2.169(2), P1-Si3 2.175(5), Si3-C1 1.769(7), Si1'-C1 1.784(5), $\text{Si1-Si1}'$ 2.371(2), C1-C2 1.546(8), Si1-N1 1.852(3), Si1-N2 1.849(3), Si3-N3 1.846(7), $\text{Si3-N3}'$ 1.862(7); Si1-P1-Si3 84.90(10), $\text{P1-Si1-Si1}'$ 117.85(5), P1-Si3-C1 123.2(2), $\text{Si3-C1-Si1}'$ 121.0(3), C1-Si1'-Si1 92.58(19), $\text{C2-C1-Si1}'$ 118.7(4), C2-C1-Si3 120.4(4).

Die Amidinato-Liganden stehen mit 84.96° , 86.56° und 87.25° beinahe senkrecht zur Fünfring-Ebene. Die Si-C-Bindungen liegen mit $1.769(7)$ \AA und $1.784(5)$ \AA im Bereich zwischen einer Si-C-Einfachbindung (1.86 - 1.93 \AA)^[125] und einer Si-C-Doppelbindung (1.764 \AA),^[126] ebenso wie in **34** ($1.777(4)$ \AA , $1.737(4)$ \AA) und **36** ($1.8131(16)$ \AA , $1.8168(16)$ \AA). Das Kohlenstoffatom im Ring

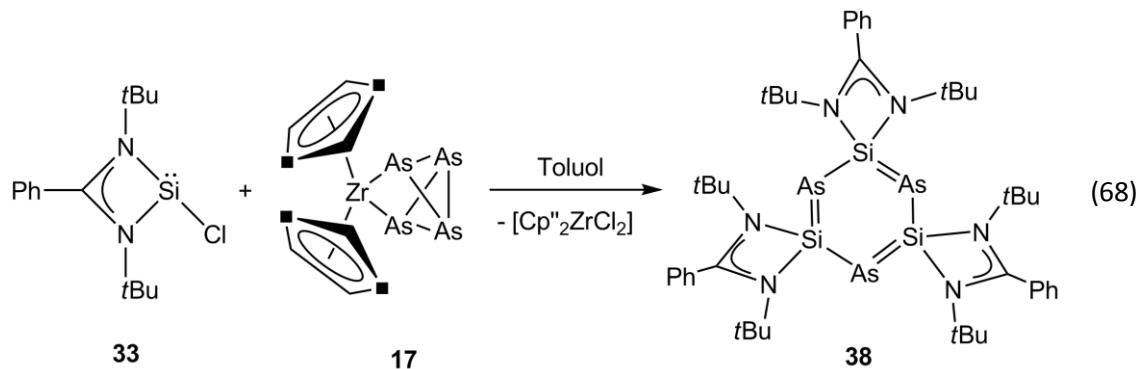
weist eine trigonal planare Umgebung auf. Der Si₃–C1–Si1'-Winkel am C-Atom beträgt 121.0(3)° und die C–C–Si-Winkel sind mit 118(4)° und 120.4(4)° auch annähernd gleich groß. Die P–Si-Bindungslängen liegen mit 2.169(2) Å und 2.175(5) Å im Bereich von P–Si-Einfach- und P=Si-Doppelbindungen (2.25 Å^[123] und 2.09 Å^[129]).

3.6 Das Reaktionsverhalten von PhC(NtBu)₂SiR (R = Cl (33), N(TMS)₂ (39)) gegenüber [Cp^{''}₂Zr(η^{1:1}-As₄)] und As₄

Trotz intensiver Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Silylene kommt die Entwicklung nur langsam voran. Der Grund hierfür sind die begrenzten Synthesemethoden. Die beiden Silylene **33** und **39** jedoch lassen sich in guten Ausbeuten herstellen und eröffnen damit neue Wege in der Forschung. Wie im folgenden Kapitel gezeigt wird, erhält man im Falle von Arsen und Phosphor nicht immer isostrukturelle Verbindungen.

3.6.1 Synthese und Charakterisierung von [PhC(NtBu)₂Si]₃As₃ (38)

Durch Umsetzung von **17** mit **33** konnte Verbindung **38** dargestellt werden. Die Reaktion in Toluol bei -100°C liefert nach der Aufarbeitung Kristalle, die sich für die Einkristallröntgenbeugung eignen (Gleichung 68).



Aufgrund der geringen Kristallmenge konnte die Verbindung, bis auf die Kristallstrukturanalyse, nicht weiter charakterisiert werden.

Verbindung **38** kristallisiert in der Raumgruppe *Fddd* des orthorhombischen Kristallsystems in Form gelb-grünlicher Blöcke. Die Molekülstruktur im Festkörper mit ausgewählten Bindungslängen und -winkel ist in Abbildung 62 abgebildet.

Das zentrale Strukturmotiv von **38** ist ein Sechsring, der alternierend aus drei Arsen und drei Siliziumatomen besteht. Die Siliziumatome werden jeweils über die Stickstoffatome eines

Amidinato-Liganden koordiniert. Der Sechsring ist beinahe planar. Der Winkel zwischen der Ebene As1–As2–As2' und der Ebene Si1–Si1'–Si2 beträgt 11.5°. Die beiden Ebenen aus As2–Si1–As1–Si1' und As2–Si2–As2'–Si1' haben die Gerade entlang der Achse As2–Si1' gemeinsam und sind um 17.2° zueinander verkippt. Die drei Amidinato-Liganden stehen mit Winkeln von 88.85°, 85.31° und 85.30° fast senkrecht zu dem Ring, vergleichbar mit **37**, wo die Amidinato-Liganden mit Winkeln von 87.25°, 86.56° und 84.96° zum Fünfring stehen. Die Siliziumatome haben eine tetraedrische Umgebung mit N–Si–As-Winkeln von 103.15(1)° bis 114.82(1)°.

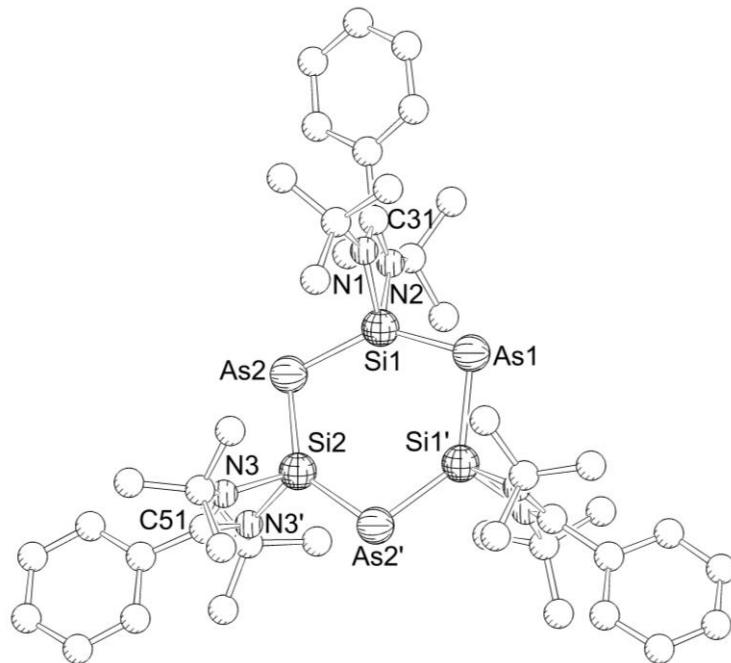


Abbildung 62: Molekülstruktur von **38** (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Nur ein Satz der fehlgeordneten Amidinato-Liganden und des As1-Atoms ist abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1–As1 2.367(3), Si1'–As1 2.157(3), Si1–As2 2.2630(10), Si1'–As2' 2.2630(10), Si2–As2 2.2606(6), Si2–As2' 2.2606(6), Si1–N1 1.862(3), Si1–N2 1.843(3), Si2–N3 1.870(3); As1–Si1–As2 139.31(7), As2–Si2–As2' 135.20(6), As1–Si1'–As2' 132.12(6), Si1–As1–Si1' 101.21(5), Si1–As2–Si2 102.72(4), N1–C31–N2 106.0(3), N3–C51–N3' 106.4(4).

Die Arsenatome weisen zum Silizium Bindungslängen von 2.157(3) Å bis 2.367(3) Å auf und liegen damit genau zwischen dem Bereich von Si=As-Doppel- und Si–As-Einfachbindungen (2.168 Å/2.359 Å).^[130] Die Bindungswinkel im Sechsring um die Si-Atome sind im Vergleich zu Benzol mit Werten von 132.12(6)° bis 139.31(7)° aufgeweitet. Dagegen sind die Winkel um die Arsenatome mit 101.21(5)° und 102.72(4)° spitzer. Sowohl die Amidinato-Liganden als auch das Arsenatom As1 sind auf zwei Positionen fehlgeordnet. Der Sechsring weicht leicht von der Planarität ab und das Arsenatom As1' ragt aus der Ebene heraus. Zur Veranschaulichung ist das As₃Si₃-Gerüst mit den beiden Lagen der fehlgeordneten As1-Atome in Abbildung 63 von der

Seite abgebildet. Ein fehlgeordnetes Arsenatom ist dunkler dargestellt, ebenso wie die Bindung. Das Arsenatom ist auf zwei Lagen mit 50 % Besetzung fehlgeordnet. Mittelt man jedoch die Bindungslängen und -winkel im Ringsystem, so gelangt man zu einem fast planaren Sechsring mit gleichen Bindungslängen (Mittelwert: 2.2619 Å). Der Mittelwert aller Bindungswinkel im Ring beträgt 118.88°.

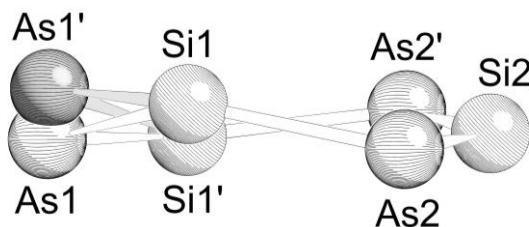


Abbildung 63: Sicht auf das As_3Si_3 -Gerüst von **38** von der Seite.

Kürzlich wurden von der Arbeitsgruppe um Y.-D. Wu theoretische Studien bezüglich der Aromatizität über siliziumhaltige Ringsysteme publiziert.^[131] Unter anderem wurde das Phosphoranaloge System zu **38**, $\text{L}_3\text{Si}_3\text{P}_3$ ($\text{L} = \text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si}$) (**3-N**), untersucht (Abbildung 64). Dabei kommt man zu der Erkenntnis, dass die Verteilung der π -Orbitale in **3-N** ähnlich wie in Benzol ist. Es wurden drei besetzte und drei nicht besetzte π -Orbitale gefunden.^[131]

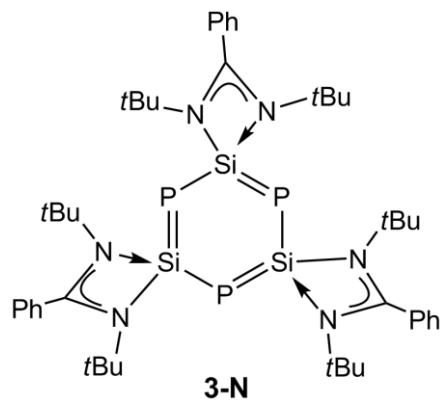


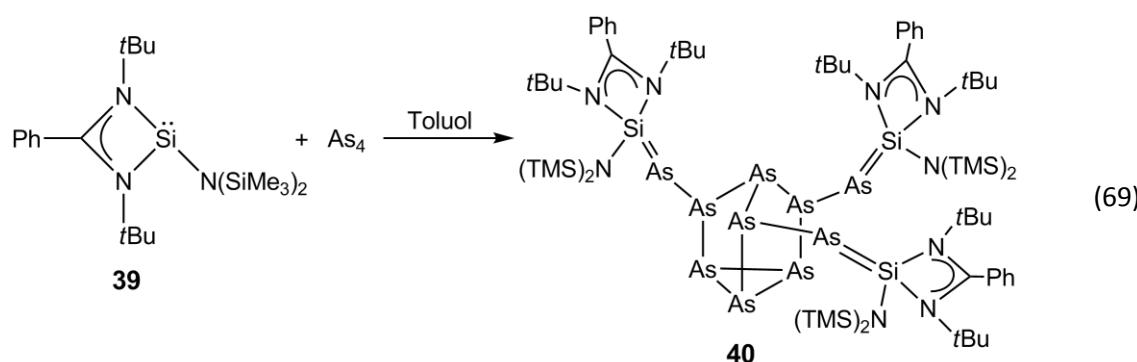
Abbildung 64: Struktur von $\text{L}_3\text{Si}_3\text{P}_3$ ($\text{L} = \text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si}$) (**3-N**).

Ebenso wird festgestellt, dass der berechnete Energieunterschied zwischen dem HOMO und dem LUMO in **3-N** aufgrund der Liganden kleiner ist als der in Benzol. Durch weitere Untersuchungen konnte abgeleitet werden, dass die Beteiligung von Heteroatomen aus der dritten Reihe des PSE sowohl die Aromatizität, als auch die Antiaromatizität des π -Systems verringert.

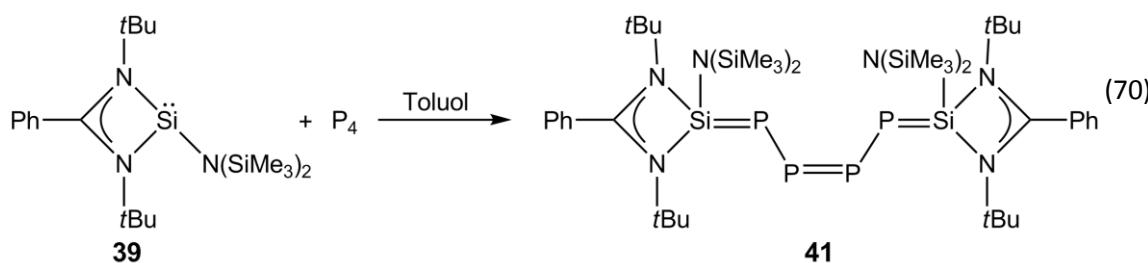
Durch die Analogie von Arsen und Phosphor können diese Eigenschaften des Aromaten von **3-N** zu einem bestimmten Grad auf die arsenanaloge Verbindung **38** übertragen werden.

3.6.2 Synthese und Charakterisierung von $\{[(\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Si})(\text{N}(\text{TMS})_2)]_3\text{As}_{10}\}$ (40)

Wird eine Lösung von $\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiN}(\text{TMS})_2$ (**39**) mit einer Lösung von gelbem Arsen in Toluol bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, so erhält man nach Aufarbeitung der Reaktionslösung für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von $\{[(\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Si})(\text{N}(\text{TMS})_2)]_3\text{As}_{10}\}$ (**40**) (Gleichung 69).



Interessanterweise führt die Reaktion von **39** mit weißem Phosphor, die von der Arbeitsgruppe um *Roesky* berichtet wurde (Gleichung 70), nicht zu dem P-Analogon von **40**, sondern zu einer neutralen acyclischen P_4 -Kette, welche durch zwei Silizium(II)bis(trimethylsilyl)amid-Liganden $[\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ stabilisiert wird.^[70]



Angesichts der ähnlichen Eigenschaften zwischen CAAC-Carbenen und Silylenen wird erwartet, dass die niedervalente Siliziumverbindung ebenso in der Lage ist, den weißen Phosphor wie CAACs zu aktivieren.^[70] Ein Durchbruch auf dem Gebiet gelang der Arbeitsgruppe um *Bertrand* durch die Fragmentierung von P_4 durch Carbene^[59-60,63,132] und ein weiterer mit der Isolierung einer acyclischen P_4 -Kette $\{[\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{P}_4)\}$ (**41**) durch *Roesky et al.*^[60] In Anbetracht dieser Tatsachen lassen sich Parallelen vom Reaktionsverhalten von Carbenen zu

dem Reaktionsverhalten von Silylenen ziehen. Jedoch sind bislang erst vier Verbindungen bekannt, in denen der weiße Phosphor durch niedervalente Siliziumverbindungen aktiviert worden ist. Über Beispiele zur Aktivierung von gelbem Arsen durch Siliziumverbindungen oder CAAC-Carbene wurde bisher noch nicht berichtet. Jedoch wurden am eigenen Arbeitskreis im Rahmen einer Dissertation Untersuchungen zur Reaktivität von CAAC-Carbenen gegenüber gelbem Arsen durchgeführt.

Der Bildungsweg von **40** ist noch unklar. Jedoch könnte möglicherweise die Entstehung einer arsenanalogen Verbindung zu **41** vorangehen. NMR-spektroskopische Untersuchungen der isolierten Verbindung gestalten sich aufgrund der Empfindlichkeit der Verbindung schwierig. Im ^{29}Si -Spektrum können die breiten Signale bei $\delta = 4.0$ ppm und 8.3 ppm den SiMe_3 -Gruppen zugeordnet werden. Andere Si-Signale können infolge des Quadrupolmoments des ^{75}As -Kerns nicht detektiert werden. Im ^1H -NMR-Spektrum können jeweils zwei Singulets für die diastereotopen SiMe_3 - und $t\text{Bu}$ -Gruppen bei 0.47 ppm und 0.72 ppm bzw. 1.5 ppm und 1.55 ppm identifiziert werden. Das Molekülion konnte massenspektrometrisch nicht identifiziert werden. Allerdings wurde der Peak bei $m/z = 988.4$ für das Ion $\{[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2]_2(\text{As}_2)\}$ gefunden, was Rückschlüsse auf den Abbau von **40** ziehen lässt. Verbindung **40** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems in Form von roten Rauten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 65 abgebildet. Einige ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind unter der Abbildung verzeichnet.

Das zentrale Strukturmotiv von **40** ist ein Nortricyclan As₇-Gerüst mit drei weiteren Arsenatomen an den vormals ungesättigten Arsenatomen. An diesen drei terminalen Arsenatomen koordiniert jeweils ein $[\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiN}(\text{SiMe}_3)_2]$ -Ligand. Die drei Si-Atome sind jeweils tetraedrisch koordiniert von den beiden N-Atomen des Amidinato-Liganden, vom N-Atom des $\text{N}(\text{SiMes})_2$ -Liganden und von einem As-Atom. Die Arsenatome in der Tricycloheptan-Einheit sind alle dreifach koordiniert. Die Arsenatome As1, As7 und As10 weisen eine zweifache, gewinkelte Koordination auf.

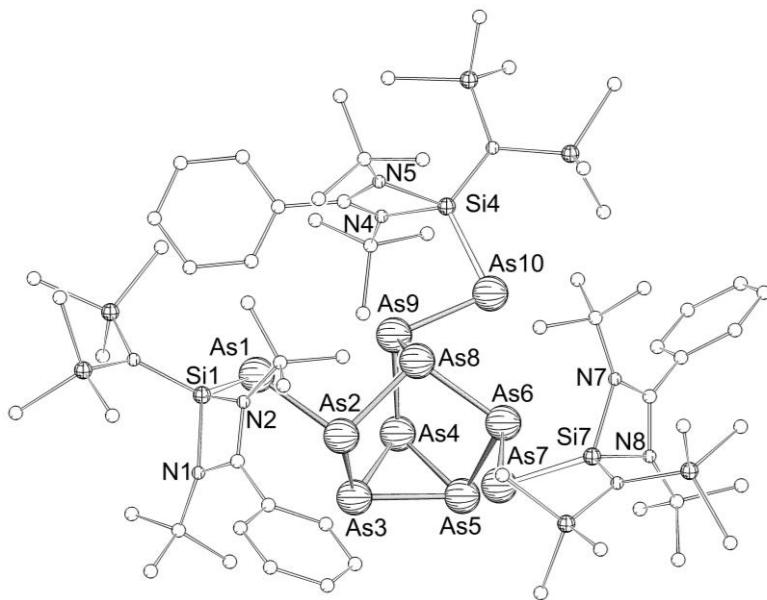
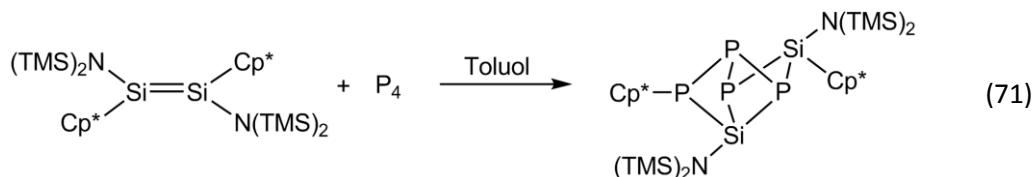


Abbildung 65: Molekülstruktur von **40** (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt; C-, Si- und N-Atome sind verkleinert dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: As1–As2 2.4132(6), As2–As3 2.4479(5), As2–As8 2.4064(6), As3–As4 2.4313(6), As3–As5 2.4270(6), As4–As5 2.4268(6), As4–As9 2.4575(5), As5–As6 2.4551(6), As6–As7 2.4232(7), As6–As8 2.4057(5), As8–As9 2.4123(6), As9–As10 2.4211(6), Si1–As1 2.2638(12), Si4–As10 2.2754(12), Si7–As7 2.2759(12); As1–As2–As3 96.86(2), As1–As2–As8 99.41(2), As2–As8–As6 98.40(2), As2–As8–As9 100.79(2), As6–As8–As9 99.28(2), As8–As9–As10 96.57(2), As7–As6–As8 98.30(2), As9–As4–As5 107.22(2), As3–As4–As9 103.03(2), As3–As4–As5 59.94(2), As2–As3–As4 106.83(2), As2–As3–As5 101.46(2), As3–As5–As6 106.84(2), As4–As5–As6 101.84(2), As3–As5–As4 60.12(2), As4–As3–As5 59.94(2), Si1–As1–As2 91.43(3), Si4–As10–As9 95.09(3), Si7–As7–As6 91.35(3).

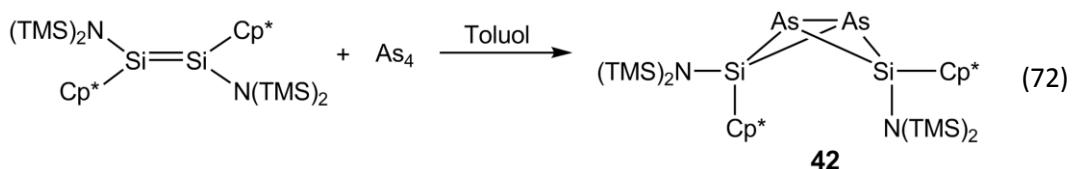
In der Nortricyclan-Einheit reichen die As–As-Bindungslängen von 2.4057(5) \AA bis 2.4575(5) \AA und befinden sich somit im Bereich von As–As-Einfachbindungen (2.435 \AA).^[28] Dabei sind die drei Bindungen zur As8-Spitze die kürzesten Bindungen mit Werten von 2.4057(5) \AA bis 2.4123(6) \AA . Die As–As-Abstände der drei exocyclischen Arsenatome sind ebenfalls recht ähnlich (2.4132(6) \AA bis 2.4232(7) \AA). Die Si–As-Bindungslängen sind mit Werten von 2.2638(12) \AA bis 2.2759(12) \AA länger als Si=As-Doppelbindungen (2.169 \AA) jedoch deutlich kürzer als Si–As-Einfachbindungen (2.359 \AA).^[130]

3.7 Die Reaktion von $[\text{Cp}^*(\text{TMS})_2\text{NSi}=\text{SiN}(\text{TMS})_2\text{Cp}^*]$ mit As_4

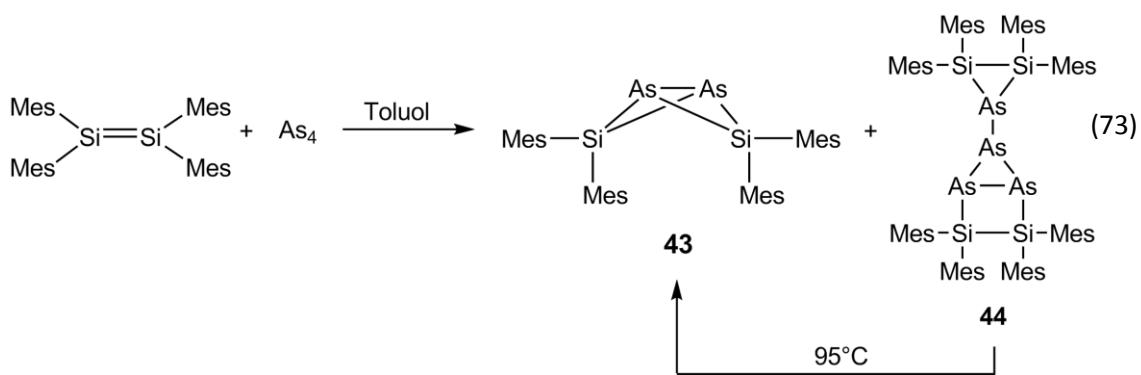
Die Reaktion des Disilens $[\text{Cp}^*(\text{TMS})_2\text{NSi}=\text{SiN}(\text{TMS})_2\text{Cp}^*]$ mit weißem Phosphor führte zu einem überraschenden Ergebnis mit der Bildung eines Si-P-Käfigs (Gleichung 71),^[70] zumal man bei der Reaktion von Disilenen mit P_4 die Bildung eines 1,3-Diphospha-2,4-Disilabicyclo[1.1.0]butans erwarten würde.^[69b]



Demgegenüber folgt aus der Umsetzung von gelbem Arsen in Toluol mit einer Lösung von $[\text{Cp}^*(\text{TMS})_2\text{NSi=SiN}(\text{TMS})_2\text{Cp}^*]$ die Bildung von $[\text{Cp}^*\{(\text{TMS})_2\text{N}\}\text{SiAs}]_2$ (**42**) (Gleichung 72).



Damit zeigt die Reaktion (Gleichung 72) Ähnlichkeit mit der von West *et al.* im Jahr 1992 veröffentlichten Reaktion von Tetramesityldisilan mit As_4 .^[133] Dabei entsteht unter anderem die zu **42** analoge Verbindung [$\text{Mes}_2\text{SiAs-AsSiMes}_2$] (**43**) und [$\text{Mes}_4\text{Si}_2\text{As-As}_3\text{Si}_2\text{Mes}_4$] (**44**) (Gleichung 73).



Das ^1H -NMR-Spektrum in C_6D_6 der Diarsadisilacyclobutan-Verbindung **42** zeigt bei $\delta = 0.45$ ppm und bei $\delta = 0.49$ ppm jeweils ein Singulett für die Methylprotonen der SiMe_3 -Gruppen und ein breites Singulett bei $\delta = 1.93$ ppm für die Methylprotonen des Cp^* -Liganden. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man ein Singulett bei $\delta = -30.4$ ppm, was in guter Übereinstimmung mit dem für **43** beobachteten Signal bei $\delta = -35.1$ ppm steht.^[133] Im FD-Massenspektrum kann der

Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenpattern bei $m/z = 796.4$ identifiziert werden. Des Weiteren kann der Peak bei $m/z = 946.2$ möglicherweise einer analogen Verbindung zu **44** mit der Zusammensetzung $[\text{Cp}^*{}^4\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_8\text{Si}_4\text{As}_4]$ zugeordnet werden. Weitere Hinweise auf diese Verbindung geben die Signale im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches, die bei $\delta = 9, 7.6, 6.2$ und -21.4 ppm erscheinen. Im ^1H -NMR-Spektrum kann man jeweils ein Singulett-Signal bei $\delta = 0.04, 0.17, 0.28$ und 0.35 ppm beobachten. Laut Literatur erhält man für **44** im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzsignale bei $\delta = -6.6$ und -64 ppm.^[133] Die starke Verschiebung zu positiven Werten für $[\text{Cp}^*{}^4\text{N}_4(\text{SiMe}_3)_8\text{Si}_4\text{As}_4]$ liegt an der starken Entschirmung durch die (SiMe_3) -Liganden.

Verbindung **42** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form von hellgelben Prismen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 66 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] sind unter der Abbildung aufgeführt.

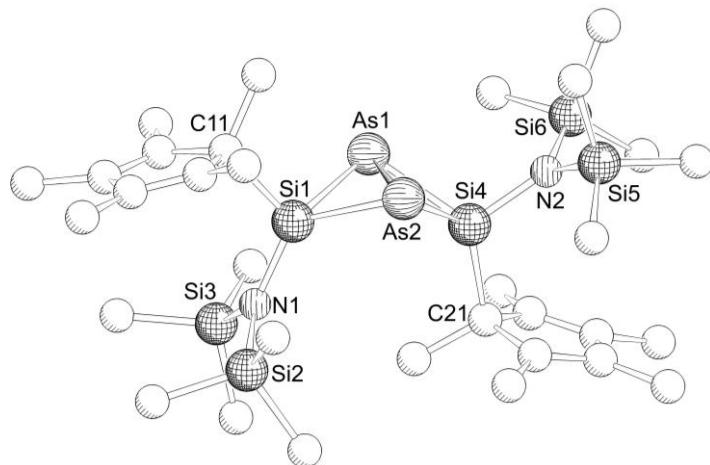


Abbildung 66: Molekülstruktur von **42** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Si1–As1 2.3403(7), Si1–As2 2.3430(7), As1–Si4 2.3430(7), As2–Si4 2.3576(7), Si1–C11 1.955(3), Si4–C21 1.937(3), As1–As2 2.6060(4), Si1–N1 1.737(2), Si4–N2 1.742(2); Si1–As2–Si4 93.99(2), Si1–As1–Si4 94.44(2), As1–Si1–As2 67.621(19), As1–Si4–As2 67.34(2), C11–Si1–N1 114.38(10), C21–Si4–N2 113.37(10), C11–Si1–As1 103.93(8), C11–Si1–As2 106.65(8), C21–Si4–As1 124.80(8), C21–Si4–As2 125.02(8).

Das zentrale Strukturmotiv von **42** ist eine butterfly-artige Diarsadisilabicyclo[1.1.0]butan-Einheit an dessen Siliziumatomen jeweils ein Cp^* - und ein $\text{N}(\text{TMS})_2$ -Ligand bindet. Die Cp^* -Liganden sind beide η^1 -koordiniert und stehen in trans-Stellung zueinander. Die As–As-Bindung ist mit 2.6060(4) \AA etwas länger als eine typische As–As-Einfachbindung (2.435 \AA),^[110] was wahrscheinlich an der Ringspannung in dem Butterfly-System liegt. Die Si–As-Bindungen liegen

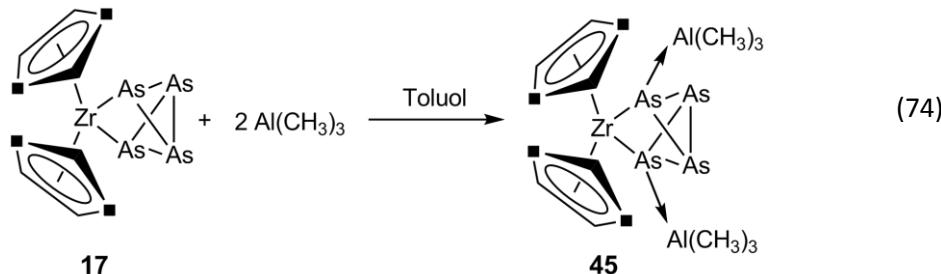
mit Werten von $2.3403(7)\text{ \AA}$ bis $2.3576(7)\text{ \AA}$ jedoch genau im Bereich von Si–As-Einfachbindungen (2.359 \AA).^[130]

3.8 Reaktivität von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ gegenüber Lewis-aciden Verbindungen

Im Rahmen der Dissertation von *M. Eberl* wurden Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ gegenüber Lewis-aciden Verbindungen durchgeführt. Um zu prüfen, ob sich das Koordinationsverhalten auf Arsen übertragen lässt, wurden entsprechende Reaktionen mit **17** durchgeführt.

3.8.1 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$ (45)

Die Umsetzung von $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ mit **17** in einem stöchiometrischen Verhältnis von 2:1 in Toluol bei -78°C führt zur Bildung von **45** (Gleichung 74). Diese Verbindung resultiert auch aus der Reaktion in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1.



Untersuchungen des stöchiometrieabhängigen Koordinationsverhaltens von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit erörtert,^[134] wobei die Beobachtung gemacht wurde, dass sowohl bei einem Überschuss an $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, als auch bei einem Unterschuss, das zweifach koordinierte Produkt $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}_2]$ erhalten wird. Über diese Verbindung wurde bereits 2011 in einer Dissertation berichtet.^[52]

In **45** findet eine η^1 -Koordination der am Zirkonium gebundenen Arsenatome an jeweils eine Lewis-Säure $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ statt. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum in C_6D_6 von **45** erhält man die erwarteten Signale von **17** und ein breites Singulett bei -0.15 ppm für die Methylgruppen am Aluminium. Eine massenspektrometrische Untersuchung von **45** war aufgrund von Zersetzung der luftempfindlichen Verbindung nicht möglich. Eine CHN-Analyse war mithilfe der Verwendung von Zinnkapseln jedoch möglich und lieferte korrekte Werte.

Verbindung **45** kristallisiert in der Raumgruppe *C2/c* des monoklinen Kristallsystems in Form gelber Blöcke. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 67 abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind unter der Abbildung angegeben.

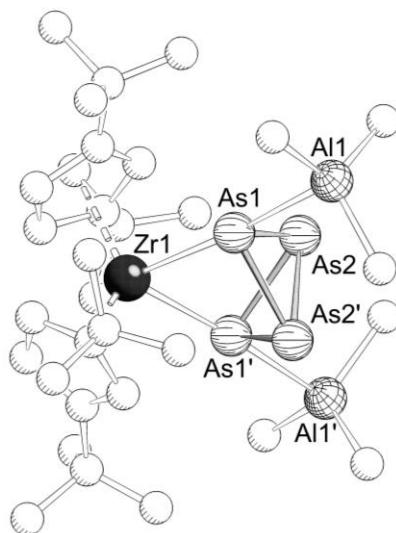
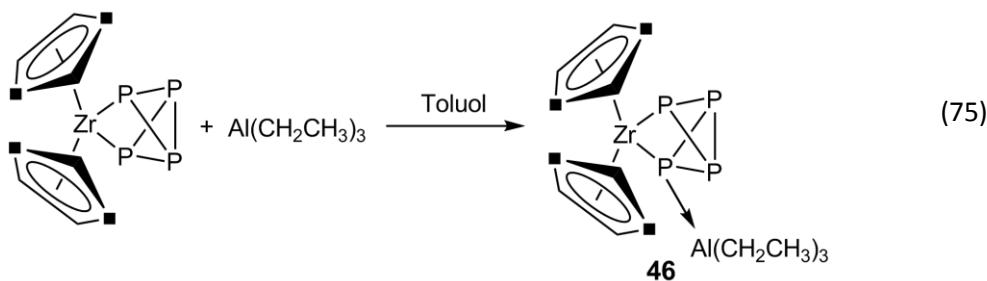


Abbildung 67: Molekülstruktur von **45** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.4518(3), As2–As2' 2.4282(4), As1'–As2' 2.4596(3), As1…As1' 3.5030(3), As1–Al1 2.6778(6), Zr1–As1 2.6829(3); As1–Zr1–As1' 81.513(11), As1–As2–As2' 60.530(9), As1–As2–As1' 91.000(11), As2–As1–As2' 59.260(11), As1–As2'–As2 60.210(9), As2'–As1–Al1 100.139(17), As2–As1–Al1 100.250(17).

Das zentrale Strukturmotiv von **45** ist eine $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ -Einheit, die mit den am Zirkonium gebundenen Arsenatomen jeweils an eine $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ -Einheit koordiniert. Diese Arsenatome weisen eine vierfache Koordination auf und binden an Zirkonium-, ein Aluminium- und zwei Arsenatome. Die Koordination der As_4 -Einheit an die beiden $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ -Liganden hat kaum Auswirkungen auf die Bindungslängen im Molekül. Die As–As-Bindungslängen (2.4518(3) Å, 2.4596(3) Å) sind annähernd so groß wie im Edukt **17** (2.4574(4) Å–2.4650(4) Å). Nur der As2–As2'-Abstand ist mit 2.4282(4) Å etwas länger als in **17** (2.4154(4) Å).

3.8.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_2,\eta^{2:1}\text{-P}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\}]$ (46)

Durch Einführung größerer Alkylreste am Aluminium sollte untersucht werden, ob dadurch die Position der Koordination von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ beeinflusst wird. Dafür wurde $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ mit $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 und 1:2 umgesetzt. Dabei stellt sich heraus, dass in beiden Fällen Verbindung 46 erhalten wird (Gleichung 75). Es findet eine η^1 -Koordination vom Zirkonium gebundenen Phosphoratoms an ein Molekül $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ statt.



Die Reaktion wurde auch mit dem As-Derivat 17 durchgeführt, jedoch konnten keine Einkristalle erhalten werden, weshalb keine Aussage zum Reaktionsprodukt getroffen werden kann. Im ^1H -NMR-Spektrum von 46 werden für die Cp'' -Liganden charakteristische Signale detektiert. Für die am Aluminium gebundenen Ethylgruppen wird ein Quartett bei $\delta = 0.57$ ppm mit einer $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 8.1 Hz und ein Tripplett bei $\delta = 1.57$ ppm mit derselben Kopplungskonstante zugeordnet. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachtet man nur zwei Signale; bei $\delta = 144.6$ ppm findet sich ein breites Signal, das den Zirkonium gebundenen Phosphoratomen, und bei $\delta = -203.3$ ppm ein scharfes Tripplett mit einer $^1J_{\text{PP}}$ -Kopplungskonstante von 202 Hz, welches den beiden Brückenkopfatomen zugewiesen wird. Das Auftreten von nur zwei Signalen im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ist auf das dynamische Verhalten des Addukts zurückzuführen. Hierbei kommt es vermutlich zur assoziativen und dissoziativen Koordination der Lewis-Säure an ein an Zirkonium gebundenes P-Atom. Dadurch kommt es zur Mittelung der Signale für die beiden P-Atome. Das Quadrupolmoment des Aluminiums ist auch für die Verbreiterung des Signals verantwortlich. ^{31}P -NMR spektroskopische Untersuchungen bei tiefen Temperaturen stehen noch aus.

Verbindung 46 kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form gelber Blöcke. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 68 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] sind unter der Abbildung aufgelistet.

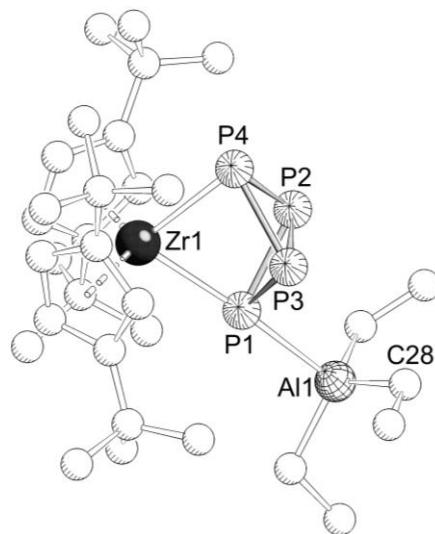
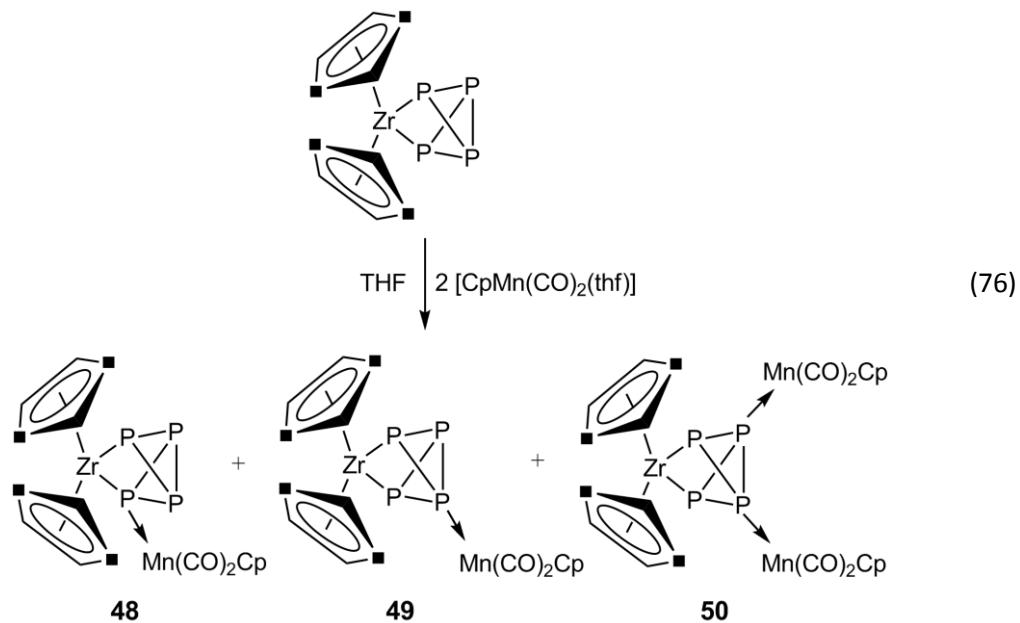


Abbildung 68: Molekülstruktur von **46** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–P2 2.2452(8), P1–P3 2.2386(8), P2–P4 2.2279(8), P3–P4 2.2299(8), P2–P3 2.1834(8), P1…P4 3.2924(7), P1–Al1 2.5771(8), Zr1–P1 2.5859(5), Zr1–P4 2.5831(6); P1–Zr1–P4 79.13(2), P1–P2–P4 94.79(3), P1–P2–P3 60.71(2), P1–P3–P2 61.01(3), P4–P2–P3 60.72(3), P4–P3–P2 60.63(3), P3–P1–Al1 105.28(3), P2–P1–Al1 99.21(3), Zr1–P1–Al1 171.57(3).

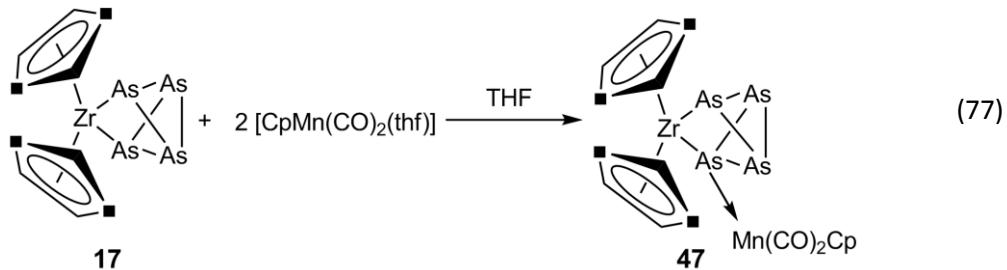
Die Verbindung besteht aus einer $[\text{Cp}^{\text{H}}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ -Einheit, die über ein an Zirkonium gebundenes Phosphoratom an die Lewis-Säure $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ koordiniert. Somit ergibt sich für dieses Phosphoratom die Situation einer vierfachen Koordination, wogegen die übrigen drei Phosphoratome eine dreifache Koordination aufweisen. Die Koordination an die Lewis-Säure hat kaum Auswirkungen auf die P–P-Bindungslängen im Molekül im Vergleich zum Edukt $[\text{Cp}^{\text{H}}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$. Die kürzeste P–P-Bindung ist die zwischen den Brückenkopfatomen und beträgt 2.1834(8) Å. Damit ist sie um 0.0051 Å länger als in $[\text{Cp}^{\text{H}}_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)]$. Jedoch sind die beiden Zr–P-Bindungen mit 2.5859(5) Å und 2.5831(6) Å fast gleich lang, aber etwas verlängert als bei $[\text{Cp}^{\text{H}}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (2.5598(7) Å und 2.5621(6) Å).^[52]

3.8.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (47)

In einer früheren Arbeit unserer Arbeitsgruppe wurde gezeigt, dass die Reaktion von $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{thf})]$ in THF mit $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ neben der phosphoranalogen Verbindung **48** zwei weitere Reaktionsprodukte **49** und **50** im Verhältnis 1:10:0.5 liefert (Gleichung 76).^[52]



Wird die analoge Reaktion von zwei Äquivalenten $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$ mit einem Äquivalent der As-Verbindung **17** durchgeführt, so erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung zwei Fraktionen. Die erste Fraktion wird als Edukt $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}]$ und die zweite als Produkt **47** identifiziert (Gleichung 77). Die Bildung von **47** erstaunt, da die P-analoge Verbindung **48** nur ^{31}P -NMR-spektroskopisch in der Reaktionslösung beobachtet wurde. Die Verbindungen **49** und **50** dagegen konnten nach säulenchromatographischer Aufarbeitung isoliert und anhand der Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig identifiziert werden.



Die Bildung der As-Analoga von **49** und **50** konnte aber bei der Reaktion von **17** mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$ nicht beobachtet werden.

Verbindung **47** kann durch Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert werden. Dabei wird im FD-Massenspektrum in *n*-Pentan der Molekülionenpeak mit dem richtigen Isotopenmuster bei $m/z = 919.8$ detektiert.

Durch quantenchemische Rechnungen konnte gezeigt werden, dass im Falle von $[\text{Cp}^{\text{H}}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}-\text{P}_4)]$ die Position der Koordination durch das Zusammenspiel von sterischen und elektronischen Effekten bestimmt wird.^[52] Die Ladungsverteilung zeigt, dass die am Zirkonium gebundenen P-Atome elektronenreicher sind und sie daher die Koordination an Lewis-Säuren bevorzugen. Da die Zr–As-Abstände in $[\text{Cp}^{\text{H}}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}-\text{As}_4)]$ mit durchschnittlich 2.6638 Å länger sind als die Zr–P-Abstände (durchschnittl. 2.561 Å), führt das zur Reduzierung der sterischen Abstoßung, wodurch die elektronischen Effekte mehr zum Tragen kommen.

Verbindung **47** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form rot-oranger Nadeln. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 69 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind unter der Abbildung aufgeführt.

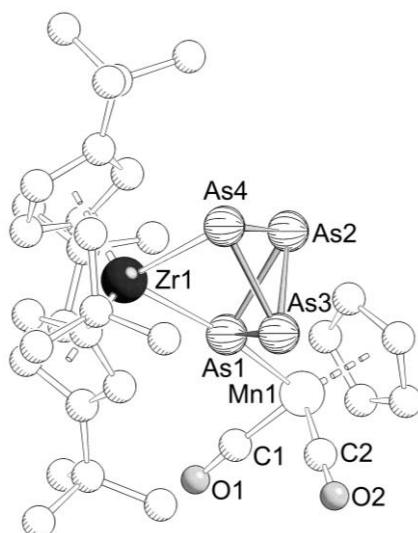


Abbildung 69: Molekülstruktur von **47** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.4930(9), As1–As3 2.4880(9), As2–As3 2.4223(11), As2–As4 2.4358(10), As3–As4 2.4398(10), As1…As4 3.6467(9), As1–Mn1 2.3736(10), Zr1–As1 2.6918(8), Zr1–As4 2.6824(9); As1–Zr1–As4 85.46(3), As1–As2–As3 60.80(3), As1–As3–As2 61.00(3), As2–As4–As3 59.58(3), As1–As2–As4 95.44(3), As1–As3–As4 95.47(3), As3–As2–As4 60.29(3), As3–As4–As2 59.58(3), As2–As1–Mn1 107.72(4), As3–As1–Mn1 108.14(4), Zr1–As1–Mn1 170.84(4).

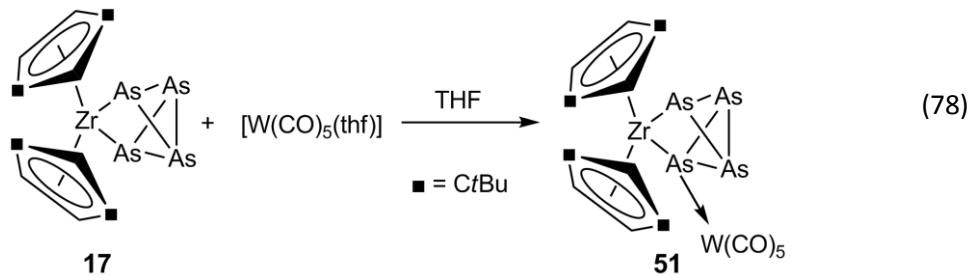
In **47** koordiniert ein $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragment an ein Zirkonium gebundenes Arsenatom. Die Koordination des $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ -Fragments wirkt sich auf die Bindungssituation im Molekül aus.

Die As–As-Bindungen zum koordinierenden Arsenatom ($2.4880(9)$ Å und $2.4930(9)$ Å) sind verkürzt im Vergleich zu den entsprechenden Bindungen im Edukt **17** ($2.4573(4)$ Å und $2.4650(4)$ Å). Auch sind die übrigen As–As-Bindungen kürzer ($2.4358(10)$ Å, $2.4398(10)$ Å) im Vergleich zu **17** ($2.4611(4)$ Å, $2.4648(8)$ Å) bis auf die As₂–As₃-Bindung, die mit $2.4223(11)$ Å etwas länger ist als in **17** ($2.4154(2)$ Å). Der Winkel am Zirkoniumatom bleibt mit $85.46(3)^\circ$ fast unverändert. Auch die übrigen Bindungswinkel sind nicht nennenswert verändert im Vergleich zu **17**.

3.8.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (51)

Um die Unterschiede des Koordinationsverhaltens von **17** und $[\text{Cp}^{\text{H}}\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ zu untersuchen, wurde auch die Reaktion mit $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ in Anlehnung an vorangegangene Arbeiten^[52] durchgeführt. Dabei wurde das stöchiometrische Verhältnis von 1:1 bzw. 1:2 gewählt.

Eine durch Bestrahlen von $\text{W}(\text{CO})_6$ in THF entstandene Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ wird mit einer stöchiometrischen Menge von **17** umgesetzt. Dabei können nach Aufarbeitung der Lösung Kristalle von **51** erhalten werden (Gleichung 78).



Im FD-Massenspektrum von **51** in Toluol wird der Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 1070.1$ detektiert. Die Schwingungen der terminalen Carbonylgruppen des $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragments können im IR-Spektrum einer Toluol-Lösung bei $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 2064 \text{ cm}^{-1}$, 1977 cm^{-1} und 1937 cm^{-1} zugeordnet werden.

Verbindung **51** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems in Form roter Plättchen. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 70 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind unter der Abbildung aufgelistet.

In **51** koordiniert ein an Zirkonium gebundenes Arsenatom an ein $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragment. Im Vergleich mit den entsprechenden Bindungen in **17**, sind die Bindungen zwischen den Arsenatomen As1 und As4 sowie As1 und As3 mit $2.4759(7)$ Å bzw. $2.4719(7)$ Å durch die

Koordination eines $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragments an As1 etwas verlängert. Im Gegensatz dazu erscheinen die Bindungen As2–As3 mit 2.4496(8) Å und As2–As4 mit 2.4456(8) Å gegenüber den entsprechenden Bindungen in **17** etwas verkürzt (2.4648(8) Å, 2.4611(4) Å). Die Bindung zwischen den Brückenkopfatomen As3–As4 ist mit 2.4225(7) Å etwas verlängert im Vergleich zu **17** (2.4154(4) Å), jedoch stellt sie auch in **51** die kürzeste As–As-Bindung dar.

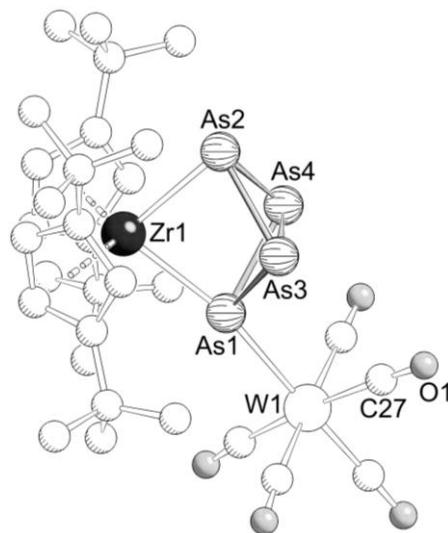
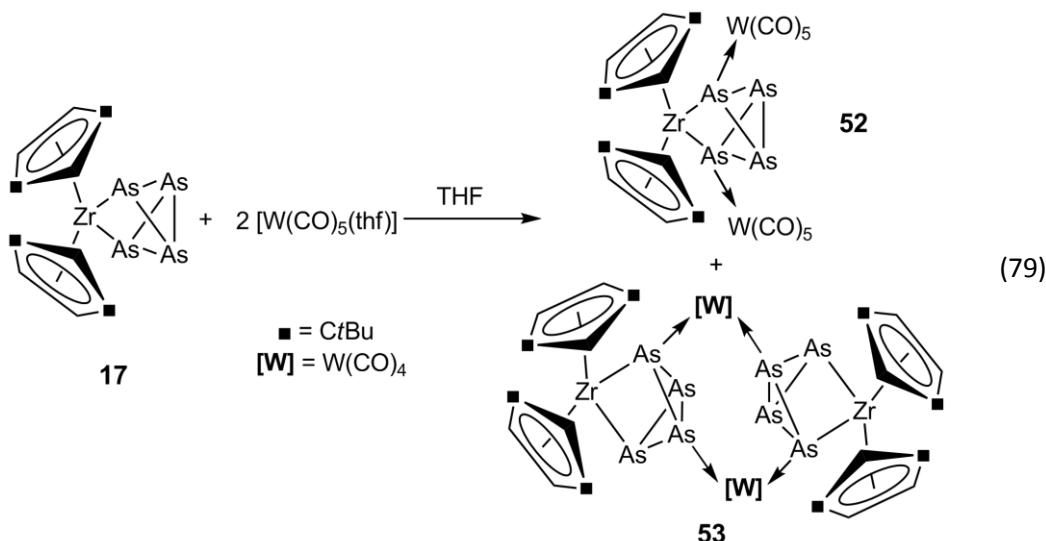


Abbildung 70: Molekülstruktur von **51** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As3 2.4719(7), As1–As4 2.4759(7), As2–As3 2.4496(8), As2–As4 2.4456(8), As3–As4 2.4225(7), As1…As2 3.5834(9), As1–W1 2.6829(6), Zr1–As1 2.6975(7), Zr1–As2 2.6890(6); As1–Zr1–As2 83.40(2), As1–As3–As4 60.77(2), As1–As4–As3 60.60(2), As3–As1–As4 58.63(2), As3–As2–As4 59.33(2), As3–As4–As2 60.42(2), As4–As3–As2 60.26(2), As3–As1–W1 109.38(2), As4–As1–W1 107.28(2), Zr1–As1–W1 167.57(2).

3.8.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (52) und $[\{\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\}_2\{\text{W}(\text{CO})_4\}_2]$ (53)

Bei der Umsetzung von **17** mit zwei Äquivalenten $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ unter den gleichen Bedingungen wie in der zuvor beschriebenen Reaktion erhält man ein Gemisch aus den neuen Komplexen **52** und **53** (Gleichung 79). Da beide Verbindungen gleichzeitig kristallisieren, erfolgt deren Trennung durch Sortieren in der Glove Box.

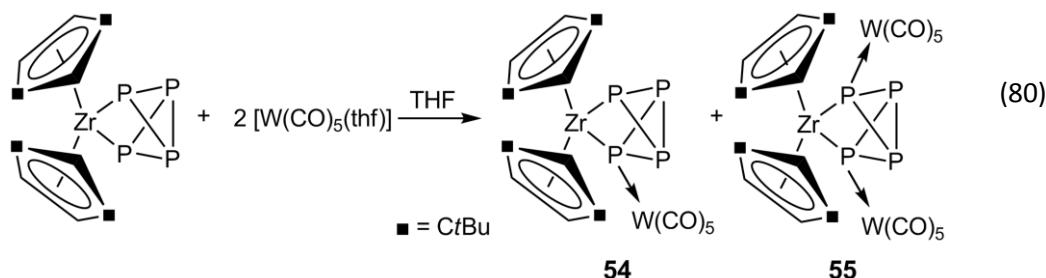


Die Bildung von **53** bei der Reaktion ist bemerkenswert. Wahrscheinlich bildet sich im ersten Schritt der Komplex **51**, der durch CO-Eliminierung und Dimerisierung zu **53** führt.

Eine Möglichkeit für die Bildung von **53** wäre die Reaktion von **17** mit [W(CO)₅(thf)], und anschließende Koordination eines weiteren Moleküls **17**. Dabei würde ein CO-Molekül abgespalten werden. Das noch vorhandene [W(CO)₅(thf)] fungiert dann als CO-Fänger unter Bildung von W(CO)₆. Anschließende Dimerisierung des entstandenen Intermediats würde dann zur Entstehung von **53** führen.

Die Charakterisierung von **52** erfolgt mittels FD-Massenspektrometrie in Toluol, wo der Molekülionenpeak mit dem korrekten Isotopenmuster bei $m/z = 1393$ detektiert wird. Des Weiteren kann der Peak bei $m/z = 1070.2$ dem Molekülion von **51** zugeordnet werden. Aufgrund der geringen Kristallmenge konnten keine weiteren analytischen Methoden zur Einzelidentifikation angewandt werden.

Wird die Umsetzung mit der phosphoranalogen Verbindung unter denselben Reaktionsbedingungen (Stöchiometrie der Reaktionspartner) durchgeführt, so erhält man als Reaktionsprodukte ein Gemisch aus der einfach und der zweifach substituierten Verbindung **54** und **55** (Gleichung 80).^[52] Die Bildung der P-analogen Verbindung zu **53** konnte nicht beobachtet werden.



Im Rahmen einer Bachelorarbeit wurde diese Reaktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ mit einem großen Überschuss an $[\text{W}(\text{CO})_5\text{thf}]$ untersucht. Dabei kommt man laut NMR-Spektroskopie zu dem Ergebnis, dass eine dreifach koordinierte Spezies gebildet wird. Jedoch konnte diese Spezies nicht isoliert bzw. röntgenographisch charakterisiert werden.

Verbindung **52** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form von roten Stäbchen. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 71 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind unter der Abbildung aufgeführt.

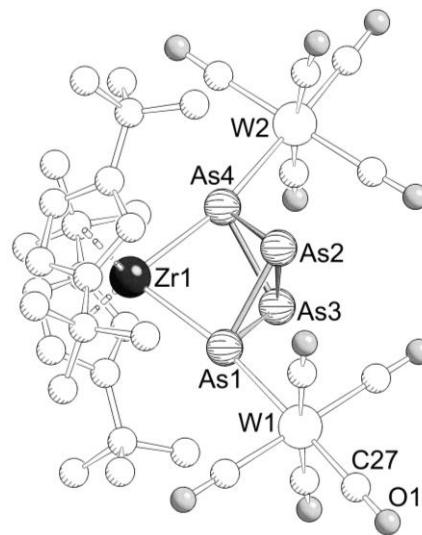


Abbildung 71: Molekülstruktur von **52** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: As1–As2 2.4575(7), As1–As3 2.4616(7), As2–As3 2.4363(7), As2–As4 2.4560(7), As3–As4 2.4650(7), As1…As2 3.5647(7), As1–W1 2.6460(5), As4–W2 2.6595(5), Zr1–As1 2.7021(6), Zr1–As4 2.7008(6); As1–Zr1–As4 82.57(2), As1–As3–As4 92.70(2), As1–As2–As4 93.02(2), As1–As2–As3 60.40(2), As1–As3–As2 60.23(2), As2–As1–As3 59.38(2), As1–As3–As2 60.23(2), As2–As4–As3 59.35(2), As3–As2–As4 60.51(2), As3–As1–W1 107.83(2), As2–As1–W1 104.81(2), As3–As4–W2 106.51(2), As2–As4–W2 107.43(2), Zr1–As1–W1 168.38(2), Zr1–As4–W2 168.14(2).

Bei **52** findet die Koordination beider $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragmente ausschließlich an die an Zirkonium gebundenen Arsenatome statt. Diese Koordination hat kaum Auswirkungen auf die Bindungslängen im Molekül. Die As–As-Bindungslängen liegen im Bereich von 2.4560(7) Å - 2.4650(7) Å und entsprechen denen in **17** (2.4575(4) Å - 2.4650(4) Å). Der Abstand zwischen den Brückenkopfatomen ist auch hier der kürzeste mit 2.4363(7) Å, welcher allerdings ein wenig länger ist als in **17** (2.4154(4) Å). Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu **51**, in dem die Bindungen zwischen den Arsenatomen durch die Koordination eines $[\text{W}(\text{CO})_5]$ -Fragments

etwas verlängert sind, wobei die anderen As–As-Bindungen gegenüber den entsprechenden Bindungen in **17** verkürzt sind.

Verbindung **53** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems in Form schwarzer Blöcke. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 72 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] sind unter der Abbildung aufgeführt.

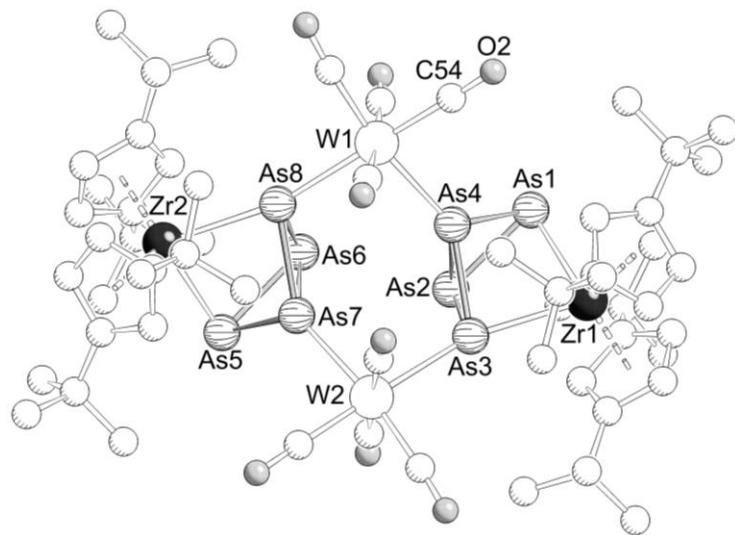


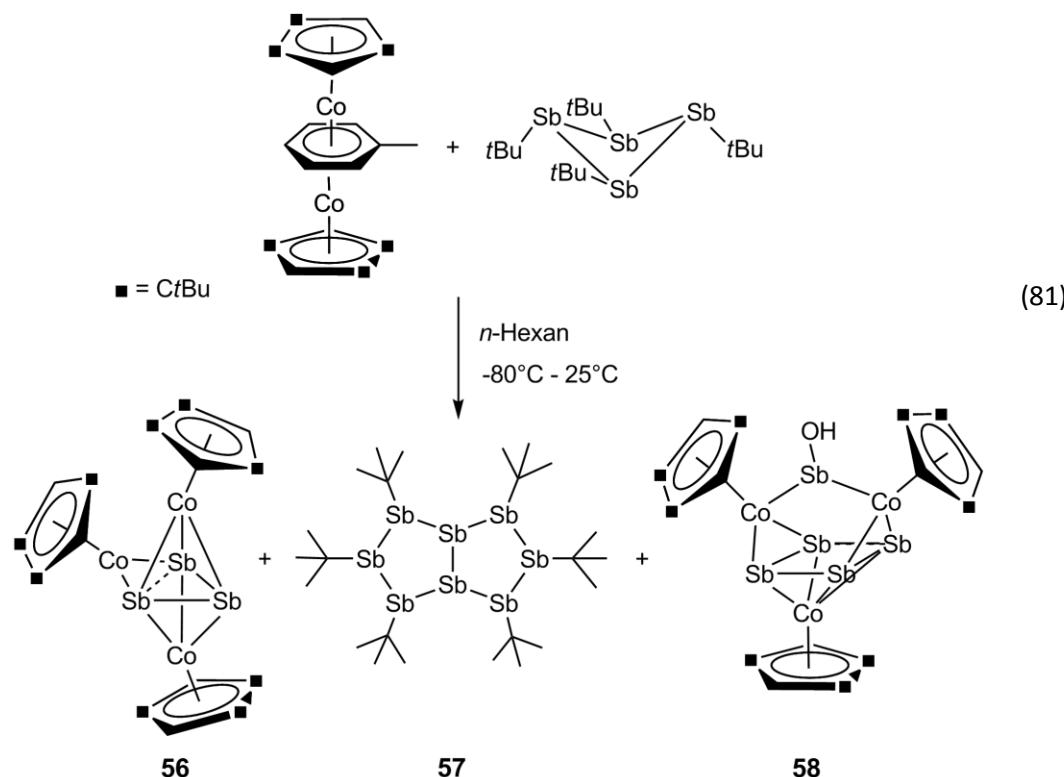
Abbildung 72: Molekülstruktur von **53** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: As1–As4 2.4372(10), As1–As2 2.4566(11), As3–As4 2.4635(10), As2–As3 2.4923(11), As2–As4 2.4210(11), As4–W1 2.5943(8), As3–W2 2.6392(8), Zr1–As1 2.6951(8), Zr1–As3 2.7127(9), As5–As7 2.4409(11), As5–As6 2.4626(12), As7–As8 2.4630(10), As6–As8 2.4880(10), As6–As7 2.4280(11), As1–As3 3.6417(10), As5–As8 3.6169(11), As8–W1 2.6356(9), As7–W2 2.6209(8), Zr2–As5 2.7023(9), Zr2–As8 2.7089(10); As1–Zr1–As3 84.66(3), As1–As4–As3 95.99(3), As1–As2–As3 94.76(4), As4–As1–As2 59.30(3), As4–As3–As2 58.48(3), As1–As4–As2 60.75(3), As1–As2–As4 59.95(3), As3–As4–As2 61.35(3), As3–As2–As4 60.16(3), As1–As4–W1 125.81(3), As2–As4–W1 132.11(4), As2–As3–W2 107.31(3), As4–As3–W2 112.70(3), Zr1–As3–W2 167.04(3), As4–W1–As8 93.74(3), As3–W2–As7 93.62(2), As5–Zr2–As8 83.89(3), As5–As7–As8 95.05(4), As8–As6–As5 93.87(4), As6–As8–As7 58.73(3), As6–As7–As8 61.15(3), As7–As6–As8 60.12(3), As6–As5–As7 59.36(3), As5–As6–As7 59.88(3), As5–As7–As6 60.77(3), As5–As7–W2 127.98(4), As6–As7–W2 133.68(4), As7–As8–W1 113.07(3), As6–As8–W1 108.48(3), Zr2–As8–W1 165.24(3).

Verbindung **53** besteht aus zwei Tetraarsabicyclobutan-Einheiten, die jeweils über zwei Arsenatome an ein $\text{Cp}''_2\text{Zr}$ -Fragment koordinieren. Beide As_4 -Einheiten sind über zwei $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Einheiten zu einem cyclischen Dimer verknüpft. Dabei koordiniert in beiden As_4 -Einheiten sowohl ein an Zirkonium gebundenes, als auch ein Brückenkopf-Arsenatom an die W-Atome. Auf diese Weise wird ein Sechseck aus vier Arsenatomen und zwei Wolframatomen ausgebildet. Die As3–As4- bzw. As7–As8-Abstände im Sechseck sind mit 2.4635(10) \AA und

2.4630(10) Å beinahe gleich lang. Die As6–As8- und As2–As3-Bindungslängen stellen mit 2.4880(10) Å bzw. 2.4923(11) Å die längsten As–As-Bindungen dar. Die Bindungen As1–As2, As3–As4, As5–As6 und As7–As8 liegen mit 2.4650(4) Å, 2.4635(10) Å, 2.4626(12) Å und 2.4630(10) Å im Bereich der As–As-Bindungen in **17** (2.4573(4) Å–2.4650(4) Å). Auch hier stellen die Bindungen zwischen den Brückenkopfatomen As2–As4 bzw. As6–As7 mit 2.4210(11) Å bzw. 2.4280(11) Å die kürzesten Bindungen dar und sind nur minimal länger als in **17** (2.4154(4) Å), jedoch etwas kürzer als in **52** (2.4363(7) Å).

3.9 Die Reaktion von $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ mit $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$

Eine Lösung von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$ wird bei -80°C mit einer Lösung von $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht. Aus der Reaktionslösung erhält man, nach Lagerung bei 6°C, Kristalle von **56**. Wird die Lösung mit Hilfe der Säulenchromatographie aufgearbeitet, so können zwei weitere Verbindungen isoliert werden. Die erste Fraktion wird als **57** und Fraktion fünf und sechs als **58** identifiziert (Gleichung 81).



Im ^1H -NMR-Spektrum von **57** werden für die *tert*-Butylgruppen zwei Singulets mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 erhalten. Das Singulett bei $\delta = 1.77$ ppm kann den *tert*-Butylgruppen an den Antimonatomen Sb4, Sb5, Sb7 und Sb8, und das Singulett bei

$\delta = 1.80$ ppm kann den *tert*-Butylgruppen an den Antimonatomen Sb3 und Sb6 zugeordnet werden (für Nummerierung siehe Abbildung 75). Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den etwas nach hohem Feld verschobenen Signalen, welche für die Arsenanaloge Verbindung *t*Bu₆As₈ von **57** erhalten werden ($\delta = 1.54, 1.61$ ppm).^[135] Die Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum bei $\delta = 23.54$ ppm und 27.86 ppm werden den tertiären C-Atomen (C(CH₃)₃) und die Signale bei $\delta = 35.27$ ppm und 36.16 werden den primären C-Atomen (C(CH₃)₃) zugeteilt. Die genaue Zuordnung erfolgte mithilfe von HSQC- und HMBC-Messungen. Lösungen von **57** sind bei Raumtemperatur nicht lange stabil, können jedoch unter Lichtausschluss bei -30°C für einige Tage aufbewahrt werden. Durch Sonnenlicht tritt rasche Zersetzung ein. Die anfangs gelbe Lösung wird mit der Zeit braun und trüb. Im FD-Massenspektrum von **57** in Toluol wird der Molekülionenpeak mit dem richtigen Isotopenpattern bei $m/z = 1316.2$ beobachtet.

Im FD-Massenspektrum von **58** in Toluol kann nicht nur der Molekülionenpeak bei $m/z = 1500.1$ [Cp^{II}₃Co₃Sb₅O]⁺ mit dem korrekten Isotopenpattern detektiert werden, sondern auch folgende Peaks: Der Peak bei $m/z = 1656.1$ wird dem Ion [Cp^{II}₃Co₃Sb₆O₅]⁺, bei $m/z = 1518.2$ dem Ion [Cp^{II}₃Co₃Sb₅O₂]⁺, bei $m/z = 1485.1$ [Cp^{II}₃Co₃Sb₅]⁺ und bei $m/z = 1364.1$ dem Ion [Cp^{II}₃Co₃Sb₄]⁺ zugeordnet. Da die Probe bei der Messung der Massenspektren kurze Zeit an der Luft gehandhabt wird, liegt die Vermutung nahe, dass die weiteren sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Oxidation in dieser Zeit gebildet werden. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass **58** während der Säulenchromatographie oxidiert worden ist.

Verbindung **56** kristallisiert aus der Reaktionslösung aus *n*-Hexan noch vor der säulenchromatographischen Aufarbeitung in der Raumgruppe *P2₁/c* des monoklinen Kristallsystems in Form schwarzer Prismen. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 73 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] sind unter der Abbildung aufgeführt. Der Bildungsweg von **56** ist nicht bekannt, jedoch liegt es nahe, dass zuerst ein möglicher Tripeldeckerkomplex [(Cp^{II}Co)₂(μ , η ^{3:3}-Sb₃)] entsteht, aus dem sich anschließend durch oxidative Addition eines [Cp^{II}Co]-Fragments schließlich Verbindung **56** bildet.

Damit würde die Abwinklung des Moleküls zu einer Spitze des Sb-Dreirings erklärt werden. Dies kann aber auch sterisch bedingt sein. Am eigenen Arbeitskreis ist ein zu **3-O** analoger Phosphor-Komplex [(Cp^{II}Ni)₂P₃]Na dargestellt worden. Durch anschließende Reaktion mit Silbertriflat AgOTf kann dieser zu [(Cp^{II}Ni)₂P₃] oxidiert werden. Dabei wird eine P-P-Bindung verlängert, wobei die anderen beiden P-P-Bindungen verkürzt werden.

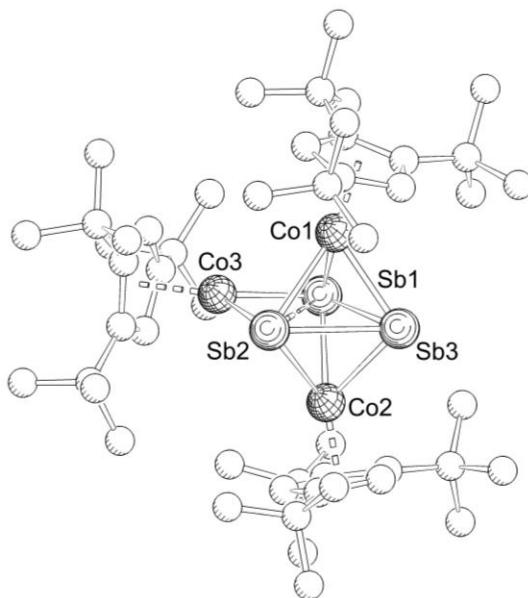


Abbildung 73: Molekülstruktur von **56** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb1···Sb2 3.3132(11), Sb1–Sb3 2.8948(11), Sb2–Sb3 2.9276(11), Co1–Sb_{Centr} 1.8958(23), Co2–Sb_{Centr} 1.8872(20), Co3–Sb1 2.452(2), Co1–Sb1 2.6233(24), Co1–Sb2 2.6461(18), Co1–Sb3 2.4720(22), Co2–Sb1 2.6212(19), Co2–Sb2 2.6499(25), Co2–Sb3 2.4898(24), Co3–Sb1 2.4698(21), Co3–Sb2 2.4517(21); Sb2–Sb1–Sb3 55.79(2), Sb1–Sb2–Sb3 54.85(2), Sb1–Sb3–Sb2 69.36(3), Sb1–Co3–Sb2 84.63(7), Co3–Sb1–Sb3 103.50(5), Co3–Sb2–Sb3 102.12(5), Co1–Sb2–Co2 92.31(6), Co1–Sb3–Co2 99.35(8), Co1–Sb1–Co2 91.16(6), Sb3–Co1–Sb1 68.48(5), Sb3–Co1–Sb2 69.84(5), Sb1–Co1–Sb2 77.88(6), Sb3–Co2–Sb1 68.79(5), Sb3–Co2–Sb2 70.07(6), Sb1–Co2–Sb2 77.91(6).

Lösungen von **56** sind bei -30°C unter Lichtausschluss über Monate hinweg stabil. Das zentrale Strukturmotiv der Verbindung ist eine trigonale Bipyramide, die von drei Sb- und zwei [Cp''Co]-Fragmenten gebildet wird. Die beiden [Cp''Co]-Fragmente befinden sich in apicalen Positionen und sind leicht abgeknickt. Zusätzlich koordiniert ein [Cp''Co]-Fragment von der Seite an zwei Antimonatome. Das Co3-Atom befindet sich in derselben Ebene wie die Sb-Atome. Zwei der drei Sb–Sb-Bindungen sind mit 2.8948(11) Å (Sb1–Sb3) und 2.9276(11) Å (Sb2–Sb3) ähnlich groß und sind um ca. 0.1 Å länger als in dem Tristibiran $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Sb}_3$ (2.8188(6) Å–2.8453(6) Å).^[136] Der Sb1–Sb2-Abstand jedoch ist mit 3.3132(11) Å deutlich länger als die anderen Bindungen. Eine äußerst lange Sb–Sb-Bindung mit 3.07 Å findet man im Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{BrSbCr}(\text{CO})_5]_2$, wobei man noch von einer Bindung sprechen kann.^[137] Dagegen ist in Verbindung $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCo}(\text{CO})_3]_2$ der Sb–Sb-Abstand mit 3.1510(7) Å schon so groß, dass es sich wahrscheinlich nicht mehr um eine Bindung handelt.^[80a]

Am eigenen Arbeitskreis wurden quantenchemische Rechnungen zu $[\{\text{Cp}''\text{Co}\}_3(\mu_3,\eta^{3:3:2}\text{-Sb}_3)]$ (**56**) von Dr. Gábor Balázs durchgeführt. Die geometrischen Parameter der optimierten Struktur von **56** zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Der berechnete Sb1···Sb2 Abstand beträgt 3.299 Å und ist damit fast identisch mit dem experimentell bestimmten Abstand von 3.3132(11) Å. Auch der berechnete Co1···Co3-Abstand mit 3.034 Å stimmt mit den experimentellen Daten (Co1–Co3 3.101 Å) gut überein und weist auf eine bindende Wechselwirkung hin.

Die Rechnungen zeigen, dass **56** im Grundzustand ein ungepaartes Elektron besitzt, das über die drei Co-Atome delokalisiert ist. Die höchste Spindichte liegt mit 0.67e und 0.60e auf Co2 bzw. auf Co3 (Bezeichnung der Atome anhand Abbildung 73). Auf Co1 ist eine Spindichte von -0.20e lokalisiert, die antiferromagnetisch mit den ungepaarten Elektronen am Co3 und Co2 gekoppelt ist (Tabelle 5). Das SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) ist in Abbildung 74 abgebildet. Es zeigt eine antibindende Kombination der Atomorbitale zwischen den Atomen Co2 und Co3, aber eine bindende Kombination zwischen Co3 und Co1. Dies führt zu dem längeren Co3···Co2 Abstand (3.637 Å; berechnet; exp. 3.1017(32) Å) im Vergleich zum etwas kürzeren Co3···Co1 Abstand (3.034 Å; berechnet). Dies spiegelt sich auch in der Bindungsordnung (WBI: Co3-Co1 0.45, Co3-Co2 0.23) wieder.

Der Quartett-Spinzustand liegt mit 21.4 kJ·mol⁻¹ energetisch höher. Interessant ist, dass in diesem Spinzustand der Co1–Co3 Abstand (2.646 Å) deutlich kürzer ist als im Dublett-Spinzustand (3.034 Å), wobei der Sb1···Sb2-Abstand nahezu unverändert (3.215 Å) bleibt.

Tabelle 5: Spindichteverteilung in **56** im Dublett Spinzustand.

Atom	Ungepaarte e ⁻
Sb1	-0,05
Sb2	-0,06
Sb3	-0,06
Co2	0,67
Co1	-0,20
Co3	0,60

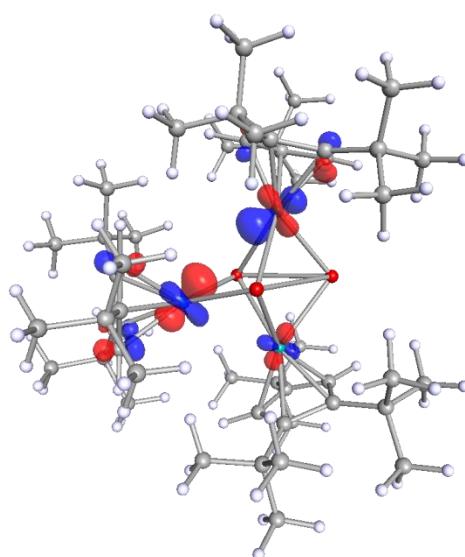


Abbildung 74: Isofläche des einfach besetzten Molekülorbitals (SOMO) in **56** im Dublett-Spinzustand.

Berechnet auf dem BP86/SVP Niveau.

Die Wiberg Bindungsordnung weist darauf hin, dass zwischen Sb1 und Sb2 nur eine schwache bindende Wechselwirkung vorliegt (WBI 0.13). Die WBI für die Sb1–Sb3- und Sb2–Sb3-Abstände beträgt 0.45 bzw. 0.48. Dies steht in Übereinstimmung mit der verlängerten Sb–Sb Bindungslänge. Im Gegensatz dazu haben die Co3–Sb1- und Co3–Sb2-Bindungen eine hohe Bindungsordnung (0.88 und 0.91). Dies zeigt, dass die Sb1–Sb2-Bindung gebrochen ist und dass formal das $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragment in die Sb–Sb-Bindung insertiert ist.

Die weitere Verbindung **57**, die isoliert werden konnte, kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form oranger Platten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 75 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] sind unter der Abbildung aufgeführt.

Das zentrale Strukturmotiv der Verbindung ist ein bicyclisches Ringsystem aus zwei kondensierten, gefalteten fünfgliedrigen Ringen in Briefumschlag Konformation, die somit ein 2,3,4,6,7,8-Hexa-*tert*-butyl-bicyclo[3.3.0]octastiban Gerüst ausbilden. Die *tert*-Butylgruppen sind alternierend trans-ständig zueinander angeordnet. Die Sb–Sb-Bindungen liegen zwischen 2.7979(10) \AA und 2.8244(8) \AA . Damit befinden sie sich im Bereich der Bindungen von $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ (2.814(2) \AA - 2.821(2) \AA).^[138] Der Faltungswinkel der Antimonringe beträgt 121.3° bzw. 114.5°. Damit ist eine Ähnlichkeit zu der Bismutverbindung ($[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sn}]_6\text{Bi}_8$) erkennbar, bei der die Faltungswinkel 115.0° bzw. 115.8° betragen.^[139] Die *tert*-Butylgruppen stehen beinahe orthogonal auf den durch die benachbarten Sb-Atomen aufgespannten Ebenen (96.46(2)° -

99.03(3) $^{\circ}$). Die Sb–C-Bindungen betragen im Mittel 2.230 Å und entsprechen damit gut den Sb–C-Bindungen in $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ (2.214(7) Å).^[138]

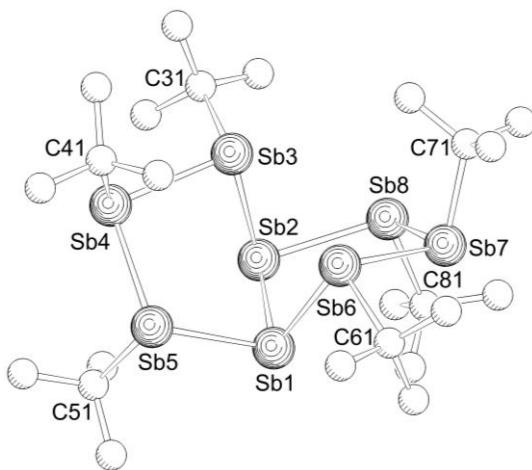


Abbildung 75: Molekülstruktur von **57** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^{\circ}$]: Sb1–Sb2 2.8085(7), Sb2–Sb3 2.8187(9), Sb3–Sb4 2.8117(9), Sb4–Sb5 2.7979(10), Sb1–Sb5 2.8141(9), Sb1–Sb6 2.8105(9), Sb6–Sb7 2.8121(9), Sb7–Sb8 2.8244(8), Sb2–Sb8 2.8235(9), $[\text{C–Sb}]_{\text{MW}}$ 2.230; Sb2–Sb1–Sb5 100.12(3), Sb2–Sb1–Sb6 94.81(2), Sb5–Sb1–Sb6 91.04(3), Sb1–Sb2–Sb3 97.61(3), Sb1–Sb2–Sb8 96.72(2), Sb3–Sb2–Sb8 94.40(3), Sb2–Sb3–Sb4 94.71(3), Sb1–Sb5–Sb4 104.37(3), Sb2–Sb8–Sb7 105.49(2), Sb6–Sb7–Sb8 98.48(2), Sb1–Sb6–Sb7 91.39(3).

Verbindungen des Typs **3-O** sind bisher nur von Me_6P_8 , Et_6P_8 , $i\text{Pr}_6\text{P}_8$, ($t\text{Bu}_6\text{As}_8$) und $\{(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sn}\}_6\text{Bi}_8$) bekannt.^[139-140] Im Jahr 1997 wurde für ($t\text{Bu}_6\text{As}_8$) von *Hänisch et al.* das Isomer **3-P** isoliert.^[135] Die Verbindung $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_6\text{Sb}_8$, die die Strukturformel von **3-P** darstellt, konnte bereits im Jahr 2003 synthetisiert werden.^[141]

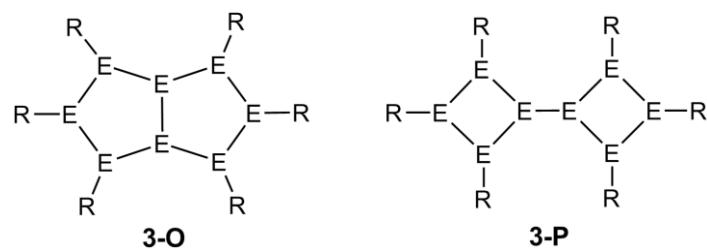


Abbildung 76: Strukturisomere von Verbindungen der Zusammensetzung R_6E_8 .

Der Aufbau der Struktur von **3-P** besteht aus zwei gefalteten Sb_4 -Ringen, in einer all-trans Stellung der Ringe und Substituenten zueinander. Die beiden Ringe sind über eine Sb–Sb-Bindung miteinander verknüpft. Im Gegensatz zu der Struktur **3-P** in $t\text{Bu}_6\text{P}_8$ ^[140] und $t\text{Bu}_6\text{As}_8$ sind die Ringe in $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}\}_6\text{Sb}_8$ asymmetrisch zueinander angeordnet.^[141]

Der Strukturtyp **3-O** ist für Bismut in $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Sn}]_6\text{Bi}_8$ realisiert.^[139] Für Antimon dagegen sind bisher keine Verbindungen dieses Typs bekannt, womit **57** die erste einer solchen Verbindung darstellt.

Die dritte Verbindung **58**, die bei der Reaktion isoliert werden konnte, kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ des triklinen Kristallsystems in Form von schwarzen Platten. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 77 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] sind unter der Abbildung aufgeführt.

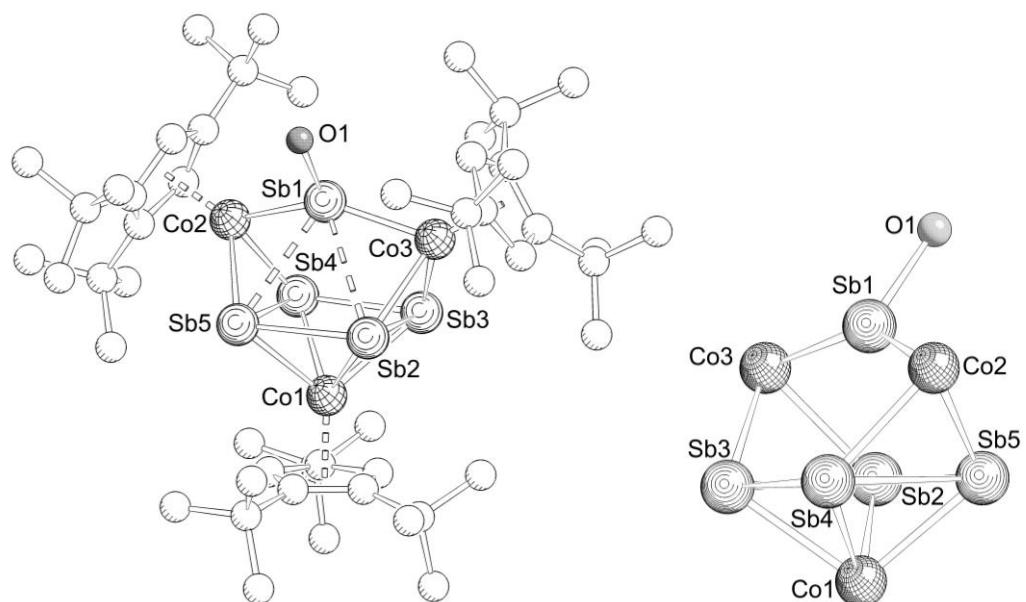


Abbildung 77: links: Molekülstruktur von **58** im Festkörper (H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet), rechts: Gerüst von **58** (Cp^{III} -Liganden und H-Atome sind nicht abgebildet). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Sb1···Sb2 3.1307(6), Sb1···Sb3 3.4890(6), Sb1···Sb4 3.4168(7), Sb1···Sb5 3.1087(7), Sb2···Sb3 3.0479(6), Sb3···Sb4 2.7702(6), Sb4···Sb5 3.0847(6), Sb2···Sb5 2.8914(8), Sb1–O1 2.031(4), Sb1–Co2 2.4028(11), Sb1–Co3 2.4116(10), Sb4–Co2 2.5284(10), Sb5–Co2 2.5533(10), Sb2–Co3 2.5684(10), Sb3–Co3 2.5496(10), Sb2–Co1 2.6326(10), Sb3–Co1 2.6661(10), Sb4–Co1 2.6796(10), Sb5–Co1 2.6051(10), Co1–Sb_{Centr} 1.6272(9), Sb1–Sb_{Centr} 2.5445(5); Sb5–Sb2–Sb3 89.327(15), Sb2–Sb3–Sb4 91.396(16), Sb3–Sb4–Sb5 90.848(16), Sb2–Sb5–Sb4 88.393(16), Co3–Sb1–O1 110.265(13), Co2–Sb1–O1 107.558(13), Co3–Sb1–Co2 141.693(36).

Die Struktur von **58** im Festkörper besteht aus einem planaren Sb_4 -Ring der η^4 an ein $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}]$ -Fragment koordiniert ist. Zusätzlich koordinieren jeweils zwei gegenüberliegende Sb–Sb-Kanten η^2 an zwei $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}]$ -Fragmenten. Diese beiden $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Co}]$ -Fragmenten werden durch eine OSb-Einheit verbrückt. Bemerkenswert ist die trigonal planare Koordination des Sb1-Atoms, was

damit an eine stibinidenartige Einheit erinnert. Ob es sich bei der SbO-Einheit um eine Sb-OH- oder eine Sb=O-Einheit handelt, konnte nicht eindeutig geklärt werden. Aus diesem Grund wurden quantenchemische Rechnungen von *Dr. Gábor Balázs* durchgeführt. Die Position eines H-Atoms in der Nähe des Sauerstoffs konnte mittels Röntgenstrukturanalyse nicht gefunden werden. Es ist aber nicht verwunderlich, da aufgrund der leichten Drehbarkeit entlang der Sb-O-Bindung das H-Atom auf viele unterschiedliche Positionen fehlgeordnet werden kann. Das Antimonatom Sb1 zeigt Wechselwirkung zu den Atomen Sb2 und Sb5. Diese Wechselwirkungen können durch Elektronenübertragung des lone-pairs von Sb2 und Sb5 in das leere p-Orbital von Sb1 stattfinden.

Die η^2 , an ein $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragment koordinierenden, Sb-Sb-Bindungen sind etwas verlängert (3.0479(6) Å und 3.0847(6) Å). Damit liegen diese beiden Abstände im Bereich einer Sb-Sb-Einfachbindung wie im Distibankomplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{Br})-(\text{CO})_5\text{CrSb}]_2$ (Sb-Sb 3.069(6) Å)^[137] und sind etwas kürzer als der bisher längste Sb-Sb-Abstand in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCo}(\text{CO})_3]_2$ mit 3.151(7) Å.^[80a] Auch deutet die Geometrie am Sb1-Atom darauf hin, dass es sich um eine OH-Gruppe an Sb1 handelt, da die geometrischen Parameter sich nur geringfügig ändern. Aus stehen die berechneten Bindungswinkel und -längen in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten.

Die trigonal planare Umgebung am Sb1 und die Summe der Winkel um dieses Antimonatom von 360° bekräftigt die Vermutung für die stibiniden-artige Natur von **58**. Die Atome O1, Sb1, Co2, Sb4, Sb3 und Co3 liegen alle in einer Ebene und bilden dabei einen planaren Fünfring aus, an dessen Spitze eine Hydroxygruppe koordiniert ist. Das Grundgerüst bestehend aus Cobalt- und Antimon-Atomen mit der OH-Gruppe ist in Abbildung 77 dargestellt.

Die zwei kürzesten Sb-Sb-Bindungen in der Verbindung betragen 2.7702(6) Å und 2.8914(8) Å und liegen damit im Bereich von normalen Sb-Sb-Einfachbindungen wie in $(\text{RSb})_3$ (2.8188(6)-2.8453(6) Å),^[136] $(\text{RSb})_4$ (2.822(1)-2.878(1) Å)^[142] ($\text{R} = (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$) oder $[(\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{Sb})_5\{\text{W}(\text{CO})_5\}]_2$ (2.8182(15)-2.8417(14) Å).^[82] Auffällig ist, dass die beiden Bindungen Co2-Sb1 und Co3-Sb1 mit 2.4028(11) Å und 2.4116(10) Å deutlich kürzer sind als die übrigen Co-Sb-Bindungen mit durchschnittlich 2.5979 Å. Jedoch befinden sie sich alle im Bereich von Einfachbindungen wie beispielsweise in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbCo}(\text{CO})_3]_2$ (2.5812(7) Å–2.5928(6) Å).^[80a] Die Bindungssituation im Komplex ist entsprechend mit der im Phosphor-Komplex $[(\text{Cp}''\text{Co})_4(\mu_4,\eta^{4:4:2:2:1:1}\text{P}_{10})]$ (Abbildung 78).^[103] Auch hier ist die formal dative Co2-P6- (2.156(2) Å) und die Co3-P5- (2.144(2) Å) Bindung deutlich kürzer als die anderen Co-P-Bindungen (Durchschnitt: 2.345(2) Å und 2.335(2) Å).^[103] Dabei bekommen die Cobaltatome Co2 bzw. Co3 die übrigen zwei Elektronen von der P1-P2 bzw. der P9-P10-Einheit. Vergleichbar ist diese Situation mit **58**, wo

die Sb2–Sb3- ($3.0479(6)$ Å) bzw. Sb4–Sb5-Bindung ($3.0847(6)$ Å) merklich länger sind als die Sb3–Sb4- ($2.7702(6)$ Å) bzw. Sb2–Sb5-Bindungen ($2.8914(8)$ Å).

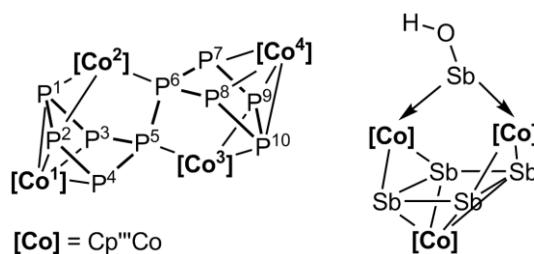


Abbildung 78: $[(Cp''Co)_4(\mu_4\eta^{4:2:2:1:1}-P_{10})]$ (links), Koordination in **58** (rechts).

Quantenchemische Rechnungen wurden von Dr. Gábor Balázs zu den Verbindungen $[\{Cp''Co\}_3(\mu_3,\eta^{4:2:2}-Sb_4)(\mu,\eta^{1:1}-SbOR)]$ (**58a** R = -; **58b** R = H) durchgeführt, wobei sowohl die Geometrie von **58a** als auch von **58b** optimiert wurde.

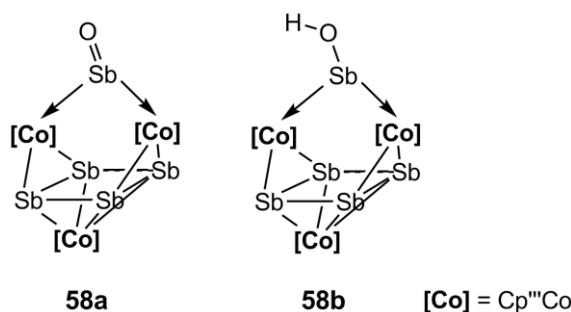


Abbildung 79: $[\{Cp''Co\}_3(\mu_3,\eta^{4:2:2}-Sb_4)(\mu,\eta^{1:1}-SbOR)]$ (**58a** R = -; **58b** R = H)

Der berechnete Sb–O-Abstand in **58b** (2.073 Å) stimmt mit dem experimentellen Wert (2.031 Å) gut überein, während der korrespondierende Sb–O-Abstand in **58a** (1.902 Å) deutlich kürzer ist. Auch die berechneten Sb1–Co2- (2.406 Å) und Sb1–Co3-Bindungslängen (2.416 Å) in **58b** stimmen gut mit den experimentellen Werten überein (Sb1–Co2 $2.4028(11)$ Å, Sb1–Co3 $2.4116(10)$ Å), wogegen die entsprechenden Abstände in **58a** deutlich länger sind (Sb1–Co2 2.457 Å und Sb1–Co3 2.473 Å). Die anderen geometrischen Parameter der optimierten Struktur von **58b** sind vergleichbar mit den experimentellen Werten, während für **58a** eine deutlich größere Diskrepanz zu beobachten ist. Aufgrund dieser Tatsachen kann man schlussfolgern, dass **58** als $[\{Cp''Co\}_3(\mu_3,\eta^{4:2:2}-Sb_4)\{(\mu,\eta^{1:1}-SbOH)\}]$ (**58b**) vorliegt.

Tabelle 6: Wiberg-Bindungsordnung ausgewählter Bindungen in **58**. Berechnet auf dem BP86/SVP Niveau.

Bindung	Bindungsordnung	Bindung	Bindungsordnung
Sb4 - Sb1	0,26	O1 - Co3	0,07
Sb2 - Sb1	0,10	O1 - Co2	0,07
Sb3 - Sb1	0,27	H1 - O1	0,81
Sb3 - Sb4	0,72	Sb5 - Sb1	0,11
Sb3 - Sb2	0,33	Sb5 - Sb4	0,32
Co3 - Sb1	0,96	Sb5 - Sb2	0,84
Co3 - Sb4	0,12	Sb5 - Co3	0,07
Co3 - Sb2	0,83	Sb5 - Co2	0,80
Co3 - Sb3	0,72	Co1 - Sb1	0,03
Co2 - Sb1	0,90	Co1 - Sb4	0,70
Co2 - Sb2	0,73	Co1 - Sb2	0,67
Co2 - Sb3	0,08	Co1 - Sb3	0,67
Co2 - Sb4	0,12	Co1 - Co3	0,13
Co2 - Co3	0,13	Co1 - Co2	0,12
O1 - Sb1	0,81	Co1 - Sb5	0,71

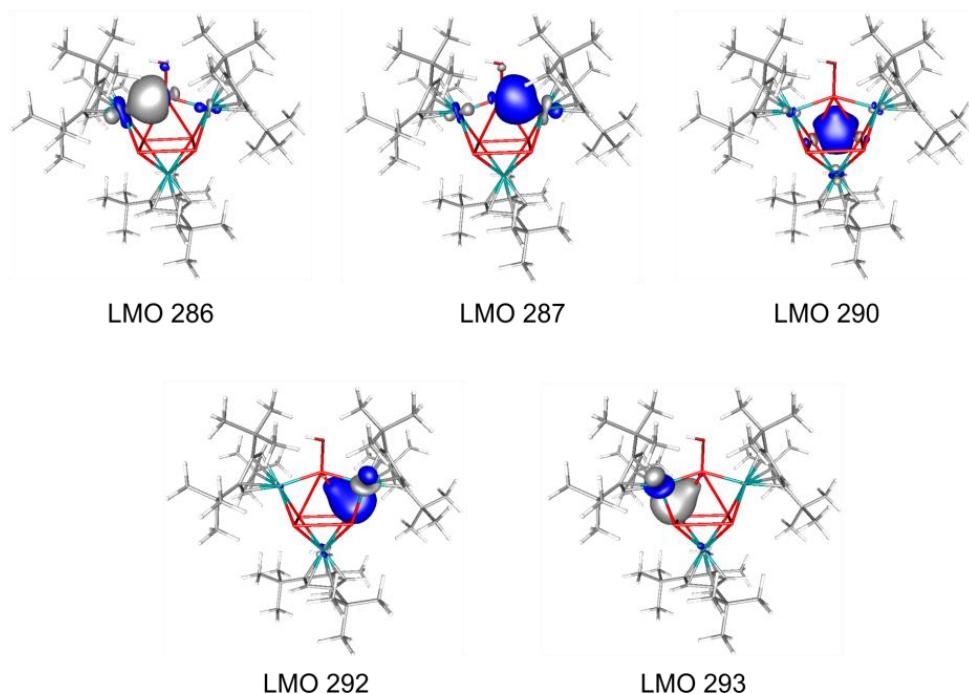


Abbildung 80: Isofläche ausgewählter lokalisierter Molekülorbitale (LMO) in **58**. Berechnet auf dem BP86/SVP Niveau.

Die Wiberg Bindungsordnung zwischen Sb1–Sb3 (0,27) und Sb1-Sb4 weist deutlich auf das Vorhandensein einer bindenden Wechselwirkung zwischen diesen Atomen hin, was auch in

dem lokalisierten Molekülorbital 290 (LMO 290) deutlich zu erkennen ist. Diese Wechselwirkung kommt durch die Wechselwirkung der Sb–Sb-Bindung mit dem leeren p-Orbital am Sb1 zustande. Die LMOs 292 und 293 zeigen die entsprechenden Co–Sb-Bindungen mit einem zusätzlichen Beitrag von Sb1, was zu der zusätzlichen Verstärkung der Sb1–Sb2 und Sb1–Sb3 Wechselwirkung führt. Diese sekundäre Wechselwirkung führt dazu, dass die SbOH-Einheit nicht senkrecht auf der Sb4-Ebene (Sb2-Sb4-Sb5) orientiert ist, sondern auf die Seite kippt. Die LMOs 286 und 287 zeigen die Sb1–Co2- und Sb1–Co3-Bindungen mit einer hohen Antimon Beteiligung. Alle diese Daten weisen darauf hin, dass **58** als ein von [Cp¹¹Co]-Fragmenten stabilisierter Stibinidenkomplex vorliegt.

4. Experimenteller Teil

4.1 Allgemeiner Teil

4.1.1 Arbeitsmethoden

Alle Arbeitsschritte wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit Standard-Schlenktechniken an einer Stockapparatur unter Stickstoff-Schutzgas oder in der Glove-Box unter Argonatmosphäre durchgeführt. Das Schutzgas wurde von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit, indem es über einen BASF R 3-1 ($\text{CuO}/\text{MgSiO}_3$) Katalysator, durch konzentrierte H_2SO_4 , über Orange-Gel und über P_4O_{10} /Bimssteingranulat geleitet wurde.

Alle Lösungsmittel wurden vor der Verwendung entgast und in einer Atmosphäre aus trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff über geeigneten Trocknungsmitteln destilliert. *n*-Pentan und *n*-Hexan wurden über Na/K-Legierung, Toluol über Natrium, THF und Et_2O über Na/Benzophenon, CH_2Cl_2 und CH_3CN über CaH_2 und Xylol über Natrium destilliert.

Alle deuterierten Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden mehrfach entgast und über Molekularsieb (4 Å) gelagert, welches zuvor im Vollvakuum bei 200°C getrocknet wurde. Im Fall von C_6D_6 und Toluol-d₈ wurden die Lösungsmittel vorher über Kalium destilliert und anschließend über ausgeheiztem Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt.

Kieselgel für die Verwendung von Filterfritten wurde bei 110°C im Trockenschränk gelagert und unmittelbar vor der Verwendung erneut im Vakuum durch Ausheizen mit der Heatgun von Feuchtigkeitsspuren befreit. Kieselgel 60 (Korngröße 0.063-0.2 mm) und Al_2O_3 90 standartisiert für die Säulenchromatographie wurde durch Ausheizen im Vakuum (3 d, 10⁻³ mbar, 230°C) getrocknet.

4.1.2 Charakterisierungsmethoden

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgte an den Geräten Avance 300 (¹H: 300.132 MHz, ³¹P: 121.495 MHz, ¹³C: 75.468 MHz) und Avance 400 (¹H: 400.130 MHz, ³¹P: 161.976 MHz, ¹³C: 100.613 MHz, ²⁹Si: 79.495 MHz) der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen δ sind nach der δ -Skala in *parts per million* (ppm), die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Als Referenzsubstanz wurden Tetramethylsilan (¹H, ¹³C, ²⁹Si) und 85%ige H_3PO_4 als externe Standards verwendet. Festkörper-MAS-NMR-Spektren wurden von

Dr. Christian Gröger und Prof. Dr. Werner Kremer an einem Spektrometer des Typs Avance 300 (^{31}P : 121.492 MHz) der Firma Bruker bei 300 K aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -MAS-NMR-Spektren sind ebenso nach der δ -Skala angegeben. Als externer Standard dient NaH_2PO_4 . Die Zuordnung der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale erfolgte über HSQC- und HMBC-Spektren. Für die graphische Darstellung und Auswertung von Lösungs- und Festkörper-NMR-Spektren wurde das Programm *TopSpin 2.0* von Bruker verwendet. Für die Modellierung der Festkörper-NMR-Spektren wurde das Programm *dmfit2010*^[143] benutzt.

Für die Aufnahme der Massenspektren standen die Massenspektrometer ThermoQuest Finnigan TSQ 7000 (ESI), Finnigan MAT 95 (LIFDI) und Finnigan SSQ 710 A (EI) zur Verfügung.

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer VARIAN FTS-800 der Firma *Digilab* aufgenommen. Dabei wurden die Substanzen als KBr-Verreibungen in Form von Presslingen oder als Lösungen in KBr-Küvetten verwendet. Zur Auswertung der IR-Spektren wurde die *Digilab Resolutions 4.0.0.030* Software benutzt.

Die Elementaranalysen wurden von der mikroanalytischen Abteilung der Universität Regensburg mit dem Gerät Elementar Vario EL III durchgeführt.

4.1.3 Ausgangsmaterialien

Die Komplexe $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$,^[10] $t\text{BuC}\equiv\text{P}$,^[4] $\text{MesC}\equiv\text{P}$,^[7] As_4 ,^[144] $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$,^[145] $[\text{Cp}''''\text{Co}(\eta^4-\text{P}_2\text{C}_2t\text{Bu}_2)]$,^[92] $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$,^[146] $[\text{Cp}''''\text{CoCl}]_2$,^[147] $[\text{Cp}''''\text{FeBr}]_2$,^[148] $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$,^[149] $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$,^[52] $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiCl}$,^[74] $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiN}(\text{TMS})_2$,^[150] $[\text{Cp}^*(\text{TMS})_2\text{NSi}=\text{SiN}(\text{TMS})_2\text{Cp}^*]$,^[71,151] $[\text{Cp}^*\text{FeCl}(\text{tmeda})]$,^[152] wurden wie in der Literatur beschrieben dargestellt. CuCl, CuBr, Cul, $[\text{W}(\text{CO})_6]$, $[\text{Cp}^{bn}\text{Co}]_n$, Al(CH₃)₃, Al(CH₂CH₃)₃, $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mn}]$, $[\text{Cp}''''\text{NiBr}]_2$ standen in der eigenen Arbeitsgruppe zur Verfügung.

4.1.4 Quantenchemische Rechnungen

Für das System Cp'''Co/RCP wurden Quantenchemische Rechnungen von Prof. Dr. Alexey Timoshkin (Universität St. Petersburg, Russland) und für $[(\text{CpCo})_2(\text{P}_2\text{C}_2\text{Me}_2)]$, $[(\text{Cp}''''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{As}_4)]$ (**19a**), $[(\text{Cp}''''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{cyclo-As}_4)]$ (**19b**), $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_4(\text{FeBr})_2(\text{P}_8)]$ (**21**), $[(\text{Cp}''''\text{Co})_3(\mu_3,\eta^{3:3:2}-\text{Sb}_3)]$ (**56**) und $[(\text{Cp}''''\text{Co})_3(\mu_3,\eta^{4:2:2}-\text{Sb}_4)(\mu,\eta^{1:1}-\text{SbOR})]$ (**58a** R = -; **58b** R = H) von Dr. Gábor Balázs durchgeführt. Dazu wurde die Geometrie der Verbindungen mittels DFT-Rechnungen

(Dichtefunktionaltheorie) optimiert. Für die Rechnungen wurde das TURBOMOLE Programm-Paket^[153] verwendet. Für **19a** und **19b** erfolgten die Geometrieeoptimierungen mit dem (RI)^[154] BP86^[155]-Funktional zusammen mit dem def2-SVP^[154b,156]-Basissatz für Fe und As und dem def-SV(P)-Basissatz für C und H. Die Geometrieeoptimierungen für **21** erfolgten mit dem (RI-)^[154] PBE0^[157]-Funktional zusammen mit dem TZVP-Basissatz für Fe und P und SV(P)^[154b,156]-Basissatz für C und H. Für **56** erfolgten die Geometrieeoptimierungen mit dem (RI-)^[154] BP86^[155]-Funktional zusammen mit dem def2-SV(P)^[154b,156]-Basissatz für Co und Sb und dem def-SV(P)-Basissatz für C und H. Die Geometrieeoptimierungen für **58** erfolgten mit dem (RI-)^[154] B3LYP^[155a,157a,157d,158]-Funktional zusammen mit dem def2-SVP^[154b,156] Basissatz für Co und Sb und dem def2-SV(P)^[154b,156] Basissatz für C und H.

Um die Rechnungen zu beschleunigen, wurde der Coulomb-Teil der Austauschpotentiale mithilfe der „Multipole Accelerated Resolution of Identity (MARI-J)“^[159] -Methode berechnet. Die Energie der optimierten Strukturen wurde mittels einer „single point“-Rechnung ohne die RI und MARI-J Formalismen bestimmt. Die verwendeten relativen Energien beziehen sich auf die SCF-Energien und wurden von den Nullpunkt-Schwingungsenergien nicht korrigiert.

4.2 Synthese eines neuen Trippeldeckerkomplexes und sein Reaktionsverhalten gegenüber Cu(I)Halogeniden

4.2.1 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-(\text{CH}_3\text{CP})_2)]$ (1)

Zu einer rührenden Lösung von 10 mL $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ in *n*-Pentan ($c = 0.095 \text{ mol L}^{-1}$, 0.95 mmol, 55.1 mg) wird eine Lösung von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu-\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$ (0.160 g, 0.238 mmol) in *n*-Hexan (40 mL) zugetropft. Die resultierende grüne Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Laut ^{31}P -NMR läuft die Reaktion quantitativ ab. Um für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 10 mL *n*-Hexan gelöst, über Kieselgel filtriert und auf etwa 3 mL konzentriert. Innerhalb von drei Tagen kristallisiert **1** in der Gefriertruhe bei -30°C in Form dunkelgrüner Kristalle.

Ausbeute	60 mg (36 %) isolierte Kristalle
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 65.7
EI-MS (70 eV, <i>n</i> -Hexan)	m/z (%) = 700.2 (1) [M^+]
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Co}_2\text{P}_2$ (700.73 g·mol $^{-1}$): C 65.13, H 9.21; gef.: C 65.14, H 9.23

4.2.2 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{CH}_3\text{CP})_2\}(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cu}(\mu-\text{Br})\}_2]_2$ (2)

Eine Lösung von **1** (85 mg, 0.121 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird mit einer Lösung von CuBr (35 mg, 0.241 mmol) in CH_3CN (5 mL) überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bilden sich einige orange-rote Kristalle von **2**. Die Lösung wird abdekantiert, die Kristalle mehrmals mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	5 mg (1 %) isolierte Kristalle
^1H -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 1.39 (s, 27 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.94 (s, 6 H, $\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{P}_2$), 4.48 (s, 2 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 31.8
ESI-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$)	m/z (%) = 1308.8 (0.2) $[\text{Cp}''\text{CoC}_2\text{Me}_2\text{P}_2\text{Cu}_4\text{Br}_3]^+$, 1166.9 (1) $[\text{Cp}''\text{CoC}_2\text{Me}_2\text{P}_2\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$, 1023 (0.3) $[\text{Cp}''\text{CoC}_2\text{Me}_2\text{P}_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$

4.2.3 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{CH}_3\text{CP})_2\}(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cu}(\mu-\text{I})\}_2]_2$ (3)

Eine Lösung von **1** (44 mg, 0.063 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) wird mit einer Lösung von CuI (24 mg, 0.125) in CH_3CN (3 mL) überschichtet. An der Phasengrenze bildet sich ein Ring aus ockerfarbenem Pulver. Nach etwa drei Wochen kristallisieren einige orange Kristalle von **3**. Die Lösung wird abdekantiert, der Feststoff mit *n*-Hexan (3 x 2 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	~1 mg (einige Kristalle)
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 1.22 (s, 3 H, $\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{P}_2$), 1.39 (s, 9 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.41 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 4.48 (s, 2 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{70}\text{Co}_2\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_4 \cdot (\text{CH}_3\text{CN})_2$ (1660,67 g·mol ⁻¹): C 33.27, H 4.61 N 1.69; gef.: C 32.60, H 4.47, N 1.87

4.2.4 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{CH}_3\text{CP})_2\}(\mu-\text{W}(\text{CO})_4)]_3$ (59)

Zu einer Lösung von **1** (0.166 g, 0.238 mmol) in *n*-Hexan (30 mL) wird eine Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$ (0.184 g, 0.475 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) langsam über eine Teflonkapillare zugegeben. Die Reaktionslösung lässt man über Nacht röhren, wobei sie sich nach braunschwarz verfärbt. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert und anschließend eingeengt. Nach etwa 14 Tagen bei -30°C kristallisiert **59** in Form von orangen Stäben. Da die Verbindung nicht analysenrein isoliert werden konnte, kann die Ausbeute von **59** zu 44 % nur anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums bestimmt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 1.09 (s, 9 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.26 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.34 (s, 3 H, $\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{P}_2$), 1.36 (s, 3 H, $\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{P}_2$), 4.31 (s, 1 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 4.79 (s, 1 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 23.1 (s, $^1J_{\text{PW}} = 235$ Hz)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 23.1 (s, $^1J_{\text{PW}} = 235$ Hz)
IR (KBr)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹] = 2021 (m), 1950 (sh, m), 1930 (s), 1913 (s)
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 2112 (13.5) [M] ⁺ ,

4.3 Das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (4) mit CuX (X = Cl, Br, I)

4.3.1 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}\text{-}(\text{tBuCP})_2\}\text{Cu}(\mu\text{-Cl})]_2$ (5)

Eine Lösung aus $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (4, 40 mg, 0.081 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) und CuCl (8 mg, 0.081 mmol) in CH_3CN (5 mL) wird drei Tage lang bei RT gerührt. Die orange Lösung wird filtriert und auf 5 mL konzentriert. Bei 25°C kristallisiert 5 in Form oranger Plättchen. Die Lösung wird abdekantiert, eingeengt und erneut bei 25°C kristallisiert. Die isolierten Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	33 mg (69 %)
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 0.93 (s, 18H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.30 (s, 9 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.41 (s, 18 H, $\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{P}_2$), 4.73 (s, 2 H, $\text{C}_5(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 14.1 (s), 30.9 (s)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 9.9 (s), 26.7 (s)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 31.3 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 31.6 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 31.7 (t, $^3J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz, $\text{C}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{P}_2$), 32.0 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 34.21 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 34.24 (t, $^2J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, $\text{C}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{P}_2$), 76.7 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 111.1 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 113.5 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR	δ [ppm] = -2.01 (s), 28.72 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1850$ Hz)
ESI-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$)	m/z (%) = 1245.3 (1.1) $[\text{Cp}''\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_3\text{Cl}_2]^+$, 1147.5 (0.6) $[\text{Cp}''\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_2\text{Cl}]^+$, 1047.5 (1) $[\text{Cp}''\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}]^+$, 696.1 (2.6) $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)\text{Cu}_2\text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$, 596.2 (100) $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)\text{Cu} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{Cu}_2\text{P}_4$ (1183.08 g·mol ⁻¹): C 54.82, H 8.01; gef.: C 54.96, H 7.84

4.3.2 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}\text{-}(\text{tBuCP})_2\}\text{Cu}(\mu\text{-Br})]_2$ (6)

Eine Lösung aus $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (4, 23 mg, 0.047 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) und CuBr (7 mg, 0.049 mmol) in CH_3CN (5 mL) wird drei Tage lang bei RT gerührt. Die orange Lösung wird filtriert und auf 5 mL konzentriert. Bei 25°C kristallisiert 6 in Form oranger Plättchen. Die

Lösung wird abdekantiert, eingeengt und erneut bei 25°C kristallisiert. Die isolierten Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	17 mg (57 %)
¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	δ [ppm] = 1.03 (s, 18H, C ₅ (C ₄ H ₉) ₃ H ₂), 1.38 (s, 9 H, C ₅ (C ₄ H ₉) ₃ H ₂), 1.49 (s, 18 H, C ₂ (CCH ₃) ₂ P ₂), 4.81 (s, 2 H, C ₅ (C ₄ H ₉) ₃ H ₂)
³¹ P{ ¹ H}-NMR	δ [ppm] = 8.2 (s), 24.8 (s)
(CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 11.4 (s), 28.3 (s)
³¹ P{ ¹ H}-MAS-NMR	δ [ppm] = 14.4 (s), 17.8 (q, ¹ J _{CuP} = 1900 Hz), -1.5 (s), 5.8 (q, ¹ J _{CuP} = 1950 Hz)
ESI-MS (CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN)	<i>m/z</i> (%) = 1335.4 (3.8) [Cp ^{''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₃ Br ₂] ⁺ , 1191.5 (1.6) [Cp ^{''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₂ Br] ⁺ , 1047.5 (4.2) [Cp ^{''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu] ⁺ , 740.2 (5.3) [Cp ^{''} Co(C ₂ tBu ₂ P ₂)Cu ₂ Br + CH ₃ CN] ⁺ , 596.2 (100) [Cp ^{''} Co(C ₂ tBu ₂ P ₂)Cu + CH ₃ CN] ⁺
Elementaranalyse	Ber. für C ₅₄ H ₉₄ Br ₂ Co ₂ Cu ₂ P ₄ (1271.99 g·mol ⁻¹): C 50.99, H 7.45; gef.: C 51.22, H 7.34

4.3.3 Darstellung von [(Cp^{''}Co){μ,n^{4:1}-(tBuCP)₂}Cu(μ-I)]₂ (7)

Eine Lösung aus [Cp^{''}Co(η⁴-P₂C₂tBu₂)] (**4**, 23 mg, 0.047 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) und CuI (9 mg, 0.047 mmol) in CH₃CN (5 mL) wird drei Tage bei RT gerührt. Die orange Lösung wird filtriert und auf 5 mL konzentriert. Bei 25°C kristallisiert **7** in Form oranger Plättchen. Die Lösung wird abdekantiert, die isolierten Kristalle mit *n*-Hexan gewaschen (2 x 5 mL) und im Vakuum getrocknet.

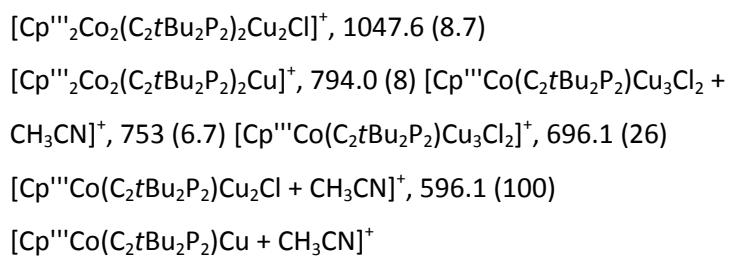
Ausbeute	11 mg (34 %)
¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	δ [ppm] = 0.98 (s, 18H, C ₅ (C ₄ H ₉) ₃ H ₂), 1.33 (s, 9 H, C ₅ (C ₄ H ₉) ₃ H ₂), 1.44 (s, 18 H, C ₂ (CCH ₃) ₂ P ₂), 4.72 (s, 2 H, C ₅ (C ₄ H ₉) ₃ H ₂)
³¹ P{ ¹ H}-NMR	δ [ppm] = 14.4 (s), 32.4 (s)
(CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 13.1, 31.0
¹³ C{ ¹ H}-NMR	δ [ppm] = 31.4 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 31.6 (t, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 32 (t, ³ J _{PC} = 5.1 Hz, C ₂ (C(CH ₃) ₂ P ₂), 32.2 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 34.5 (s,
(CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	

	$C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 34.5 (t, $^2J_{PC} = 6.2$ Hz, $C_2(CC_3H_9)_2P_2$), 76.7 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 111.2 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 113.6 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$)
$^{31}P\{^1H\}$ -MAS-NMR	δ [ppm] = 15.3 (s), 1.3 (s), 14.0 (q, $^1J_{CuP} = 1500$ Hz), -2.3 (q, $^1J_{CuP} = 1500$ Hz)
ESI-MS (CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN)	m/z (%) = 1429.4 (3.7) [Cp ^{'''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₃ I ₂] ⁺ , 1239.5 (1.2) [Cp ^{'''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₂ I] ⁺ , 1047.6 (2.2) [Cp ^{'''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu] ⁺ , 786.2 (5.9) [Cp ^{'''} Co(C ₂ tBu ₂ P ₂)Cu ₂ I + CH ₃ CN] ⁺ , 596.2 (100) [Cp ^{'''} Co(C ₂ tBu ₂ P ₂)Cu + CH ₃ CN] ⁺

4.3.4 Darstellung von $\{[(Cp^{'''})Co](\mu_3,\eta^{4:1:1}-(PCtBu)_2)\}_2\{Cu(\mu_3-Cl)\}_4\}$ (8)

Eine Lösung aus [Cp^{'''}Co(η^4 -P₂C₂tBu₂)] (**4**, 40 mg, 0.081 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wird mit einer Lösung von CuCl (80 mg, 0.808 mmol) in CH₃CN (5 mL) überschichtet. Nach vollständiger Durchmischung wird die orange Lösung mithilfe einer Teflonkapillare und Filterpapier filtriert und auf ca. 8 mL eingeengt. Innerhalb von einer Woche kristallisiert **8** in Form von gelben Blöcken. Die Kristalle werden mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	36 mg (64 %)
1H -NMR (CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	δ [ppm] = 0.95 (s, 36 H), 1.32 (s, 18 H), 1.42 (s, 36 H), 4.73 (s, 4 H)
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	δ [ppm] = 12.7 (s), 29.4 (s)
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -0.4 (s), 13.9 (s)
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	δ [ppm] = 31.4 (t, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 31.8 (t, $^3J_{PC} = 5.1$, $C_2(C(CH_3)_3)_2P_2$), 32.1 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 34.3 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 76.8 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 111.3 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 113.8 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$)
$^{31}P\{^1H\}$ -MAS-NMR	δ [ppm] = 4.85 (q, $^1J_{CuP} = 2000$ Hz), -3.91 (q, $^1J_{CuP} = 2000$ Hz), -11.22 (q, $^1J_{CuP} = 2000$ Hz), -73.19 (q, $^1J_{CuP} = 2000$ Hz)
ESI-MS (CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN)	m/z (%) = 1937.8 (0.4) [Cp ^{'''} ₃ Co ₃ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₃ Cu ₅ Cl ₄] ⁺ , 1838.1 (0.9) [Cp ^{'''} ₃ Co ₃ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₃ Cu ₄ Cl ₃] ⁺ , 1739.8 (2.3) [Cp ^{'''} ₃ Co ₃ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₃ Cu ₃ Cl ₂] ⁺ , 1345.4 (2.3) [Cp ^{'''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₄ Cl ₃] ⁺ , 1245.5 (5) [Cp ^{'''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₃ Cl ₂] ⁺ , 11.47.5 (9.3)



4.3.5 Darstellung von $\{(\text{Cp}'''_2\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\{\text{Cu}(\mu_3\text{-Br})\}_4\}$ (9)

Eine Lösung aus $[\text{Cp}'''_2\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (4, 23 mg, 0.047 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird mit einer Lösung von CuBr (67 mg, 0.467 mmol) in CH_3CN (10 mL) überschichtet. Nach vollständiger Durchmischung wird die orange Lösung mithilfe einer Teflonkapillare und Filterpapier filtriert und auf ca. 8 mL eingeengt. Innerhalb von einer Woche kristallisiert 9 in Form von orangen Plättchen. Die Kristalle werden mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	23 mg (63 %)
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 0.99 (s, 36 H), 1.34 (s, 18 H), 1.44 (s, 36 H), 4.75 (s, 4 H)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 2.3 (s), 18.6 (s)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 6.0 (s), 22.4 (s)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 20.8 (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{C}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 31.6 (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{C}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 31.9 (t, $^3J_{\text{PC}} = 4.8$, $\text{C}_2(\text{C}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_3)_2\text{P}_2$), 32.2 (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{C}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 34.4 (s, $\text{C}_5(\underline{\text{C}}\text{C}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 76.8 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{C}\underline{\text{C}}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 125.2 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{C}\underline{\text{C}}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 128.2 (s, $\underline{\text{C}}_5(\text{C}\underline{\text{C}}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-MAS-NMR	δ [ppm] = -13.89 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1850$ Hz), -5.71 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1800$ Hz), 3.42 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1900$ Hz), 7.72 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1850$ Hz)
ESI-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$)	m/z (%) = 1479.1 (0.4) $[\text{Cp}'''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_4\text{Br}_3]^+$, 1335.3 (6) $[\text{Cp}'''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$, 1191.3 (1.8) $[\text{Cp}'''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$, 740.0 (15.6) $[\text{Cp}'''_2\text{Co}(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)\text{Cu}_2\text{Br} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$, 699.1 (0.7) $[\text{Cp}'''_2\text{Co}(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)\text{Cu}_2\text{Br}]^+$, 596.1 (100) $[\text{Cp}'''_2\text{Co}(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)\text{Cu} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{Br}_4\text{Co}_2\text{Cu}_4\text{P}_4$ ($1558.89 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 41.61, H 6.08; gef.: C 41.45, H 5.95

4.3.6 Darstellung von $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\{\text{Cu}(\mu_3-\text{I})\}_4\text{ (10)}$

Zu einer Lösung aus $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (4, 27 mg, 0.055 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird eine Lösung von CuI (92 mg, 0.483 mmol) in CH_3CN (15 mL) zugegeben. Die Reaktionslösung wird vier Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 10 mL eingeeengt. Innerhalb drei Tage kristallisiert **10** in Form von gelben Nadeln. Die Kristalle werden mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	31 mg (65 %)
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 1.04 (s, 36 H), 1.38 (s, 18 H), 1.49 (s, 36 H), 4.78 (s, 4 H)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 8.6 (s), 26.6 (s)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 3.0 (s), 20.7 (s)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 32.2 (s, $\text{C}_5(\underline{\text{CC}_3\text{H}_9})_3\text{H}_2$), 32.6 (t, $^3J_{\text{PC}} = 4.9$ Hz, $\text{C}_2(\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3)_2\text{P}_2$), 32.8 (s, $\text{C}_5(\underline{\text{CC}_3\text{H}_9})_3\text{H}_2$), 77.3 (s, $\underline{\text{C}_5}(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-MAS-NMR	δ [ppm] = -16.22 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1600$ Hz), -5.68 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 2000$ Hz), -4.42 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1600$ Hz), 3.25 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1400$ Hz)
ESI-MS ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$)	m/z (%) = 1619.4 (0.1) $[\text{Cp}''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_4\text{I}_3]^+$, 1429.2 (4) $[\text{Cp}''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$, 1239.3 (0.6) $[\text{Cp}''_2\text{Co}_2(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$, 936.8 (2.7) $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$, 786.0 (17) $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)\text{Cu}_2\text{I} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$, 596.1 (100) $[\text{Cp}''\text{Co}(\text{C}_2\text{tBu}_2\text{P}_2)\text{Cu} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$

4.3.7 Darstellung von $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}\{\text{Cp}''\text{Co})(\mu,\eta^{4:1}-(\text{PCtBu})_2)\}\{\text{Cu}(\mu_3-\text{I})\}_4\text{ (11)}$

Eine Lösung aus $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (4, 23 mg, 0.047 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird mit einer Lösung von CuI (18 mg, 0.093 mmol) in CH_3CN (5 mL) überschichtet. Nach einem Tag kristallisiert **11** an der Phasengrenze in Form von dünnen Nadelbüscheln. Falls keine spontane Kristallbildung erfolgt, kann diese durch Filtrieren der Lösung und vorsichtiges Einengen initiiert werden. Die Kristalle werden isoliert, mit *n*-Hexan (2 x 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	10 mg (27 %)
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 1.06 (s, 36 H), 1.41 (s, 18 H), 1.52 (s, 36 H), 4.8 (s, 4 H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR	δ [ppm] = 15.4 (s), 33.3 (s)
(CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C₆D₆)	δ [ppm] = 13.3 (s), 31.2 (s)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR	δ [ppm] = 31.4 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 31.6 (t, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 32.1 (t, C ₂ (C(CH ₃) ₃) ₂ P ₂), 32.2 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 34.5 (t, C ₂ (CC ₃ H ₉) ₂ P ₂ , $^3J_{\text{PC}}$ = 5.1 Hz, $^2J_{\text{PC}}$ = 6.6 Hz), 76.7 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 111.1 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 113.5 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-MAS-NMR	δ [ppm] = 2.13 (s), -0.32 (q, $^1J_{\text{CuP}}$ = 1600 Hz), 12.08 (q, $^1J_{\text{CuP}}$ = 1600 Hz), 6.40 (q, $^1J_{\text{CuP}}$ = 1800 Hz)
ESI-MS (CH₂Cl₂/CH₃CN)	m/z (%) = 2111.0 (0.8) [Cp''' ₃ Co ₃ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₃ Cu ₄ I ₃] ⁺ , 1921.2 (1.6) [Cp''' ₃ Co ₃ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₃ Cu ₃ I ₂] ⁺ , 1429.4 (3.3) [Cp''' ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₃ I ₂] ⁺ , 1239.4 (4.2) [Cp''' ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₂ I] ⁺ , 1047 (24.7) [Cp''' ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu] ⁺ , 596.1 (100) [Cp'''Co(C ₂ tBu ₂ P ₂)Cu + CH ₃ CN] ⁺ , 555.0 (1.7) [Cp'''Co(C ₂ tBu ₂ P ₂)Cu] ⁺
Elementaranalyse	Ber. für C ₈₂ H ₁₄₁ I ₄ Co ₃ Cu ₄ P ₆ ·2xCH ₂ Cl ₂ (2409.30 g·mol ⁻¹): C 41.38, H 6.07; gef.: C 41.68, H 6.01

4.3.8 Darstellung von [{(Cp'''Co)(μ₃,η^{4:1:1}-(PCtBu)₂)₂}Cu(μ₃-I)]₄(MeCN)₂]_n (12)

Eine Lösung aus [Cp'''Co(η⁴-P₂C₂tBu₂)] (**4**, 46 mg, 0.093 mmol) in CH₂Cl₂ (5 mL) wird mit einer Lösung von Cul (36 mg, 0.189 mmol) in CH₃CN (5 mL) überschichtet. Nach vollständiger Durchmischung wird die Reaktionslösung mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach drei Wochen kristallisiert **12** in Form von Nadeln. Kommt es nach beendeter Mischung der beiden Phasen nicht zur spontanen Kristallbildung, so kann diese durch Aufkonzentration herbeigeführt werden. Die Kristalle werden isoliert mit *n*-Hexan (3 x 3 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute	32 mg (27 %)
^1H-NMR (CD₂Cl₂/CD₃CN)	δ [ppm] = 0.97 (s, 18 H), 1.33 (s, 9 H), 1.44 (s, 18 H), 4.72 (s, 2 H)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR	δ [ppm] = 12.3 (s), 30.2 (s)
(CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C₆D₆)	δ [ppm] = 10.6 (s), 28.8 (s)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR	δ [ppm] = 31.4 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 31.6 (t, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂ ,

(CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	³ J _{CC} = 2.4 Hz), 32.1 (t, ³ J _{PC} = 5.1 Hz, C ₂ (C(CH ₃) ₃) ₂ P ₂), 32.2 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 34.5 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 76.7 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 111.1 (s, (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂), 113.5 (s, (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₃ H ₂))
³¹ P{ ¹ H}-MAS-NMR	δ [ppm] = 5.44 (q, ¹ J _{CuP} = 1400 Hz), -13.07 (q, ¹ J _{CuP} = 1400 Hz), 0.15 (q, ¹ J _{CuP} = 1450 Hz), -20.54 (q, ¹ J _{CuP} = 1500 Hz)
ESI-MS (CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ CN)	<i>m/z</i> (%) = 1618.8 (0.2) [Cp ^{'''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₄ I ₃] ⁺ , 1429.3 (3.1) [Cp ^{'''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₃ I ₂] ⁺ , 1239.4 (0.8) [Cp ^{'''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu ₂ I] ⁺ , 1047.5 (2.1) [Cp ^{'''} ₂ Co ₂ (C ₂ tBu ₂ P ₂) ₂ Cu] ⁺ , 936.8 (5.9) [Cp ^{'''} Co(C ₂ tBu ₂ P ₂)Cu ₃ I ₂] ⁺ , 786.0 (19.5) [Cp ^{'''} Co(C ₂ tBu ₂ P ₂)Cu ₂ I + CH ₃ CN] ⁺ , 596.1 (100) [Cp ^{'''} Co(C ₂ tBu ₂ P ₂)Cu + CH ₃ CN] ⁺ , 555.0 (2.6) [Cp ^{'''} Co(C ₂ tBu ₂ P ₂)Cu] ⁺

4.4 Das Reaktionsverhalten von [[Cp^{bn}Co(η^4 -P₂C₂tBu₂)] (13) gegenüber CuX (X = Cl, Br, I)]

4.4.1 Darstellung von [Cp^{bn}Co(η^4 -P₂C₂tBu₂)] (13)

In einem Schlenkkolben wird eine Lösung von tBuC≡P (80 mg, 0.8 mmol, 0.1 mL, $\rho = 0.8 \text{ g mL}^{-1}$) in Toluol (20 mL) vorgelegt und in einem Isopropanol/Ethanol-Bad auf -80°C gekühlt. Dazu wird eine Lösung von [Cp^{bn}Co]_n (230 mg, 0.4 mmol) in Toluol (60 mL) über einen Teflonkapillare hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird langsam auf RT erwärmt und eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wird mittels ³¹P{¹H}-NMR kontrolliert. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung über Kieselgur filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und bei -30°C kristallisiert. Am nächsten Tag kristallisiert **13** in Form oranger Leisten.

Ausbeute	80 mg (26 %)
¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 1.22 (s, 18 H, C ₂ (C(CH ₃) ₃) ₂ P ₂), 4.18 (s, 10 H, CH ₂), 6.73 (m, 10 H, CH), 6.86 (m, 15 H, CH)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 35.3 (s)
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CD ₂ Cl ₂ /CD ₃ CN)	δ [ppm] = 31.1 (s, C ₅ (CH ₂ C ₆ H ₅) ₅), 35.8 (t, ² J _{PC} = 7.1 Hz, C ₂ (C(CH ₃) ₃) ₂ P ₂), 98.3 (s, C ₅ (CH ₂ C ₆ H ₅) ₅), 125.9 (s, C ₅ (CH ₂ C ₆ H ₅) ₅), 127.9 (s, C ₅ (CH ₂ C ₆ H ₅) ₅), 129.3 (s, C ₅ (CH ₂ C ₆ H ₅) ₅), 140.3 (s, C ₅ (CH ₂ C ₆ H ₅) ₅)

³¹ P{ ¹ H}-MAS-NMR	δ [ppm] = 28.7 (s), 39.5 (s)
EI-MS (70 eV, <i>n</i> -Hexan)	m/z (%) = 774.3 (98.5) [$\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]^+$, 574.3 (100) [$\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}]^+$, 483.3 (37.0) [$\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Co}]^+$, 392.3 (3.3) [$\text{C}_5(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Co}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{CoP}_2$ (774.84 g·mol ⁻¹): C 77.50, H 6.89; gef.: C 77.21, H 6.78

4.4.2 Darstellung von $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}\text{-}(\text{PCtBu})_2)\}_2\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\text{MeCN})\}_n$ (14)

Eine Lösung von **13** (248 mg, 0.32 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) wird mit einer Lösung von CuCl (64 mg, 0.64 mmol) in CH_3CN (8 mL) überschichtet. Am nächsten Tag bildet sich an der Phasengrenze ein ockerfarbener Ring aus mikrokristallinem Pulver. Um Einkristalle von **14** zu erhalten, wird das mikrokristalline Pulver in einer heißen Mischung aus CH_2Cl_2 und CH_3CN (10 mL + 10 mL) gelöst und die Lösung erneut filtriert. Nach drei Wochen bei RT kristallisiert **14** in Form von orangen Kristallen.

Ausbeute	12 mg (4 %) isolierte Kristalle
¹ H-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 1.07 (s, 18 H, $\text{C}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{P}_2$), 4.01 (s, 10 H, CH_2), 6.62 – 6.60 (m, 10 H, CH), 6.90 – 6.81 (m, 15 H, CH)
³¹ P{ ¹ H}-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 17.0 (s)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 20.3 (s)
³¹ P{ ¹ H}-MAS-NMR	δ [ppm] = 0.02 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1300$ Hz), -18.13 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1300$ Hz, $\omega_{1/2} = 5280$ Hz)
ESI-MS (CH_3CN)	m/z (%) = 3755.9 (10.8) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_4\text{Cu}_7\text{Cl}_6$] ⁺ , 3654.8 (28.8) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_4\text{Cu}_6\text{Cl}_5$] ⁺ , 3555.2 (29.4) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_4\text{Cu}_5\text{Cl}_4$] ⁺ , 3459.2 (44.1) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_4\text{Cu}_4\text{Cl}_3$] ⁺ , 2782.4 (6) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_5\text{Cl}_4$] ⁺ , 2684.7 (9) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_4\text{Cl}_3$] ⁺ , 2584.4 (3.5) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_3\text{Cl}_2$] ⁺ , 2485.0 (1.1) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_2\text{Cl}$] ⁺ , 1811.2 (5.9) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_2\text{Cu}_3\text{Cl}_2$] ⁺ , 1711.4 (1.4) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_2\text{Cu}_2\text{Cl}$] ⁺ , 1612.5 (1.3) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_2\text{Cu}$] ⁺ , 937.1 (6.8) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))\text{Cu}_2\text{Cl}$] ⁺ , 837.2 (100) [$(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))\text{Cu}$] ⁺

Elementaranalyse	Ber. für $C_{50}H_{53}CoCu_2Cl_2P_2$ (972.83 g·mol ⁻¹): C 61.73, H 5.49; gef.: C 61.97, H 5.78
-------------------------	--

4.4.3 Darstellung von $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu}_2)_2)\}_2\text{Cu}(\mu\text{-Br})(\text{MeCN})\}_n$ (15)

Eine Lösung von **13** (248 mg, 0.32 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) wird mit einer Lösung von CuBr (103 mg, 0.72 mmol) in CH_3CN (8 mL) überschichtet. Am nächsten Tag bildet sich an der Phasengrenze ein ockerfarbener Ring aus mikrokristallinem Pulver. Um Einkristalle von **15** zu erhalten, wird das mikrokristalline Pulver in einer heißen Mischung aus CH_2Cl_2 und CH_3CN (20 mL + 20 mL) gelöst und bei RT gelagert. Über Nacht kristallisiert **15** in Form von orangen Nadeln.

Ausbeute	58 mg (17 %) als Kristalle
¹ H-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 1.15 (s, 18 H, $\text{C}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{P}_2$), 4.11 (s, 10 H, CH_2), 6.67 (m, 10 H, CH), 6.96 – 6.86 (m, 15 H, CH)
³¹ P{¹H}-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 18.6 (s)
³¹ P{¹H}-MAS-NMR	δ [ppm] = 5.44 (s), 6.12 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1800$ Hz, $\omega_{1/2} = 6486$ Hz)
ESI-MS (CH_3CN)	m/z (%) = 3103.7 (22.8) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_6\text{Br}_5]^+$, 2961.3 (94.2) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_5\text{Br}_4]^+$, 2817.4 (100) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_4\text{Br}_3]^+$, 2674.7 (79.2) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$, 2042.9 (1.0) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_2\text{Cu}_4\text{Br}_3]^+$, 1900.1 (7.9) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_2\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$, 1755.6 (1.2) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_2\text{Cu}_2\text{Br}]^+$, 1612.7 (0.1) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_2\text{Cu}]^+$, 1124.9 (4.6) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))\text{Cu}_3\text{Br}_2]^+$, 1022.2 (23.4) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))\text{Cu}_2\text{Br} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$, 981.1 (6.5) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))\text{Cu}_2\text{Br}]^+$, 837.3 (100) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))\text{Cu}]^+$,

4.4.4 Darstellung von $\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu}_2)_2)\}_2\text{Cu}(\mu\text{-I})(\text{MeCN})\}_n$ (16)

Eine Lösung von **13** (248 mg, 0.32 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) wird mit einer Lösung von CuI (122 mg, 0.64 mmol) in CH_3CN (8 mL) überschichtet. Am nächsten Tag bildet sich an der Phasengrenze ein ockerfarbener Ring aus mikrokristallinem Pulver. Um Einkristalle von **16** zu

erhalten, wird das Pulver in einer heißen Mischung aus CH_2Cl_2 und CH_3CN (20 mL + 20 mL) gelöst und bei Raumtemperatur gelagert. Über Nacht kristallisiert **16** in Form oranger Nadeln.

Ausbeute	15 mg (4 %) isolierte Kristalle
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 1.12 (s, 18 H, $\text{C}_2(\text{C}(\text{CH}_3)_3)_2\text{P}_2$), 4.06 (s, 10 H, CH_2), 6.62 – 6.60 (m, 10 H, CH), 6.90 – 6.80 (m, 15 H, CH)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_3\text{CN}$)	δ [ppm] = 13.3 (s)
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-MAS-NMR	δ [ppm] = -4.00 (s), -2.86 (q, $^1J_{\text{CuP}} = 1400$ Hz, $\omega_{1/2} = 2745$ Hz)
ESI-MS (CH_3CN)	m/z (%) = 3337.6 (7.7) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_6\text{I}_5]^+$, 3148.0 (7.7) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_5\text{I}_4]^+$, 2958.0 (5.4) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_4\text{I}_3]^+$, 2766.5 (3.4) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_3\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$, 1992.8 (10.3) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_2\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$, 1804.1 (1.5) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$, 1612.2 (1.3) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))_2\text{Cu}_2\text{I}]^+$, 1216.9 (4.1) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))\text{Cu}_3\text{I}_2]^+$, 1070.1 (14) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))\text{Cu}_2\text{I}]^+$, 837.3 (100) $[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2))\text{Cu}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{50}\text{H}_{53}\text{CoCu}_2\text{I}_2\text{P}_2$ (1155.74 g·mol ⁻¹): C 51.96, H 4.62; gef.: C 51.54, H 4.79

4.5 Darstellung und Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{bn}}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17)

4.5.1 Darstellung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17)

Eine heiße Lösung von As_4 in Xylol wird vorgelegt und auf 150°C erhitzt. Dazu tropft man eine Lösung von $[\text{Cp}^{\text{bn}}_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$ (1.677 g, 3.34 mmol) in Xylol (100 mL) innerhalb zehn Minuten zu. Nach beendeter Zugabe wird weitere fünf Minuten bei 150°C gerührt und auf RT abgekühlt. Die gelblich-rote Reaktionslösung wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nachdem der Rückstand in *n*-Hexan gelöst wurde, wird das Lösungsmittel langsam über eine Teflonkapillare entfernt. Dabei kristallisiert **17** in Form von orange-roten Kristallen. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man indem man die *n*-Hexan-Lösung auf etwa 5 mL einengt und bei 7°C lagert.

Ausbeute	2.096 g (84 %)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 1.30 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 5.03 (t, 1 H,

	$^4J_{\text{HH}} = 2.54 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 5.29 (d, 2 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.58 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$)
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 32.7 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 34.1 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 101.2 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 106.9 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 136.3 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$)
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 744 (100) $[\text{M}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{As}_4\text{Zr}$ ($745.52 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 41.89, H 5.68; gef.: C 41.86, H 5.55

4.5.2 Darstellung von $[\text{Cp}''_3\text{Zr}_2(\mu,\eta^{2:3}\text{-As}_5)]$ (18)

Eine heiße Lösung von As_4 in Xylol wird vorgelegt und auf 155°C im Rückfluss erhitzt. Dazu tropft man eine Lösung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{CO})_2]$ (1.677 g, 3.34 mmol) in Xylol (100 mL) innerhalb 60 Minuten zu. Nach beendeter Zugabe wird weitere 15 Minuten bei 155°C gerührt und auf RT abgekühlt. Die schwarz-gelbe Reaktionslösung wird über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel abkondensiert. Der rot-braune Rückstand wird in *n*-Hexan gelöst, ein wenig eingeengt und bei 7°C gelagert. Über Nacht kristallisiert **17** als orange-rote Hauptprodukt aus. Nach einem weiteren Tag bei 7°C kristallisiert **18** in Form von dunkelbraunen Nadeln. Das Hauptprodukt **17** kann durch Waschen mit *n*-Hexan entfernt werden. **18** bleibt als Nadel-Pulver-Gemisch zurück. Es ist naheliegend, dass bei längeren Reaktionszeiten Verbindung **18** in größeren Ausbeuten ausfällt. Jedoch wurde diese Synthese nicht optimiert.

Ausbeute	16 mg isolierte Ausbeute
^1H -NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 0.87 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 0.98 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 1.53 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 4.89 (t, 1 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.57 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 5.23 (d, 2 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.57 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 6.12 (t, 1 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.38 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 7.73 (d, 2 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.57 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 8.35 (t, 1 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.57 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 8.35 (d, 2 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.57 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 8.35 (d, 2 H, $^4J_{\text{HH}} = 2.57 \text{ Hz}$, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$)
$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6)	δ [ppm] = 32.07, 32.39, 33.56 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 98.54, 99.15, 102.33, 102.80, 112.61, 113.24 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 139.85, 139.92, 147.14 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$)
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 1088.6 $[\text{M}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{63}\text{As}_5\text{Zr}_2$ ($1088.97 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 43.01, H 5.83; gef.: C 43.0, H 5.71

4.5.3 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (19a) und $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-cyclo-As}_4)]$ (19b)

Zu einer Suspension von $\text{FeBr}_2\text{-dme}$ (478 mg, 1.56 mmol) in DME (20 mL) wird eine Lösung von NaCp'' (400 mg, 1.56 mmol) in DME (20 mL) bei -30°C zugetropft. Die Lösung wird drei Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit *n*-Hexan (20 mL) extrahiert und direkt zu einer Lösung von **17** (262 mg, 0.35 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) filtriert. Die Reaktionslösung wird sieben Tage lang bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Silicagel, 20 cm). Mit *n*-Hexan (20 mL) als Laufmittel erhält man **19** als einzige Fraktion. Einkristalle erhält man durch Konzentration der Lösung auf ca. 5 mL und Lagerung bei 7°C . Neben **19a** kristallisiert **19b** in Form von pleochromen orange-braunen Kristallen.

Ausbeute von 19	205 mg (66 %)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 1.29 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.33 (s, 36 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 4.41 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 31.44 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 32.16 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 32.83 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 34.40 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 73.51 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 103.66 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 105.02 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
EI-MS (<i>n</i>-Hexan, 70 eV)	m/z (%) = 877.9 (2) $[\text{M}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{As}_4\text{Fe}_2$ ($878.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 46.50, H 6.66; gef.: C 46.38, H 6.50.

4.5.4 Darstellung von $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (20)

Zu einer Suspension von $[\text{Cp}^*\text{FeCl}(\text{tmada})]$ (361 mg, 1.053 mmol) in THF (20 mL) wird unter Rühren eine Lösung von $[\text{Cp}''\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (300 mg, 0.526 mmol) in THF (30 mL) hinzugefügt und eine Woche bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird erneut eine Lösung von $[\text{Cp}^*\text{FeCl}(\text{tmada})]$ (110 mg, 0.321 mmol) in THF (3 mL) hinzugefügt und zwei Tage gerührt. Es werden noch zwei weitere Zugaben von $[\text{Cp}^*\text{FeCl}(\text{tmada})]$ (180 mg, 0.526 mmol) in THF (3 mL) zugegeben und für 4 Tage bzw 3 Tage gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in ca. 3 mL gelöst, auf etwas Al_2O_3 präadsorbiert, bis zur Rieselfähigkeit getrocknet und chromatographiert (Al_2O_3 , 2.5x13 cm). Mit *n*-Hexan eluiert man eine erste Fraktion von $[\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2]$, die verworfen wird. Mit einem Gemisch aus *n*-Hexan/Toluol wird **20** als zweite Fraktion eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird **20** als braunes Pulver

erhalten. Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man durch Auflösen des Rückstandes in 1 mL *n*-Hexan und Lagerung bei -30°C.

Ausbeute	62 mg (23 %)
¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 1.64 (s, 30 H, C ₅ (CH ₃) ₅)
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 119.5 (s)
¹³ C{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 12.26 (s, C ₅ (CH ₃) ₅), 91.56 (s, C ₅ (CH ₃) ₅)
EI-MS (Toluol, 70 eV)	<i>m/z</i> (%) = 506.0 (100) [M] ⁺
Elementaranalyse	Ber. für C ₂₀ H ₃₀ Fe ₂ P ₄ (506.04 g·mol ⁻¹): C 47.47, H 5.98; gef.: C 47.98, H 6.10

4.5.5 Darstellung des Clusters $[\{Cp^*\text{Fe}\}_4(\text{FeBr})_2(\text{P}_8)]$ (21)

Zu einer Lösung von FeBr₂·dme (239 mg, 0.78 mmol) in dme (10 mL) wird bei -30°C eine Suspension von KCp* (136 mg, 0.78 mol) in dme (10 mL) zugegeben. Die Mischung wird drei Stunden lang bei -30°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in *n*-Hexan (20 mL) aufgenommen und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird von dem unlöslichen Niederschlag direkt mithilfe einer Teflonkapillare und Filterpapier zu einer Lösung von [Cp''₂Zr(η^{1:1}-P₄)] (100 mg, 0.176 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) filtriert. Die Reaktionslösung färbt sich sofort schwarzbraun. Diese lässt man eine Woche bei RT röhren und kontrolliert die Bildung des Produkts anhand des ³¹P{¹H}-NMR-Spektrums. Nach 7 Tagen wird die Reaktionslösung zwei Tage im Rückfluss (Ölbad 75°C) erhitzt. Anschließend wird die Lösung filtriert, auf etwa 5 mL konzentriert und bei -30°C gelagert. Nach fünf Tagen erhält man hauptsächlich **20** und einige Kristalle von **21**. Eine säulenchromatographische Trennung beider Produkte ist nicht möglich, da Verbindung **21** nicht mehr von der Säule eluiert werden kann.

Ausbeute	Einige Kristalle
EI-MS (THF/CH ₃ CN)	<i>m/z</i> (%) = 1283.9 [M] ⁺

4.5.6 Darstellung von $[(Cp^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (22)

Eine Lösung von **17** (130 mg, 0.174 mmol) in THF (15 mL) wird zu einer rührenden Lösung von [Cp*FeCl(tmeda)] (120 mg, 0.349 mmol) in THF (20 mL) getropft und eine Woche lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach sieben Tagen wird erneut [Cp*FeCl(tmeda)] (60 mg, 0.174 mmol) zugegeben und für zwei Tage gerührt. Die Zugabe wird ein weiteres Mal

wiederholt und die Lösung für zwei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und säulenchromatographisch aufgereinigt (Silicagel, 20 cm). Mit einem Gemisch aus *n*-Hexan und Toluol eluiert man eine braune Fraktion von **22**.

¹H-NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 1.66 (s, 30 H, $C_5(CH_3)_5$)

FD-MS (Toluol) m/z = 681.8 [M]⁺

4.5.7 Darstellung von $[(Cp^*Fe)_3As_6\{(\eta^3-As_3)Fe\}]$ (23)

Ein Gemisch von $FeBr_2\cdot dme$ (273 mg, 0.89 mmol) und $LiCp^*$ (127 mg, 0.89 mmol) wird in *dme* (30 mL) gelöst, auf -30°C gekühlt und zwei Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit *n*-Hexan extrahiert (5 × 20 mL) und mit einer Lösung von **17** (150 mg, 0.20 mmol) in *n*-Hexan versetzt. Die Reaktionsmischung wird für drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, anschließend über Kieselgur filtriert und weitere 2.5 Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird durch Säulenchromatographie aufgearbeitet, wobei nur eine Fraktion mit einer Mischung aus *n*-Hexan/Toluol eluiert wird. Das Lösungsmittel dieser Fraktion wird entfernt, der Rückstand in etwa 2 mL Pentan gelöst und bei 6°C gelagert. Nach einigen Tagen kristallisiert hauptsächlich Verbindung **22** zusammen mit einigen Kristallen von **23**. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.^[41]

FD-MS (Toluol) m/z = 1303.4 [M]⁺

4.5.8 Darstellung von $[(Cp'''Ni)_2(\mu,\eta^{3:3}-As_4)]$ (24) und $[(\{Cp'''Ni\}_3Ni(\mu_3-As)_4)_2(\mu,\eta^{4:4}-As_4)]$ (25)

Ein Gemisch aus $NaCp'''$ (259 mg, 1.01 mmol) und $NiBr_2\cdot dme$ (313 mg, 101 mmol) wird in THF (25 mL) aufgelöst und zwei Stunden bei RT gerührt. Dazu wird eine Lösung von **17** (566 mg, 0.76 mmol) in THF (10 mL) wird über eine Teflonkapillare zugegeben und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in ca. 3 mL aufgenommen, auf Al_2O_3 präadsorbiert und säulenchromatographisch (1.5 x 30 cm) aufgetrennt. Mit Toluol wird **24** als braune Fraktion erhalten. Verbindung **25** wird mit CH_2Cl_2 ebenfalls als braune Fraktion eluiert. Beide Lösungen werden auf ca. 3 mL konzentriert und bei -30°C zur Kristallisation gebracht.

24:

Ausbeute	122 mg (73 %) isolierte Kristalle
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 1.43 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 5.38 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$)	δ [ppm] = 32.02 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 32.58 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 33.51 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 34.25 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 91.38 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 116.22 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 118.57 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
EI-MS (Toluol, 70 eV)	m/z (%) = 881.9 (1.2) $[\text{M}]^+$, 515.9 (8) $[\text{Cp}''' \text{NiAs}_3]^+$
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 881.9 $[\text{M}]^+$,
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{As}_4\text{Ni}_2$ ($883.90 \text{ g mol}^{-1}$): C 46.20, H 6.61; gef.: C 46.55, H 6.48

25:

Ausbeute	34 mg (6 %) isolierte Kristalle
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 2767.5 $[\text{M}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{102}\text{H}_{174}\text{As}_{14}\text{Ni}_8 \cdot 2.5\text{C}_7\text{H}_8$ ($2998.92 \text{ g mol}^{-1}$): C 47.86, H 6.50; gef.: C 47.93, H 6.44

4.5.9 Darstellung von $[\{\text{Cp}''' \text{Ni}\}_3\text{Ni}(\mu_3\text{-As})(\text{As}_4)]$ (26)

Eine Lösung aus **17** (284 mg, 0.381 mmol) in THF (20 mL) wird zu einer Lösung von $[\text{Cp}''' \text{NiBr}]_2$ (378 mg, 0.508 mmol) in THF (20 mL) zugetropft und für zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in ca. 8 mL Pentan gelöst, auf Al_2O_3 präadsorbiert und chromatographiert (Al_2O_3 , 13 x 3 cm). Mit *n*-Hexan wird **26** als dunkelbraune Fraktion eluiert. Die Konzentration der Lösung auf ca. 2 mL und Lagerung bei -30°C führt zur Bildung von braunschwarzen Würfeln.

Ausbeute	131 mg (34 %) kristallines Produkt
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = 1.12, (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.13 (s, 9 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.20 (s, 9 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.21 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.53 (s, 9 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.54 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 5.09 (s, 2 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 5.42 (s, 2 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 5.67 (s, 2 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$)	δ [ppm] = 31.02 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 31.91 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 32.03 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 31.79 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 32.58 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 32.69 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 32.50 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 33.51 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 33.84 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 34.03 (s, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 34.26 (s,

$C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 35.05 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 84.47 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 89.47 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 91.36 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 118.05 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 118.96 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 119.67 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 119.99 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 123.78 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 124.18 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$)

EI-MS (*n*-Hexan, 70 eV) m/z (%) = 1249.6 (1.5) $[M]^+$, 881.9 (9.1) $[Cp''Ni_2As_4]^+$, 516.1 (25.5) $[Cp''NiAs_3]^+$

Elementaranalyse Ber. für $C_{51}H_{87}As_5Ni_3$ ($1250.92\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 48.97, H 7.01; gef.: C 48.72, H 6.79

4.5.10 Darstellung von $[(Cp''Co)_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)_2]$ (27) und $[(Cp''Co)_4(\mu_4,\eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})]$ (28)

Eine Lösung aus $[Cp''CoCl]_2$ (115 mg, 0.176 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) und **17** (131 mg, 0.176 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) wird für 15 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird die dunkelgrüne Lösung vom Lösungsmittel befreit und in *n*-Hexan (5 mL) aufgenommen. Die Lösung wird chromatographisch aufgetrennt. Mit *n*-Hexan eluiert man **27** als grüne erste Fraktion. Mit Toluol als Laufmittel erhält man **28** als braune zweite Fraktion. Einengen von Fraktion 1 auf ca. 3 mL und Lagerung bei -30°C führt nach zwei Tagen zu grünen Kristallen von **27**. Einkristalle von **28** erhält man, wenn Fraktion 2 auf ca. 2 mL eingeengt und bei RT gelagert wird.

27:

Ausbeute 120 mg (77 %)

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 1.24 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 1.40 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 4.30 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6) 31.84 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 32.10 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 3.80 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 34.39 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 79.20 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 106.30 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$), 107.61 (s, $C_5(CC_3H_9)_3H_2$)

FD-MS (CH_2Cl_2) m/z (%) = 883.6 (100) $[M]^+$

Elementaranalyse Ber. für $C_{34}H_{58}As_4Co_2$ ($884.34\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 46.18, H 6.61; gef.: C 45.96, H 6.92

28:

Ausbeute 5 mg (6 %) isolierte Kristalle

FD-MS (Toluol) m/z (%) = 1918.4 $[M]^+$

Elementaranalyse Ber. für $C_{68}H_{116}As_{10}Co_4$ ($1918.60\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 42.57, H 6.09; gef.: C

42.73, H 6.22

4.5.11 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{CoCl}_3]$ (29)

Eine Lösung von $[\text{Cp}''\text{CoCl}_2]_2$ (24 mg, 0.034 mmol) wird in CH_2Cl_2 (20 mL) gelöst, auf -30°C abgekühlt und zu einer ebenfalls auf -30°C gekühlten Lösung von **17** in CH_2Cl_2 (20 mL) zugetropft. Die Reaktionslösung wird auf RT erwärmt, über Nacht gerührt und anschließend mithilfe eines Teflonschlauches und Filterpapier filtriert. Die stark eingeengte Lösung wird mit *n*-Hexan versetzt und über Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der resultierende Feststoff mit *n*-Hexan gewaschen und in wenig THF (ca. 1-2 mL) wieder gelöst. Nach vier Tagen bei -30°C kristallisiert **29** in Form von braunen Leisten.

Ausbeute einige Kristalle

Aufgrund von sehr geringer isolierter kristalliner Ausbeute konnte die Verbindung nicht mit anderen analytischen Methoden charakterisiert werden.

4.5.12 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Zr})(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_2,\eta^{3:1:1}\text{-P}_4)]$ (30)

Eine Lösung aus $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (45 mg, 0.067 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) und $[\text{Cp}''\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ (50 mg, 0.088 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) wird über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird stark eingeengt und bei -30°C kristallisiert. Nach wenigen Tagen kristallisiert **30** in Form von schwarzen Blöcken. Die Kristalle werden mit *n*-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute 33 mg (44 %) isolierte Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.15 (br s, 36 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 1.50 (s, 9 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 1.52 (s, 18 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 5.35 (s, 2 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$), 6.84 (m, 2 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 6.98 (m, 2 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_2\text{H}_3$), 7.10 (m, 2 H, $\text{C}_5(\text{CC}_3\text{H}_9)_3\text{H}_2$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 183 K) δ [ppm] = 91.9 (t, $^2J_{\text{PP}} = 188$ Hz), 113.1 (t, $^2J_{\text{PP}} = 188$ Hz), 281.1 (t, $^2J_{\text{PP}} = 196$ Hz)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6 , 300 K) δ [ppm] = 101.7 (t, breit), 125.2 (t, breit), 295.0 (t, breit)

FD-MS (Toluol) m/z (%) = 860.4 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse Ber. für $\text{C}_{43}\text{H}_{71}\text{P}_4\text{CoZr}$ (862.08 g·mol⁻¹): C 59.91, H 8.30; gef.: C

59.05, H 7.90

4.5.13 Darstellung von $[(\text{Cp}''\text{Zr})(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_2,\eta^{3:1:1}\text{-As}_4)]$ (31)

Eine Lösung von **17** (50 mg, 0.067 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) und $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu-\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (45 mg, 0.067 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) wird bei RT über Nacht gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in ca. 5 mL *n*-Hexan gelöst und bei 7°C zur Kristallisation gebracht. Die Verbindung ist mit Spuren von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu-\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$ verunreinigt. Saubere Kristalle von **31** können durch Umkristallisation aus *n*-Hexan erhalten werden, was jedoch zu erheblichen Ausbeuteverlusten führt.

Ausbeute	68 mg (98 %) verunreinigt mit $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu-\eta^4:\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8)]$
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 1035.9 [M] ⁺

4.5.14 Darstellung von $[\text{Cp}''\text{Zr}\{\eta^2\text{-As}_4\text{P}_2(\text{CtBu})_2\}]$ (32)

Eine Lösung von **17** (865 mg, 1.16 mmol) in Toluol (30mL) wird in einen Spindelschlenk gefüllt und mit 0.16 mL (130 mg, 1.3 mmol) *t*BuCP versetzt. Der Spindelschlenk wird in flüssigem N₂ eingefroren. Durch leichtes Evakuieren wird Unterdruck erzeugt. Nachdem die Reaktionslösung wieder aufgetaut ist, wird 12 Tage lang im Ölbad (95°C) zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit werden drei zusätzliche Portionen *t*BuCP (3 x 0.13 mL, 100 mg, 1 mmol) zugegeben. Der Reaktionsverlauf wird mittels ³¹P{¹H}-NMR-Spektroskopie kontrolliert. (Erste Zugabe nach Reaktionsbeginn, zweite Zugabe einen Tag später, dritte Zugabe drei Tage nach der letzten Zugabe, anschließend sieben Tage im Rückfluss bei Unterdruck erhitzen). Die Reaktionslösung wird über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in wenig 5 mL Pentan aufgenommen und bei -30°C kristallisiert. Das ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum der Reaktionslösung ist im Anhang in Abbildung 104 gezeigt.

Ausbeute von 32	37 % aus dem ³¹ P-NMR-Spektrum bestimmt
¹H-NMR (C₆D₆)	δ [ppm] = 1.03 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₂ H ₃), 1.07 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₂ H ₃), 1.18 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₂ H ₃), 1.26 (s, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₂ H ₃), 1.295 (s, As ₄ P ₂ (CtBu) ₂), 1.30 (s, As ₄ P ₂ (CtBu) ₂), 5.04 (pt, J = 2.72 Hz, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₂ H ₃), 5.15 (pt, J = 2.72 Hz, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₂ H ₃), 5.26 (t, ⁴ J _{HH} = 2.42 Hz, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₂ H ₃), 6.99 (pt, J = 2.74 Hz, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₂ H ₃), 7.09 (pt, J = 2.79 Hz, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₂ H ₃), 7.26 (t, ⁴ J _{HH} = 2.26 Hz, C ₅ (CC ₃ H ₉) ₂ H ₃)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$-NMR (C_6D_6)	Für 32 : δ [ppm] = -36.5 (d, $^2J_{\text{PP}} = 15.66$ Hz), 68.52 (d, $^2J_{\text{PP}} = 15.45$ Hz)
	Für 32" : δ [ppm] = -32.9 (pt, $^2J_{\text{PP}} = 16.4$ Hz), 67.9 (d, $^2J_{\text{PP}} = 16.4$ Hz)
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 943.8 $[\text{M}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{60}\text{As}_4\text{P}_2\text{Zr}$ ($945.72 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 45.72, H 6.39; gef.: C 45.78, H 6.22

4.6 Das Reaktionsverhalten von Phosphaalkinen gegenüber $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiCl}$

4.6.1 Darstellung von $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCtBu}]$ (34)

Zu einer Lösung von $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiCl}$ (300 mg, 1.02 mmol) in Toluol (20 mL) wird 0.06 mL (48 mg, 0.48 mmol) *t*BuCP bei -50°C zugegeben. Dabei lässt sich ein Farbwechsel von farblos über gelb und orange nach rot beobachten. Die Reaktionslösung wird über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die Zugabe von 20 mL Toluol löst den auftretenden Niederschlag wieder auf. Um für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, wird die Lösung auf 20 mL konzentriert und bei -30°C zur Kristallisation gebracht. Nach einem Tag lassen sich orangegelbe Kristalle von **34** isolieren. Laut ^{31}P -NMR lässt sich die Ausbeute von **34** zu 60 % bestimmen.

Ausbeute	53 mg (18 %) isolierte Kristalle
^1H -NMR (Tol-d ₈)	δ [ppm] = 1.43 (s, 36 H, <u>t</u> BuN), 1.60 (s, 9 H, ^t Bu), 6.90 – 7.15 (m, 10 H, Ph) Die Toluol-H's überlappen die Signale der Phenyl-H's
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol-d ₈)	31.4 ((CH ₃) ₃ C-N), 36.3 (<u>t</u> Bu-C), 54.5 ((CH ₃) ₃ C-N), 132.7 (Si-C- <i>t</i> Bu), 172.1 (N-C-N) Die Signale der Ph-C werden von den Signalen von Toluol überlagert
^{31}P -NMR (Tol-d ₈)	δ [ppm] = -203.9
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol-d ₈)	δ [ppm] = -203.9
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Tol-d ₈)	δ [ppm] = -6.7 (d, $^1J_{\text{SiP}} = 93.1$)
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 618.6 $[\text{M}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{55}\text{N}_4\text{PSi}_2$ ($618.98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 67.91, H 8.96, N 9.05; gef.: C 68.17, H 9.07, N 9.17

4.6.2 Darstellung von $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCMes}]$ (36)

Zu einer Lösung von $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiCl}$ (216 mg, 0.735 mmol) in Toluol (20 mL) wird bei -80°C eine Lösung von MesCP in *n*-Pentan (40 mg, 0.245 mmol, 0.078 mol·L⁻¹, 3.1 mL) zu getropft. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Bei Raumtemperatur ist ein langsamer Farbwechsel zu orangerot zu beobachten. Die Lösung wird auf ca 3 mL eingeengt und bei -30°C gelagert. Nach zwei Tagen kristallisiert **36** in Form von roten Prismen aus Toluol. Durch Waschen mit kaltem Toluol und trocknen im Vakuum erhält man das saubere Produkt. Anhand des ³¹P-NMR-Spektrums lässt sich die Ausbeute zu 87 % bestimmen.

Ausbeute	28 mg (17 %)
¹ H-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 1.38 (s, 36 H, <u>t</u> BuN), 2.38 (s, 3 H, (CH ₃) ₃ C ₆ H ₂), 2.94 (s, 6 H, (CH ₃) ₃ C ₆ H ₂), 6.70-6.93 (m, 10 H, Ph), 7.10-7.12 (m, 2 H, (CH ₃) ₃ C ₆ H ₂)
¹³ C{ ¹ H}-NMR(C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 21.0 ((CH ₃) ₃ C ₆ H ₂), 25.6 ((CH ₃) ₃ C ₆ H ₂), 31.1 (NC(CH ₃) ₃), 55.0 (NC(CH ₃) ₃), 126.1 ((CH ₃) ₃ C ₆ H ₂), 129 ((CH ₃) ₃ C ₆ H ₂), 129.8 ((CH ₃) ₃ C ₆ H ₂), 142.2 (SiCSi), 172.5 (PhCN ₂ tBu ₂) Die Signale der Ph-C werden von den Signalen von C ₆ D ₆ überlagert
³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -182.3
³¹ P{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -182.3
²⁹ Si{ ¹ H}-NMR(C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -2.5 (d, ¹ J _{SiP} = 89 Hz)
FD-MS (Toluol)	<i>m/z</i> (%) = 680.3 [M] ⁺
Elementaranalyse	Ber. für C ₄₀ H ₅₇ N ₄ PSi ₂ · $\frac{1}{2}$ C ₆ H ₆ (720.11 g·mol ⁻¹): C 71.72, H 8.40, N 7.78; gef.: C 71.35, H 8.53, N 7.48

4.6.3 Darstellung von $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{PCMe}]Cl$ (37)

Zu einer Lösung von $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiCl}$ (277 mg, 0.942 mmol) in Toluol (25 mL) wird bei -80°C eine Lösung von CH₃C≡P (18 mg, 0.314 mmol, 0.095 mol·L⁻¹, 3.3 mL) zu getropft. Nach kurzer Zeit wird die Reaktionslösung zitronengelb und trüb. Die Lösung wird über Nacht auf RT aufgewärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mit *n*-Hexan gewaschen und mit Toluol (10 mL) extrahiert. Nach Einengen und Lagerung bei Raumtemperatur erhält man fahlgelbe Kristalle von **37**.

Ausbeute	25 mg (34 %)
-----------------	--------------

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6)	δ [ppm] = 0.28 (s, 3 H, CH_3), 1.41 (br, 54 H, $t\text{Bu}$), 6.99-7.12 (m, 15 H, Ph)
$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6)	δ [ppm] = -272.1
$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$-NMR ($\text{C}_6\text{D}_6$)	δ [ppm] = -19.3, 22.0, 63.9
EI-MS (Toluol)	m/z (%) = 870 (4) $[\text{M}]^+$
Elementaranalyse	Ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{72}\text{ClN}_6\text{PSi}_3$ (870.46 g·mol ⁻¹): C 64.75, H 8.32, N 9.64; gef.: C 65.56, H 9.11, N 9.10

4.7 Das Reaktionsverhalten von $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Cl}, \text{N}(\text{TMS})_2$) gegenüber $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ und As_4

4.7.1 Darstellung von $(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{As}_3$ (38)

Zu einer Lösung von $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiCl}$ (118 mg, 0.402 mmol) in Toluol (30 mL) wird bei -100°C eine Lösung von **19** (150 mg, 0.201 mmol) in Toluol (30 mL) zu getropft. Es lässt sich eine Farbänderung nach braun-schwarz beobachten. Man lässt auf Raumtemperatur erwärmen und beobachtet eine Farbaufhellung nach rot. Die Reaktionslösung wird auf etwa 20 mL eingeengt und bei -30°C gelagert. Man filtriert von dem ausgefallenen Feststoff ab, engt auf etwa 5 mL ein und lagert bei -30°C. Nach 10 Tagen kristallisieren einige gelb-grüne Kristalle von **38** aus.

4.7.2 Darstellung von $\{[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})(\text{N}(\text{TMS})_2)]_3\text{As}_{10}\}$ (40)

Eine Lösung von gelbem Arsen (0.2 g, 0.667 mmol) in Toluol (250 mL) wird hergestellt, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Die Arsen-Lösung wird zu einer Lösung von $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiN}(\text{TMS})_2$ (280 mg, 0.667 mmol) in Toluol (25 mL) gegeben und bei RT gerührt. Bei der Zugabe der Arsenlösung beobachtet man eine sofortige Farbänderung zuerst nach grün und dann nach rotbraun. Die Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt, über wenig Kieselgur filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in etwa 5 mL Toluol gelöst und bei -30°C gelagert. Nach einem Tag kristallisiert **40** in Form von roten Rauten.

Ausbeute 162 mg (12 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6) δ [ppm] = 0.47 (s, 9 H, SiMe_3), 0.72 (s, 9 H, SiMe_3), 1.5 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 1.55 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 6.93-7.19 (m, 5 H, Ph)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, C_6D_6) δ [ppm] = 6.2 (SiMe_3), 7.3 (SiMe_3), 14.3 ($t\text{Bu}$), 21.4 ($t\text{Bu}$), 23

C ₆ D ₆	(tBu), 29.1 (tBu), 32.9 (NC(CH ₃) ₃), 55.9 (NC(CH ₃) ₃), 125.6 (Ph), 129.3 (Ph), 138 (Ph) Die Signale der Ph-C werden von den Signalen von C ₆ D ₆ überlagert
²⁹ Si{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = 4.0 (s, SiMe ₃), 8.3 (s, SiMe ₃)
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 988.4 [{[(PhC(N ^t Bu) ₂ Si)N(SiMe ₃) ₂] ₂ (As ₂)}] ⁺

4.8 Die Reaktion von Cp*(TMS)₂NSi=SiN(TMS)₂Cp* mit As₄

Zu einer Lösung von Cp*(TMS)₂NSi=SiN(TMS)₂Cp* (200 mg, 0.667 mmol) in Toluol (30 mL) wird eine frisch hergestellte, erkaltete und filtrierte Lösung von gelbem Arsen (200 mg, 6.67 mmol) zugegeben. Die resultierende hell orange Lösung lässt man über Nacht bei Raumtemperatur röhren. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 10 mL Pentan gelöst und filtriert. Die Lösung wird auf wenige Milliliter (3-5 mL) eingeengt und bei +6°C gelagert. Am nächsten Tag kristallisiert [Cp*{(TMS)₂N}SiAs]₂ (**42**) in Form von hell gelben Plättchen.

Ausbeute	15 mg (3 %) isolierte Kristalle
¹ H-NMR	δ [ppm] = 0.45 (s, 18 H, Si(Me) ₃), 0.49 (s, 18 H, Si(Me) ₃), 1.93 (s, br, 30 H, CpMe ₅)
²⁹ Si{ ¹ H}-NMR (C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -30.4
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 796.4 [M] ⁺

4.9 Reaktivität von [Cp^{II}₂Zr(η ^{1:1}-As₄)] gegenüber Lewis-aciden Verbindungen

4.9.1 Darstellung von [Cp^{II}₂Zr(μ ₃, η ^{2:1:1}-As₄) $\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}$] (**45**)

Zu einer Lösung von **17** (100 mg, 0.134 mmol) in Toluol (20 mL) wird bei -78°C eine Lösung von Al(CH₃)₃ (19 mg, 0.134 mL, 0.268 mmol) getropft. Die Reaktionslösung wird mit der Zeit trüb. Man lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in 2 mL CH₂Cl₂ gelöst. Die Lösung wird bei -30°C gelagert. Nach einigen Tagen kristallisiert **45** in Form von gelben Blöcken.

Ausbeute	33 mg (28 %) isolierte Kristalle
¹ H-NMR (500 MHz, C ₆ D ₆)	δ [ppm] = -0.15 (s, br, 18 H, Al(CH ₃) ₃), 1.27 (s, 36 H,

$C_5(CC_3H_9)_2H_3$), 5.04 (t, 2 H, $^4J_{HH} = 2.54$ Hz, $C_5(CC_3H_9)_2H_3$), 5.29 (d, 4 H, $^4J_{HH} = 2.56$ Hz, $C_5(CC_3H_9)_2H_3$)

Elementaranalyse Ber. für $C_{32}H_{60}Al_2As_4Zr$ (889.69 g·mol⁻¹): C 43.20, H 6.80; gef.: C 42.45, H 6.07

4.9.2 Darstellung von $[Cp''_2Zr(\mu_3,\eta^{2:1:1}-P_4)\{Al(CH_2CH_3)_3\}]$ (46)

Zu einer Lösung von $[Cp''_2Zr(\mu_3,\eta^{2:1:1}-P_4)]$ (100 mg, 0.176 mmol) in *n*-Hexan (20 mL) wird bei -78°C eine Lösung von $Al(CH_2CH_3)_3$ (20 mg, 0.176 mL, 0.176 mmol) zu getropft. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung orangebraun. Man lässt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und filtriert anschließend über Kieselgur. Die konzentrierte Lösung wird bei -30°C gelagert. Nach einigen Tagen kristallisiert **46** in Form von orangegelben Blöcken.

Ausbeute 50 mg (42 %)

¹H-NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 0.57 (q, 6 H, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, $AlCH_2CH_3$), 1.22 (s, 36 H, $C_5(CC_3H_9)_2H_3$), 1.57 (t, 9 H, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, $AlCH_2CH_3$), 5.35 (t, 2 H, $^4J_{HH} = 2.5$ Hz, $C_5(CC_3H_9)_2H_3$), 5.47 (d, 4 H, $^4J_{HH} = 2.5$ Hz, $C_5(CC_3H_9)_2H_3$)

³¹P-NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 144.6 (br, 2 P), -204.3 (t, 2 P, $^1J_{PP} = 202$ Hz)

4.9.3 Darstellung von $[Cp''_2Zr(\mu,\eta^{2:1}-As_4)Mn(CO)_2Cp]$ (47)

Eine Lösung von $[Cp(CO)_3Mn]$ (82 mg, 0.402 mmol) in THF (50 mL) wird für 2.5 h mit einer Quecksilberdampflampe bestrahlt. Die resultierende rosafarbene Lösung wird auf festes **17** (150 mg, 0.201 mmol) gegeben und für 14 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand auf etwas SiO_2 präadsorbiert und chromatographisch aufgearbeitet (SiO_2 , 10 x 3 cm). Mit *n*-Hexan wird eine erste gelbe Fraktion eluiert, die das Edukt $[Cp(CO)_3Mn]$ enthält. Mit *n*-Hexan/CH₂Cl₂ als Eluent erhält man das Produkt **47** als zweite kirschrote Fraktion. Die zweite Fraktion wird auf etwa 3 mL konzentriert und bei -30°C zur Kristallisation gebracht. Am nächsten Tag erhält man Kristalle von **47**.

FD-MS (*n*-Pantan) m/z (%) = 919.8 [M]⁺

Elementaranalyse Ber. für $C_{33}H_{47}As_4MnO_2Zr$ (921.57 g·mol⁻¹): C 43.01, H 5.14; gef.: C 42.68, H 5.13

4.9.4 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (51)

Zu einer Lösung von **17** (50 mg, 0.067 mmol) in THF (10 mL) wird eine Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{(thf)}]$ (2.4 mL, 0.067 mmol, 0.028 mol/L) zu getropft und für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Toluol umkristallisiert. Nach fünf Tagen bei -30°C kristallisiert **51** in Form orangeroter Kristalle.

Ausbeute	10 mg (14 %) isolierte Kristalle
FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 1070.1 $[\text{M}]^+$
IR (Toluol)	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}] = 2064 (m), 1977 (s), 1937 (s)

4.9.5 Darstellung von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (52) und $[\{\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{1:1}\text{-As}_4)\}_2\{\text{W}(\text{CO})_4\}_2]$ (53)

Zu einer Lösung von **17** (50 mg, 0.067 mmol) in THF (10 mL) wird eine Lösung von $[\text{W}(\text{CO})_5\text{(thf)}]$ (4.8 mL, 0.134 mmol, 0.028 mol/L) zu getropft und für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in ca. 6 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird auf etwa 3 mL konzentriert und bei -30°C gelagert. Nach einigen Tagen kristallisiert **52** in Form von roten neben braunen Kristallen von **53**. Da **52** und **53** sehr ähnliches Lösungsverhalten haben und gleichzeitig kristallisieren, konnte eine Trennung der beiden Verbindungen bislang nicht erzielt werden.

Analytische Daten für **53**:

FD-MS (Toluol)	m/z (%) = 1070.2 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{As}_4)\text{W}(\text{CO})_5]^+$, 1393 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\text{As}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
-----------------------	--

4.10 Die Reaktion von ${}^t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ mit $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$

Zu einer Lösung von ${}^t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ (300 mg, 0.419 mmol) in *n*-Hexan (30 mL) wird eine Lösung von $[(\text{Cp}''''\text{Co})_2(\mu\text{-}\eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$ (255 mg, 0.377 mmol) in *n*-Hexan (50 mL) bei -80°C zugegeben. Man lässt die Reaktionslösung zwei Tage bei Raumtemperatur röhren und lagert einen Tag bei 6°C. Es wird vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert und solange mit *n*-Hexan gewaschen, bis die filtrierte Lösung farblos ist. Das Lösungsmittel wird bis auf 10 mL entfernt und bei 6°C zur Kristallisation gebracht. Nach 7 Tagen bildet sich ein mikrokristalliner Feststoff von $[\{\text{Cp}''''\text{Co}\}_3(\mu_3,\eta^{3:3:2}\text{-Sb}_3)]$ (**56**). Die überstehende Lösung wird abdekantiert und über Al_2O_3

(11 x 3 cm) chromatographiert. Mit Hexan wird eine erste gelbe Fraktion eluiert. Mit *n*-Hexan/Toluol (1:2) bzw. nur Toluol eluiert man eine fünfte bzw. sechste Fraktion, die beide das gleiche Produkt enthalten. Die Fraktionen zwischen eins und fünf werden verworfen. Fraktion 1 wird auf etwa 3 mL konzentriert. Neben dem Edukt $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ kristallisiert bei -30°C die Verbindung Sb_8tBu_6 (**57**). Fraktion fünf wird auf etwa 2 mL eingeengt und bei -30°C gelagert. Nach 9 Tagen kristallisiert $[\{\text{Cp}'''^{\text{Co}}\}_3(\mu_3,\eta^{4:2:2}\text{-Sb}_4)(\mu,\eta^{1:1}\text{-SbO})]$ (**58**) in Form von dunkelbraunen Kristallen.

Analytische Daten für **56**:

Ausbeute einige isolierte Kristalle

Analytische Daten für **57**:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.77 (s, 36 H, $t\text{Bu}$), 1.80 (s, 18 H, $t\text{Bu}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 23.54 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 27.86 ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$), 35.27 ($\text{C}\underline{(\text{CH}_3)_3}$), 36.16 ($\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$)

FD-MS (Toluol) m/z = 1316.2 [M^+]

Analytische Daten für **58**:

Ausbeute einige Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 1.24 (s, 18 H, $t\text{Bu}$), 1.25 (s, 9 H, $t\text{Bu}$), 1.51 (s, 36 H, $t\text{Bu}$), 4.83 (s, 2 H, $\text{C}_5t\text{Bu}_3\text{H}_2$), 5.31 (s, 4 H, $\text{C}_5t\text{Bu}_3\text{H}_2$)

FD-MS (Toluol) m/z (%) = 1656.1 [$\text{Cp}'''_3\text{Co}_3\text{Sb}_6\text{O}_5$], 1518.2 [$\text{Cp}'''_3\text{Co}_3\text{Sb}_5\text{O}_2$], 1500.1 [$\text{Cp}'''_3\text{Co}_3\text{Sb}_5\text{O}$], 1485.1 [$\text{Cp}'''_3\text{Co}_3\text{Sb}_5$], 1364.1 [$\text{Cp}'''_3\text{Co}_3\text{Sb}_4$]

5. Kristallographischer Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Die Kristallstrukturbestimmungen wurden entweder an einem Agilent Technologies (früher Oxford Diffraction) Gemini R Ultra Diffraktometer mit Cu- oder Mo-Strahlung aus 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^[160] oder eine analytische^[161] Absorptionskorrektur durchgeführt. Zur Strukturlösung wurden die Programme SUPERFLIP^[162], SIR-92^[163] und SHELXS-97^[164] eingesetzt und die Strukturmodelle anschließend mit SHELXL-97^[164] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate von F^2 verfeinert. Die Abbildungen der Molekülstrukturen wurden mit den Programmen DIAMOND 3.0^[165] und SCHAKAL-99^[166] angefertigt. Alle Atome außer Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Auslenkungsparametern verfeinert, ansonsten wird dies erwähnt.

5.2 Probenhandhabung

Aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der meisten Kristallproben wurden diese in einem Mineralöl (Sigma Aldrich, CAS 8042-47-5) oder einem perfluorierten Öl (Fomblin, Sigma Aldrich, CAS 69991-67-9) bearbeitet. Temperaturempfindliche Kristallproben wurden in einem gekühlten Stickstoffstrom in perfluoriertem Polyether (Galden, Solvay Solexis S.p.A.) gehandhabt.

5.3 Kristallographische Daten der berichteten Verbindungen

5.3.1 $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu, \eta^{4:4}-(\text{CH}_3\text{CP})_2)]$ (1)

Einkristalle von **1** können in Form grüner Plättchen aus *n*-Hexan bei -30°C innerhalb von drei Tagen gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Co}_2\text{P}_2$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	700.69	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 8.6880(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.8823(2)$ Å	$\beta = 91.643(2)^\circ$
	$c = 17.8344(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1840.35(6)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.02 \times 0.07 \times 0.13$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.265	
$F(000)$	752	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	8.044	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.63856 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gemessene/unabhängige Reflexe (R_{int})	6866 / 3431 ($R_{\text{int}} = 0.0390$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3180	
Indexbereich hkl	$-8 \leq h \leq 10, -14 \leq k \leq 12, -17 \leq l \leq 21$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	4.47 / 70.71 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.992	
Daten / Restraints / Parameter	3431 / 0 / 200	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0524, wR_2 = 0.1263$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0489, wR_2 = 0.1223$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.021	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	-0.812 / 0.803	

5.3.2 $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{CH}_3\text{CP})_2\}(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cu}(\mu\text{-Br})\}_2]_2$ (2)

Einkristalle von **2** können in Form oranger Stäbchen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{Br}_4\text{Co}_2\text{Cu}_4\text{N}_2\text{P}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1472.63	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9.8156(17) \text{ \AA}$ $b = 13.038(2) \text{ \AA}$ $c = 15.431(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 97.711(13)^\circ$ $\beta = 103.188(14)^\circ$ $\gamma = 92.368(14)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1900.0(6)	
Zahl der Formeleinheiten Z	1	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	0.05 \times 0.07 \times 0.70	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.287	
$F(000)$	736	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	7.996	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.23157 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	8732 / 3960 ($R_{\text{int}} = 0.0606$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2015	
Indexbereich hkl	$-9 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 15$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	4.20 / 51.56 / 51.56	
Completeness (θ_{full})	0.948	
Daten / Restraints / Parameter	3960 / 0 / 245	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1546, wR_2 = 0.3351$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.1044, wR_2 = 0.3137$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.082	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.658 / -0.949	

5.3.3 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{CH}_3\text{CP})_2\}(\text{CH}_3\text{CN})\{\text{Cu}(\mu-\text{I})\}_2]_2$ (3)

Einkristalle von **3** können in Form oranger Prismen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{46}\text{H}_{76}\text{Co}_2\text{Cu}_4\text{I}_4\text{N}_2\text{P}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1660.63	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 12.6970(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.4574(6)$ Å	$\beta = 96.667(3)^\circ$
	$c = 15.5867(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3235.0(2)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.09 \times 0.11 \times 0.12$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.705	
$F(000)$	1616	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu}-\text{Ka}}/\text{mm}^{-1}$	21.486	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.48378 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	15292 / 5012 ($R_{\text{int}} = 0.0313$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4288	
Indexbereich hkl	$-14 \leq h \leq 7, -18 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 16$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.92 / 62.33 / 62.33	
Completeness (θ_{full})	0.977	
Daten / Restraints / Parameter	5012 / 0 / 293	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0296, wR_2 = 0.0589$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0246, wR_2 = 0.0578$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.971	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.774 / -0.553	

5.3.4 $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{CH}_3\text{CP})_2\}(\mu-\text{W}(\text{CO})_4)]_3$ (59)

Einkristalle von **59** können in Form oranger Nadeln aus *n*-Pantan innerhalb einiger Tage bei -30°C gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{75}\text{H}_{105}\text{Co}_3\text{O}_{12}\text{P}_6\text{W}_3$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2112.73	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 10.3449(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 24.9146(2)$ Å	$\beta = 94.537(1)^\circ$
	$c = 32.2794(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	8293.59(13)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0164 \times 0.0352 \times 0.2289$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.692	
$F(000)$	4176	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu}-\text{Ka}}/\text{mm}^{-1}$	13.593	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.303/ 0.827	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	29666 / 13943 ($R_{\text{int}} = 0.0419$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12106	
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 12, -21 \leq k \leq 29, -27 \leq l \leq 37$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	3.27 / 66.39 / 67.68	
Completeness (θ_{full})	0.928	
Daten / Restraints / Parameter	13943 / 0 / 925	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0472, wR_2 = 0.1056$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0394, wR_2 = 0.0999$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.030	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.986 / -1.696	

5.3.5 $[(\text{Cp}'''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}-(t\text{BuCP})_2\}\text{Cu}(\mu\text{-Cl})]_2$ (5)

Einkristalle von **5** können in Form oranger Plättchen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{Cl}_2\text{Co}_2\text{Cu}_2\text{P}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1183.03	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9.4604(5)$ Å	$\alpha = 87.243(3)^\circ$
	$b = 9.9873(4)$ Å	$\beta = 88.326(4)^\circ$
	$c = 16.1126(6)$ Å	$\gamma = 73.823(4)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1460.21(11)	
Zahl der Formeleinheiten Z	1	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.06 \times 0.17 \times 0.27$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.345	
$F(000)$	624	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	7.304	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.51610 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	18242 / 4933 ($R_{\text{int}} = 0.0293$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4478	
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -18 \leq l \leq 18$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	4.61/ 65.08 / 65.08	
Completeness (θ_{full})	0.993	
Daten / Restraints / Parameter	4933 / 0 / 304	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0328, wR_2 = 0.0813$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0298, wR_2 = 0.0803$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.072	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.565 / -0.462	

5.3.6 $[(\text{Cp}''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}-(t\text{BuCP})_2\}\text{Cu}(\mu\text{-Cl})]_2$ (6)

Einkristalle von **6** können in Form kurzer oranger Prismen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{Br}_2\text{Co}_2\text{Cu}_2\text{P}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1271.93	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 11.8836(2)$ Å	$\alpha = 97.589(2)^\circ$
	$b = 15.3364(3)$ Å	$\beta = 96.1870(10)^\circ$
	$c = 16.4091(3)$ Å	$c \quad \gamma = 96.560(2)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2921.97(9)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0686 \times 0.2754 \times 0.4285$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.446	
$F(000)$	1320	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	2.786	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.190 / 0.699	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Mo (0.71073)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	30699 / 13743 ($R_{\text{int}} = 0.0253$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10459	
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 19, -22 \leq l \leq 19$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / ^\circ$	2.81 / 29.51 / 25.00	
Completeness (θ_{full})	0.997	
Daten / Restraints / Parameter	13743 / 0 / 607	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0322, wR_2 = 0.0594$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0244, wR_2 = 0.0586$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.937	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.588 / -0.474	

5.3.7 $[(\text{Cp}'''\text{Co})\{\mu,\eta^{4:1}-(t\text{BuCP})_2\}\text{Cu}(\mu\text{-Cl})]_2$ (7)

Einkristalle von **7** können in Form oranger Prismen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{I}_2\text{Co}_2\text{Cu}_2\text{P}_4$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1365.91		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Zelldimensionen	$a = 16.6188(3)$ Å	$\alpha = 106.870(2)^\circ$	
	$b = 19.0526(5)$ Å	$\beta = 90.763(2)^\circ$	
	$c = 19.6077(5)$ Å	$\gamma = 91.581(2)^\circ$	
Volumen $V/\text{\AA}^3$	5937.5		
Zahl der Formeleinheiten Z	4		
Messtemperatur T/K	123(2)		
Kristalldimensionen /mm	$0.0559 \times 0.1282 \times 0.1759$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.528		
$F(000)$	2784		
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	2.436		
Absorptionskorrektur	multi-scan		
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Mo (0.71073)		
Gerätetyp	Gemini R Ultra		
Gemessene/unabhängige Reflexe	62888 / 19623 ($R_{\text{int}} = 0.0748$)		
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11264		
Indexbereich hkl	$-19 \leq h \leq 19, -22 \leq k \leq 22, -22 \leq l \leq 23$		
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	2.89 / 25.00 / 25.00		
Completeness (θ_{full})	0.938		
Daten / Restraints / Parameter	19623 / 0 / 1213		
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1123, wR_2 = 0.1622$		
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0597, wR_2 = 0.1499$		
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.109		
Restelektronendichte $\Delta\rho$	2.494 / -1.522		

5.3.8 $[\{(Cp''''Co)(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(PCtBu)_2\}_2\{\text{Cu}(\mu_3\text{-Cl})\}_4]_n$ (8)

Einkristalle von **8** können in Form gelber Blöcke aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{54}\text{H}_{94}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{Cu}_4\text{P}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1381.04	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 17.8397(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.6833(2)$ Å	$\beta = 96.898(1)^\circ$
	$c = 19.8197(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	6207.16(12)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0325 \times 0.1679 \times 0.2836$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.478	
$F(000)$	2864	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	2.176	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.79180 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Mo (0.71073)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	65316 / 15113 ($R_{\text{int}} = 0.0306$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12941	
Indexbereich hkl	$-24 \leq h \leq 23, -22 \leq k \leq 23, -24 \leq l \leq 27$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	2.7158 / 29.4578 / 29.53	
Completeness (θ_{full})	0.872	
Daten / Restraints / Parameter	15113 / 0 / 697	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0362, wR_2 = 0.0656$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0274, wR_2 = 0.0607$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.041	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.680 / -0.769	

5.3.9 $[\{(Cp''''Co)(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(PCtBu)_2\}_2\{\text{Cu}(\mu_3\text{-Cl})\}_4]_n$ (10)

Einkristalle von **10** können in Form gelber Nadeln aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{56.45}\text{H}_{97.90}\text{Cl}_{0.90}\text{Co}_2\text{Cu}_4\text{I}_4\text{NP}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1826.06	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 10.4101(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 39.0133(8)$ Å	$\beta = 90.721(2)^\circ$
	$c = 16.9658(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	6889.8(2)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0099 \times 0.0294 \times 0.1351$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.760	
$F(000)$	3604	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	20.548	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.238 / 0.821	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	40335 / 13617 ($R_{\text{int}} = 0.0544$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10130	
Indexbereich hkl	$-12 \leq h \leq 12, -47 \leq k \leq 48, -20 \leq l \leq 21$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.45 / 74.71 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.997	
Daten / Restraints / Parameter	13617 / 0 / 691	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0562, wR_2 = 0.1025$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0383, wR_2 = 0.0963$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.060	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.192 / -1.304	

5.3.10 $[(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-\text{PCtBu})_2]\{\text{Cp}''\text{Co})(\mu,\eta^{4:1}-(\text{PCtBu})_2)\}\{\text{Cu}(\mu_3-\text{I})\}_4]$ (11)

Einkristalle von **11** können in Form oranger Nadeln aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur erhalten werden. Einige der *t*Bu-Gruppen sind über zwei Positionen fehlgeordnet. Hierfür wurden DFIX- und ISOR-Restrains verwendet.

Summenformel	$\text{C}_{83}\text{H}_{145}\text{Cl}_4\text{Co}_3\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_6$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2408.01		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$		
Zelldimensionen	$a = 28.0318(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 18.6628(5)$ Å	$\beta = 92.765(2)^\circ$	
	$c = 19.5745(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen $V/\text{\AA}^3$	10228.5(4)		
Zahl der Formeleinheiten Z	4		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristalldimensionen /mm	$0.020 \times 0.020 \times 0.600$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.564		
$F(000)$	4838		
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	16.216		
Transmission T_{min} / T_{max}	0.55677 / 1.00000		
Absorptionskorrektur	multi-scan		
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)		
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)		
Gemessene/unabhängige Reflexe	37108 / 20532 ($R_{\text{int}} = 0.0603$)		
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	15872		
Indexbereich hkl	$-33 \leq h \leq 34, -23 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 24$		
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / ^\circ$	3.27 / 76.47 / 67.50		
Completeness (θ_{full})	0.992		
Daten / Restraints / Parameter	20532 / 8 / 1075		
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0883, wR_2 = 0.2079$		
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0711, wR_2 = 0.1883$		
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.036		
Restelektronendichte $\Delta\rho$	2.727 / -3.456		

5.3.11 $\{(\text{Cp}''\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-\text{PCtBu})_2\}\{\text{Cp}''\text{Co})(\mu,\eta^{4:1}-(\text{PCtBu})_2\}\{\text{Cu}(\mu_3-\text{I})\}_4\}_n$ (11)

Einkristalle von **11** können in Form oranger Plättchen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb einiger Tage bei -30°C gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{81}\text{H}_{141}\text{Co}_3\text{Cu}_4\text{I}_4\text{P}_6 \cdot 0.325 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 0.575 \text{CH}_3\text{CN}$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2290.52		
Kristallsystem	triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Zelldimensionen	$a = 18.7573(5) \text{\AA}$	$\alpha = 82.354(2)^\circ$	
	$b = 20.7523(3) \text{\AA}$	$\beta = 87.926(2)^\circ$	
	$c = 25.3078(5) \text{\AA}$	$\gamma = 76.149(2)^\circ$	
Volumen $V/\text{\AA}^3$	9479.6(3)		
Zahl der Formeleinheiten Z	4		
Messtemperatur T/K	123(2)		
Kristalldimensionen /mm	$0.0359 \times 0.0569 \times 0.1774$		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.605		
$F(000)$	4609		
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	16.618		
Transmission T_{min}/T_{max}	0.201 / 0.625		
Absorptionskorrektur	analytical		
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)		
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)		
Gemessene/unabhängige Reflexe	59744 / 34598 ($R_{\text{int}} = 0.0396$)		
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	25810		
Indexbereich hkl	$-22 \leq h \leq 22, -25 \leq k \leq 24, -30 \leq l \leq 29$		
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.21 / 70.58 / 67.50		
Completeness (θ_{full})	0.978		
Daten / Restraints / Parameter	34598 / 6 / 1929		
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0587, wR_2 = 0.1197$		
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0436, wR_2 = 0.1159$		
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.993		
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.867 / -1.514		

5.3.12 $[\{(Cp''''Co)(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(PCtBu)_2)\}\{Cu(\mu_3-I)\}_4(MeCN)_2]_n$ (12)

Einkristalle von **12** können in Form oranger Nadeln aus CH_2Cl_2/CH_3CN bei Raumtemperatur erhalten werden.

Summenformel	$C_{33}H_{57.67}CoCu_4I_4N_2P_2$	
Molare Masse $M/g\cdot mol^{-1}$	1365.11	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 10.2467(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 82.015(2)^\circ$
	$b = 18.3693(4) \text{ \AA}$	$\beta = 78.934(2)^\circ$
	$c = 24.8239(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 89.187(2)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	4540.8(2)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0612 \times 0.1354 \times 0.2916$	
Röntgenographische Dichte $\rho/g\cdot cm^{-3}$	1.997	
$F(000)$	2619	
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	27.061	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.043 / 0.301	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	33963 / 15676 ($R_{int} = 0.0447$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	14208	
Indexbereich hkl	$-12 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 21, -28 \leq l \leq 29$	
Messbereich $\theta_{min} / \theta_{max} / \theta_{full} / ^\circ$	3.24 / 66.83 / 66.83	
Completeness (θ_{full})	0.972	
Daten / Restraints / Parameter	15676 / 2 / 868	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0488, wR_2 = 0.1275$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0443, wR_2 = 0.1233$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.064	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	2.986 / -1.255	

5.3.13 $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (13)

Einkristalle von **13** können in Form gelber Prismen aus Diethylether bei -30°C innerhalb weniger Tage erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{52}\text{CoP}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	773.79	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 10.5288(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 99.885(4)^\circ$
	$b = 11.5213(5) \text{ \AA}$	$\beta = 104.445(4)^\circ$
	$c = 18.1733(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 96.093(3)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2077.34(15)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0691 \times 0.1031 \times 0.1926$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.237	
$F(000)$	818	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	4.206	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.597 / 0.768	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Getätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	13174 / 7098 ($R_{\text{int}} = 0.0213$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6249	
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 12, -13 \leq k \leq 13, -21 \leq l \leq 21$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.94/ 66.55 / 66.55	
Completeness (θ_{full})	0.967	
Daten / Restraints / Parameter	7098 / 0 / 516	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0312, wR_2 = 0.0704$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0282, wR_2 = 0.0697$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.948	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.286 / -0.199	

5.3.14 $\left[\left\{(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\right\}_2\text{Cu}(\mu\text{-Cl})(\text{MeCN})\right]_n$ (14)

Einkristalle von **14** können in Form gelber verlängerter Prismen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb von drei Wochen bei Raumtemperatur gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{52.90}\text{H}_{57.40}\text{Cl}_{2.20}\text{CoCu}_2\text{N}_{1.40}\text{P}_2$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1038.74	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pna2(1)$	
Zelldimensionen	$a = 30.2169(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.34150(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 10.34270(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	5107.12(8)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	150(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0264 \times 0.0334 \times 0.0950$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.351	
$F(000)$	2148	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	5.394	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.671 / 0.885	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	31375 / 9693 ($R_{\text{int}} = 0.0351$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8754	
Indexbereich hkl	$-30 \leq h \leq 36, -19 \leq k \leq 19, -12 \leq l \leq 12$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.07 / 73.55 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.994	
Daten / Restraints / Parameter	9693 / 1 / 572	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0340, wR_2 = 0.0830$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0306, wR_2 = 0.0821$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.995	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.564 / -0.387	

5.3.15 $[\{(Cp^{bn}Co)(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(PCtBu)_2\}_2Cu(\mu-Br)(MeCN)]_n$ (15)

Einkristalle von **15** können in Form gelber Stäbchen aus CH_2Cl_2/CH_3CN innerhalb von drei Wochen bei Raumtemperatur erhalten werden.

Summenformel	$C_{53.80}H_{58.75}Br_2Cl_{0.20}CoCu_2N_{1.85}P_2$	
Molare Masse $M/g\cdot mol^{-1}$	1146.14	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 10.30330(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 30.9611(3) \text{ \AA}$	$\beta = 95.4160(10)^\circ$
	$c = 16.9421(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	5380.43(10)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Röntgenographische Dichte $\rho/g\cdot cm^{-3}$	1.415	
$F(000)$	2332	
Absorptionskoeffizient $\mu_{Cu-K\alpha}/mm^{-1}$	5.958	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.22937 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Getätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	111322 / 10809 ($R_{int} = 0.0514$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9886	
Indexbereich hkl	$-12 \leq h \leq 12, -38 \leq k \leq 38, -21 \leq l \leq 21$	
Messbereich $\theta_{min}/\theta_{max}/\theta_{full}/^\circ$	2.98 / 73.83 / 65.00	
Completeness (θ_{full})	1.000	
Daten / Restraints / Parameter	10809 / 0 / 678	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0892, wR_2 = 0.2731$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0848, wR_2 = 0.0848$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.041	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	4.270 / -2.309	

5.3.16 $\{[(\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co})(\mu_3,\eta^{4:1:1}-(\text{PCtBu})_2)\}_2\text{Cu}(\mu-\text{I})(\text{MeCN})\}_n$ (16)

Einkristalle von **16** können in Form gelber Prismen aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ innerhalb von drei Wochen bei Raumtemperatur erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{53.87}\text{H}_{58.92}\text{Cl}_{0.54}\text{CoCu}_2\text{I}_2\text{N}_{1.80}\text{P}_2$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1252.48	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 10.32490(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 31.0160(2)$ Å	$\beta = 95.2870(10)^\circ$
	$c = 17.00460(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	5422.34(7)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0502 \times 0.1070 \times 0.1864$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.534	
$F(000)$	2500	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu}-\text{Ka}}/\text{mm}^{-1}$	13.283	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.672 / 0.875	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	27659 / 9488 ($R_{\text{int}} = 0.0271$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8042	
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 12, -30 \leq k \leq 36, -17 \leq l \leq 20$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	3.87 / 66.55 / 66.55	
Completeness (θ_{full})	0.990	
Daten / Restraints / Parameter	9488 / 4 / 786	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0350, wR_2 = 0.0884$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0298, wR_2 = 0.0864$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.035	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.821 / -0.553	

5.3.17 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17)

Einkristalle von **17** können in Form oranger Blöcke aus Diethylether nach einem Tag bei 7°C gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{As}_4\text{Zr}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	745.50	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 14.4698(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.3487(5)$ Å	$\beta = 114.728(5)^\circ$
	$c = 16.8563(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2957.3(2)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	0.09 × 0.25 × 0.34	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.674	
$F(000)$	1480	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	4.825	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.60988 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Mo (0.71073)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	14474 / 6772 ($R_{\text{int}} = 0.0267$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4922	
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 18, -17 \leq k \leq 16, -20 \leq l \leq 21$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	2.87 / 27.48 / 27.48	
Completeness (θ_{full})	0.999	
Daten / Restraints / Parameter	6772 / 0 / 280	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0431, wR_2 = 0.0514$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0268, wR_2 = 0.0501$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.962	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.697 / -0.950	

5.3.18 [$\text{Cp}''_3\text{Zr}_2(\eta^{2:3}\text{-As}_5)$] (18)

Einkristalle von **18** können in Form grünschwarzer Nadeln aus *n*-Hexan nach zwei Tagen bei 7°C gewonnen werden.

Summenformel	$\text{C}_{39}\text{H}_{63}\text{As}_5\text{Zr}_2$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1088.94	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Zelldimensionen	$a = 10.4713(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 18.7660(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 21.9729(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	4317.77(7)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	0.02 × 0.06 × 0.19	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.675	
$F(000)$	2168	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	8.393	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.66538 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	13985 / 6188 ($R_{\text{int}} = 0.0329$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5860	
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 10, -20 \leq k \leq 21, -12 \leq l \leq 24$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	3.10 / 62.13 / 62.13	
Completeness (θ_{full})	0.982	
Daten / Restraints / Parameter	6188 / 0 / 433	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0221, wR_2 = 0.0466$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0204, wR_2 = 0.0462$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.989	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.455 / -0.398	
Flack Parameter	-0.006(9)	

5.3.19 $[(\text{Cp}''' \text{Fe})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (19a)

Einkristalle von **19a** können in Form schwarzbrauner Platten aus *n*-Hexan innerhalb einiger Tage bei 7°C erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{As}_4\text{Fe}_2$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	878.18	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 14.5980(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.8302(2) \text{ \AA}$	$\beta = 102.137(2)^\circ$
	$c = 18.4082(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3633.42(9)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123.0(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0741 \times 0.2929 \times 0.3970$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.605	
$F(000)$	1784	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	10.600	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.135 / 0.501	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	24229 / 7158 ($R_{\text{int}} = 0.0450$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6435	
Indexbereich hkl	$-18 \leq h \leq 17, -14 \leq k \leq 17, -19 \leq l \leq 22$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} /^\circ$	3.52 / 73.19 / 70.00	
Completeness (θ_{full})	0.998	
Daten / Restraints / Parameter	7159 / 0 / 379	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0406, wR_2 = 0.1118$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0372, wR_2 = 0.1099$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.038	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.248 / -1.004	

5.3.20 [{Cp^{'''}Fe}₂(μ,η^{4:4}-cyclo-As₄)] (19b)

Verbindung **19b** kristallisiert in Form pleochromer orangebrauner Prismen aus *n*-Hexan innerhalb einiger Tage bei 7°C.

Summenformel	C ₃₄ H ₅₈ As ₄ Fe ₂	
Molare Masse <i>M</i> /g·mol ⁻¹	878.18	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Zelldimensionen	a = 27.7197(7) Å	α = 90°
	b = 13.8984(3) Å	β = 90.011(2)°
	c = 19.1919(5) Å	γ = 90°
Volumen <i>V</i> /Å ³	7393.9(3)	
Zahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	8	
Messtemperatur <i>T</i> /K	150(2)	
Kristalldimensionen /mm	0.0678 × 0.0833 × 0.1442	
Röntgenographische Dichte <i>ρ</i> /g·cm ⁻³	1.578	
<i>F</i> (000)	3568	
Absorptionskoeffizient <i>μ</i> _{Cu-Kα} /mm ⁻¹	10.415	
Transmission <i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.395 / 0.613	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart (λ/Å)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	30013 / 7241 (R _{int} = 0.0317)	
Unabhängige Reflexe mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	7116	
Indexbereich <i>hkl</i>	-34 ≤ <i>h</i> ≤ 34, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 23	
Messbereich θ _{min} / θ _{max} / θ _{full} /°	3.19 / 72.58 / 67.50	
Completeness (θ _{full})	1.000	
Daten / Restraints / Parameter	7241 / 0 / 380	
<i>R</i> -Werte (alle Reflexe)	<i>R</i> ₁ = 0.0380, <i>wR</i> ₂ = 0.0944	
<i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0375, <i>wR</i> ₂ = 0.0941	
Goodness-of-fit für <i>F</i> ² <i>S</i>	1.178	
Restelektronendichte <i>Δρ</i>	0.934 / -0.838	

5.3.21 $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{P}_4)]$ (20)

Verbindung **20** kristallisiert in Form brauner Stäbchen aus *n*-Hexan innerhalb einiger Tage bei -30°C.

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{P}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	506.02	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 13.7653(6)$ Å	$\alpha = 80.527(3)^\circ$
	$b = 22.7802(8)$ Å	$\beta = 78.804(4)^\circ$
	$c = 22.8273(10)$ Å	$\gamma = 78.510(3)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	6821.9(5)	
Zahl der Formeleinheiten Z	12	
Messtemperatur T/K	150(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0391 \times 0.1233 \times 0.2535$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.478	
$F(000)$	3144	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	12.900	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	25683 / 18797 ($R_{\text{int}} = 0.0378$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	14126	
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 16, -25 \leq k \leq 26, -19 \leq l \leq 27$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	3.58 / 66.78 / 66.78	
Completeness (θ_{full})	0.776	
Daten / Restraints / Parameter	18797 / 0 / 1432	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1009, wR_2 = 0.2286$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0834, wR_2 = 0.2153$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.110	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	2.095 / -0.769	

5.3.22 [{Cp*Fe}4(FeBr)2(P8)] (21)

Einkristalle von **21** können in Form brauner Blöcke aus *n*-Hexan nach fünf Tagen bei -30°C erhalten werden.

Summenformel	$C_{52}H_{88}Br_2Fe_6P_8$	
Molare Masse $M/g\cdot mol^{-1}$	1455.88	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	$I4_1/a$	
Zelldimensionen	$a = 13.5838(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.5838(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 31.7880(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	5865.5(3)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	0.041 × 0.059 × 0.068	
Röntgenographische Dichte $\rho/g\cdot\text{cm}^{-3}$	1.649	
$F(000)$	2984	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	15.506	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.69646 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	11181 / 2323 ($R_{\text{int}} = 0.0272$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1997	
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 11, -12 \leq k \leq 15, -30 \leq l \leq 36$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} /^\circ$	3.54 / 63.14 / 63.14	
Completeness (θ_{full})	0.972	
Daten / Restraints / Parameter	2323 / 2 / 160	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0432, wR_2 = 0.0949$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0351, wR_2 = 0.0901$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.036	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.749 / -0.393	

5.3.23 $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (22)

Verbindung **22** kristallisiert nach einigen Tagen aus *n*-Hexan/Toluol bei -30°C in Form dunkelbrauner Kristalle. Die asymmetrische Einheit besteht aus vier Molekülen. Aufgrund von Fehlordnung aller Moleküle in der asymmetrischen Einheit konnten die Strukturparameter nicht zufriedenstellend verfeinert werden.

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{As}_4$		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	681.8		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	$P2_1/c$		
Zelldimensionen	$a = 17.4243 \text{ \AA}$	$\alpha = 90.007^\circ$	
	$b = 14.5792 \text{ \AA}$	$\beta = 104.287^\circ$	
	$c = 27.7331 \text{ \AA}$	$\gamma = 89.997^\circ$	
Volumen $V/\text{\AA}^3$	6827.3		
Zahl der Formeleinheiten Z	12		
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)		
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)		
	$R_{\text{int}} = 0.039$		

5.3.24 $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{(\text{n}^3\text{-As}_3)\text{Fe}\}]$ (23)

Verbindung **23** kristallisiert in Form violetter Platten aus *n*-Hexan/Toluol nach einigen Tagen bei -30°C.

Summenformel	$\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{As}_9\text{Fe}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1303.34	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 17.5443(9) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.9932(6) \text{ \AA}$	$\beta = 95.806(4)^\circ$
	$c = 15.4323(8) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3769.2(3)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123.0(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.070 \times 0.105 \times 0.109$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.297	
$F(000)$	2504	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	21.056	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.213 / 1.000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	17585 / 7772 ($R_{\text{int}} = 0.0333$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7152	
Indexbereich hkl	$-22 \leq h \leq 20, -17 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 19$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	4.05 / 76.50 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	1.000	
Daten / Restraints / Parameter	7772 / 0 / 403	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0511, wR_2 = 0.1489$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0477, wR_2 = 0.1427$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.126	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.360 / -1.588	

5.3.25 $[(\text{Cp}^{\text{'''}}\text{Ni})_2(\mu, \eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (24)

Einkristalle von **24** können in Form brauner Plättchen aus Toluol nach einigen Tagen bei -30°C erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{As}_4\text{Ni}_2$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	883.90	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2/n$	
Zelldimensionen	$a = 14.0254(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.2691(3) \text{ \AA}$	$\beta = 105.225(2)^\circ$
	$c = 17.7654(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3671.02(13)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0220 \times 0.1073 \times 0.2167$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.599	
$F(000)$	1800	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	5.424	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.511 / 0.888	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	50475 / 7293 ($R_{\text{int}} = 0.0480$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6033	
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 17, -18 \leq k \leq 18, -22 \leq l \leq 22$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	2.89 / 73.65 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.998	
Daten / Restraints / Parameter	7293 / 0 / 379	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0390, wR_2 = 0.0880$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0314, wR_2 = 0.0846$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.039	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.084 / -0.543	

5.3.26 $[(\text{Cp}''''\text{Ni})_3\text{Ni}(\mu_3\text{-As})_4]_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)$ (25)

Verbindung 25 kristallisiert in Form brauner Blöcke aus Toluol/CH₂Cl₂ nach einigen Tagen bei -30°C.

Summenformel	$\text{C}_{116}\text{H}_{188}\text{As}_{12}\text{Ni}_8$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2951.23	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$Pbca$	
Zelldimensionen	$a = 20.4966(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.0759(1)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 31.6699(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	12382.65(12)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	0.076 × 0.108 × 0.189	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.583	
$F(000)$	6016	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	5.172	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.85138 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	200342 / 12983 ($R_{\text{int}} = 0.0301$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12672	
Indexbereich hkl	$-25 \leq h \leq 22, -24 \leq k \leq 23, -39 \leq l \leq 39$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.46 / 76.58 / 76.58	
Completeness (θ_{full})	0.997	
Daten / Restraints / Parameter	12983 / 0 / 651	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0186, wR_2 = 0.0446$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0180, wR_2 = 0.0443$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.103	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.516 / -0.544	

5.3.27 $[\{(Cp''''Ni)_3Ni(\mu_3\text{-As})_4\}_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (25)

Einkristalle von **25** können in Form schwarzer Prismen aus Benzol erhalten werden.

Summenformel	$C_{114}H_{186}As_{12}Ni_8$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2925.35	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 17.0885(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 20.16210(10) \text{ \AA}$	$\beta = 110.4750(10)^\circ$
	$c = 18.9301(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	6110.14(10)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0446 \times 0.0516 \times 0.1188$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.590	
$F(000)$	2980	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	5.235	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.95534 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	26963 / 11986 ($R_{\text{int}} = 0.0212$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9728	
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 21, -24 \leq k \leq 24, -21 \leq l \leq 23$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.32 / 73.84 / 70.00	
Completeness (θ_{full})	0.993	
Daten / Restraints / Parameter	11986 / 0 / 631	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0308, wR_2 = 0.0533$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0225, wR_2 = 0.0519$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.911	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.532 / -0.505	

5.3.28 $[(\text{Cp}''''\text{Ni})_3(\mu_3\text{-As})(\mu_3,\eta^6\text{-As}_4)]$ (26)

Verbindung **26** kristallisiert in Form braunschwarzer Würfel nach einigen Tagen bei -30°C. Aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle (schlecht streuend) konnte die Struktur nicht zufriedenstellend verfeinert werden.

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{Ni}_3\text{As}_5$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1251	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$P4_12_12$	
Zelldimensionen	$a = 13.6305 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.6305 (1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 66.9717 (1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	12442.6	
Zahl der Formeleinheiten Z	10	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	

5.3.29 $[\{(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)\}_2]$ (27)

Einkristalle von **27** können nach zwei Tagen bei -30°C aus *n*-Hexan in Form dunkelgrüner Blöcke erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{As}_4\text{Co}_2$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	884.34	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 8.4386(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.7676(1)$ Å	$\beta = 100.270(1)^\circ$
	$c = 16.0276(1)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1832.24(3)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.078 \times 0.121 \times 0.226$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.603	
$F(000)$	896	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	11.249	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.100 / 0.416	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	19971 / 3181 ($R_{\text{int}} = 0.0879$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3017	
Indexbereich hkl	$-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 17$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	4.26 / 66.68 / 66.68	
Completeness (θ_{full})	0.982	
Daten / Restraints / Parameter	3181 / 0 / 190	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0348, wR_2 = 0.0925$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0331, wR_2 = 0.0914$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.054	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.896 / -0.865	

5.3.30 $[(\text{Cp}''''\text{Co})_4(\mu_4,\eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})] (28)$

Verbindung **28** kristallisiert in Form brauner Blöcke aus Toluol nach einigen Tagen bei Raumtemperatur.

Summenformel	$\text{C}_{68}\text{H}_{116}\text{As}_{10}\text{Co}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1918.53	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 10.3921(5)$	$\alpha = 62.530(5)^\circ$
	$b = 14.3707(7)$ Å	$\beta = 76.535(4)^\circ$
	$c = 14.8262(8)$ Å	$\gamma = 79.819(4)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1904.35(19)	
Zahl der Formeleinheiten Z	1	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0374 \times 0.0961 \times 0.1112$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.673	
$F(000)$	962	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	11.799	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.202 / 0.524	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	22490 / 7152 ($R_{\text{int}} = 0.0363$)	
Unabhängige 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 $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.41 / 70.82 / 70.82	
Completeness (θ_{full})	0.972	
Daten / Restraints / Parameter	7152 / 0 / 295	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0846, wR_2 = 0.2161$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0765, wR_2 = 0.2087$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.048	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.699 / -0.928	

5.3.31 $[(\text{Cp}'''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{CoCl}_3]$ (29)

Einkristalle von **29** können aus THF in Form brauner Leisten nach vier Tagen bei -30C bekommen werden.

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{66}\text{As}_4\text{Cl}_3\text{Co}_3\text{O}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1121.73	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 10.53560(10)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.8029(2)$ Å	$\beta = 91.7550(10)^\circ$
	$c = 30.7779(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	4473.68(11)	
Zahl der Formeleinheiten Z	1	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0272 \times 0.0348 \times 0.1792$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.665	
$F(000)$	2264	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	13.755	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.243 / 0.710	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	39366 / 8891 ($R_{\text{int}} = 0.0382$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7849	
Indexbereich hkl	$-12 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 16, -30 \leq l \leq 38$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	2.87 / 73.61 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	1.000	
Daten / Restraints / Parameter	8891 / 0 / 470	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0671, wR_2 = 0.2012$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0623, wR_2 = 0.1966$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.069	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.383 / -3.921	

5.3.32 $[(\text{Cp}^{\text{H}}_2\text{Zr})(\text{Cp}^{\text{H}}\text{Co})(\mu_2,\eta^{3:1:1}-\text{P}_4)]$ (30)

Verbindung **30** kristallisiert in Form von schwarzen Blöcken aus *n*-Hexan nach wenigen Tagen bei 7°C.

Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{71}\text{CoP}_4\text{Zr}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	862.03	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 10.140(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 99.16(2)^\circ$
	$b = 12.621(3) \text{ \AA}$	$\beta = 95.37(3)^\circ$
	$c = 18.635(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 104.55(3)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2256.6(14)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.10 \times 0.14 \times 0.40$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.269	
$F(000)$	912	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	6.304	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.208 / 0.582	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	24314 / 7838 ($R_{\text{int}} = 0.0359$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6987	
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 12, -14 \leq k \leq 12, -22 \leq l \leq 21$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.68 / 66.76 / 66.76	
Completeness (θ_{full})	0.980	
Daten / Restraints / Parameter	7838 / 0 / 463	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0337, wR_2 = 0.0803$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0298, wR_2 = 0.0789$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.969	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.807 / -0.397	

5.3.33 $[(\text{Cp}^{\text{H}}_2\text{Zr})(\text{Cp}^{\text{H}}\text{Co})(\mu_2,\eta^{3:1:1}\text{-As}_4)]$ (31)

Einkristalle von **31** können in Form brauner Plättchen aus *n*-Hexan nach wenigen Tagen bei 7°C erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{43}\text{H}_{71}\text{As}_4\text{CoZr}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1037.83	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zelldimensionen	$a = 43.2592(18)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 10.2245(3)$ Å	$\beta = 122.823(6)^\circ$
	$c = 24.3894(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	9065.3(9)	
Zahl der Formeleinheiten Z	8	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.02 \times 0.06 \times 0.46$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.521	
$F(000)$	4224	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	8.187	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.21583 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	33009 / 7946 ($R_{\text{int}} = 0.0400$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7034	
Indexbereich hkl	$-50 \leq h \leq 50, -9 \leq k \leq 12, -28 \leq l \leq 29$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.63 / 67.03 / 67.03	
Completeness (θ_{full})	0.982	
Daten / Restraints / Parameter	7946 / 0 / 463	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0268, wR_2 = 0.0617$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0238, wR_2 = 0.0611$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	0.976	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.461 / -0.869	

5.3.34 [$\text{Cp}''_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-As}_4\text{P}_2(\text{CtBu})_2\}$] (32)

Einkristalle von **32**·2 CH₂Cl₂ können in Form roter Plättchen aus *n*-Pantan nach einigen Tagen bei -30°C erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{As}_{3.77}\text{P}_{2.23}\text{ZrCl}_4$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1105.42	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	$a = 14.8221(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 19.5127(5) \text{ \AA}$	$\beta = 110.050(4)^\circ$
	$c = 17.1219(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	4651.9(3)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	0.0164 × 0.0767 × 0.0850	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.578	
$F(000)$	2231	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	8.015	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.604 / 0.878	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	18334 / 8706 ($R_{\text{int}} = 0.0505$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7152	
Indexbereich hkl	$-17 \leq h \leq 18, -22 \leq k \leq 23, -20 \leq l \leq 20$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.41 / 70.94 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.996	
Daten / Restraints / Parameter	8706 / 0 / 460	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0692, wR_2 = 0.1675$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0580, wR_2 = 0.1545$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.036	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.343 / -1.550	

5.3.35 $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCtBu}]$ (34)

Einkristalle von **34**·4 C₇H₈ können nach einem Tag bei -30°C aus Toluol in Form orange-gelber Stäbchen erhalten werden. Toluol ist über zwei Positionen mit der Besetzung von 50:50 % fehlgeordnet. Dafür wurden die ISOR-, DFIX- und SADI-Restrains verwendet.

Summenformel	C ₉₈ H ₁₄₂ N ₈ P ₄ Si ₂		
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1611.25		
Kristallsystem	monoklin		
Raumgruppe	C2		
Zelldimensionen	$a = 13.8651(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$	
	$b = 22.7622(4)$ Å	$\beta = 90.003(2)^\circ$	
	$c = 30.5884(7)$ Å	$\gamma = 90^\circ$	
Volumen $V/\text{\AA}^3$	9653.7(3)		
Zahl der Formeleinheiten Z	4		
Messtemperatur T/K	123(1)		
Kristalldimensionen /mm	0.16 × 0.19 × 0.57		
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.109		
$F(000)$	3492		
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	1.315		
Transmission T_{min} / T_{max}	0.67474 / 1.00000		
Absorptionskorrektur	multi-scan		
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)		
Gerätetyp	Gemini R Ultra		
Gemessene/unabhängige Reflexe	19671 / 12610 ($R_{\text{int}} = 0.0291$)		
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	12015		
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 16, -27 \leq k \leq 26, -36 \leq l \leq 37$		
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	3.73 / 70.69 / 70.69		
Completeness (θ_{full})	0.887		
Daten / Restraints / Parameter	12610 / 44 / 962		
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0639, wR_2 = 0.1666$		
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0613, wR_2 = 0.1606$		
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.037		
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.198 / -0.325		
Flack Parameter	0.000		

5.3.36 $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCMes}]$ (36)

Aus Benzol werden Einkristalle von **36**·2 C₆H₆ bei -30°C in Form oranger Latten nach zwei Tagen erhalten.

Summenformel	C ₅₂ H ₆₉ N ₄ PSi ₂	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	837.26	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 8.9286(4)$ Å	$\alpha = 99.781(4)^\circ$
	$b = 12.3900(6)$ Å	$\beta = 95.784(4)^\circ$
	$c = 22.4494(10)$ Å	$\gamma = 99.195(4)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2394.94(19)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	150(2)	
Kristalldimensionen /mm	0.0441 × 0.0557 × 0.3184	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.161	
$F(000)$	904	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	1.272	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.90178 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	15832 / 9645 ($R_{\text{int}} = 0.0353$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8197	
Indexbereich hkl	$-11 \leq h \leq 10, -15 \leq k \leq 11, -28 \leq l \leq 24$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / ^\circ$	3.68 / 76.48 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.992	
Daten / Restraints / Parameter	9645 / 0 / 547	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0603, wR_2 = 0.1437$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0508, wR_2 = 0.1338$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.019	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.737 / -0.329	

5.3.37 $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCM}_{\text{es}}]$ (36)

Einkristalle von **36** können in Form roter Prismen nach zwei Tagen aus Toluol bei -30°C erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{40}\text{H}_{57}\text{N}_4\text{PSi}_2$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	681.05	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9.0273(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 99.501(3)^\circ$
	$b = 14.4918(6) \text{ \AA}$	$\beta = 100.534(3)^\circ$
	$c = 15.5832(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 93.490(3)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1968.04(13)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123.0(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.1806 \times 0.2006 \times 0.2462$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.149	
$F(000)$	736	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	1.438	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.772 / 0.813	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	13418 / 7043 ($R_{\text{int}} = 0.0274$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6491	
Indexbereich hkl	$-9 \leq h \leq 10, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} /^\circ$	3.11 / 68.51 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.985	
Daten / Restraints / Parameter	7043 / 0 / 451	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0451, wR_2 = 0.1152$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0421, wR_2 = 0.1123$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.041	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.369 / -0.317	

5.3.38 $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{PCMe}]\text{Cl}^{[127]}$ (37)

Einkristalle von **37** können nach einigen Tagen bei RT aus einer Toluollösung in Form grüner Prismen erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{61}\text{H}_{88}\text{ClN}_6\text{PSi}_3$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1056.06	
Kristallsystem	trigonal	
Raumgruppe	$P3_212$	
Zelldimensionen	$a = 13.166(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.166(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 31.268(4)$ Å	$\gamma = 120^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	4693.9(12)	
Zahl der Formeleinheiten Z	3	
Messtemperatur T/K	100(2)	
Kristalldimensionen /mm	0.08 × 0.10 × 0.12	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.121	
$F(000)$	1710	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu}-\text{Ka}}/\text{mm}^{-1}$	0.185	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.9228 / 0.9933	
Absorptionskorrektur	numerical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Mo (0.71073)	
Gerätetyp	Bruker TXS rotating Mo anode	
Gemessene/unabhängige Reflexe	53639 / 6185 ($R_{\text{int}} = 0.0286$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5890	
Indexbereich hkl	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 14, -38 \leq l \leq 38$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	1.79 / 26.02 / 26.02	
Completeness (θ_{full})	1.000	
Daten / Restraints / Parameter	6185 / 682 / 422	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0558, wR_2 = 0.1426$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0534, wR_2 = 0.1412$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.200	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.486 / -0.187	
Flack Parameter	-0.09(9)	

5.3.39 $(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{As}_3$ (38)

Einkristalle von **38** können in Form gelb-grüner Blöcke aus Toluol nach etwa zehn Tagen bei -30°C erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{48.50}\text{H}_{73}\text{As}_3\text{N}_6\text{Si}_3$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1049.16	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$F\ddot{d}dd$	
Zelldimensionen	$a = 21.5579(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 21.7446(7)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 46.7236(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	21902.5(11)	
Zahl der Formeleinheiten Z	16	
Messtemperatur T/K	123 (2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0274 \times 0.0354 \times 0.0691$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.273	
$F(000)$	8752	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	3.085	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.739 / 0.852	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	15698 / 4395 ($R_{\text{int}} = 0.0428$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3185	
Indexbereich hkl	$-22 \leq h \leq 24, -22 \leq k \leq 24, -40 \leq l \leq 53$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.04 / 63.21 / 63.21	
Completeness (θ_{full})	0.987	
Daten / Restraints / Parameter	4395 / 0 / 288	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0596, wR_2 = 0.1086$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0415, wR_2 = 0.1040$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.030	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.769 / -0.637	

5.3.40 $\{[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})(\text{N}(\text{TMS})_2)]_3\text{As}_{10}\}$ (40)

Aus Toluol können Einkristalle von **40** · 2 C₇H₈ innerhalb eines Tages bei -30°C in Form roter Rauten erhalten werden.

Summenformel	C ₇₇ H ₁₃₉ As ₁₀ N ₉ Si ₉	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2192.99	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 14.5318(1)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 37.6739(2)$ Å	$\beta = 91.488(1)^\circ$
	$c = 18.4151(1)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	10078.31(10)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	0.030 × 0.039 × 0.073	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.445	
$F(000)$	4480	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu}-\text{Ka}}/\text{mm}^{-1}$	5.088	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.77405 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	40028 / 17363 ($R_{\text{int}} = 0.0493$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	15006	
Indexbereich hkl	-15 ≤ h ≤ 17, -43 ≤ k ≤ 44, -12 ≤ l ≤ 21	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	3.36 / 66.68 / 66.68	
Completeness (θ_{full})	0.973	
Daten / Restraints / Parameter	17363 / 0 / 971	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0540$, $wR_2 = 0.1254$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0465$, $wR_2 = 0.1180$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.015	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.990 / -1.022	

5.3.41 $[\text{Cp}^* \{(\text{TMS})_2\text{N}\}\text{SiAs}]_2$ (42)

Verbindung **42** kristallisiert nach einigen Tagen bei 6°C aus *n*-Pentan in Form hellgelber Prismen.

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{As}_2\text{N}_2\text{Si}_6$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	797.25	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9.0334(6)$ Å	$\alpha = 69.040(6)^\circ$
	$b = 14.1336(9)$ Å	$\beta = 81.352(6)^\circ$
	$c = 17.2677(11)$ Å	$\gamma = 89.856(5)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2032.2(2)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0708 \times 0.1909 \times 0.2402$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.303	
$F(000)$	844	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	3.904	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.522 / 0.781	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	11941 / 7779 ($R_{\text{int}} = 0.0229$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6797	
Indexbereich hkl	$-9 \leq h \leq 11, -17 \leq k \leq 12, -21 \leq l \leq 18$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	4.96 / 74.70 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.976	
Daten / Restraints / Parameter	7779 / 0 / 401	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0354, wR_2 = 0.0858$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0293, wR_2 = 0.0810$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.070	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.534 / -0.479	

5.3.42 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$ (45)

Einkristalle von **45** können nach einigen Tagen aus CH_2Cl_2 bei -30°C in Form gelber Blöcke bekommen werden.

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{60}\text{Al}_2\text{As}_4\text{Zr}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	889.66	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Zelldimensionen	$a = 24.1152(3)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 9.96260(10)$ Å	$\beta = 114.557(2)^\circ$
	$c = 17.6652(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3860.18(8)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.1303 \times 0.2492 \times 0.4083$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.531	
$F(000)$	1800	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	6.716	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.178 / 0.492	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	64801 / 3422 ($R_{\text{int}} = 0.0621$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3414	
Indexbereich hkl	$-28 \leq h \leq 28, -11 \leq k \leq 11, -21 \leq l \leq 20$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	4.03 / 66.83 / 66.83	
Completeness (θ_{full})	0.999	
Daten / Restraints / Parameter	3422 / 0 / 186	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0222, wR_2 = 0.0596$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0222, wR_2 = 0.0595$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.231	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.394 / -0.634	

5.3.43 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_2,\eta^{2:1}-\text{P}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\}]$ (46)

Aus *n*-Hexan können Einkristalle von **46** nach einigen Tagen bei -30°C in Form gelber Blöcke erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{57}\text{AlP}_4\text{Zr}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	683.86	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 11.5700(5)$ Å	$\alpha = 87.668(3)^\circ$
	$b = 12.0316(4)$ Å	$\beta = 82.898(4)^\circ$
	$c = 13.3795(6)$ Å	$\gamma = 79.578(3)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1817.40(13)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	0.07 × 0.16 × 0.24	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.250	
$F(000)$	724	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	4.507	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.77376 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	9912 / 6117 ($R_{\text{int}} = 0.0232$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5686	
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 14, -15 \leq l \leq 15$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.74 / 66.55 / 66.50	
Completeness (θ_{full})	0.954	
Daten / Restraints / Parameter	6117 / 0 / 362	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0290, wR_2 = 0.0703$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0266, wR_2 = 0.0689$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.012	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	0.639 / -0.376	

5.3.44 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (47)

Verbindung **47** · 0.45 CH₂Cl₂ kristallisiert über Nacht bei -30°C aus Toluol in Form rotoranger Nadeln.

Summenformel	$\text{C}_{33.45}\text{H}_{47.90}\text{As}_4\text{Cl}_{0.90}\text{MnO}_2\text{Zr}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	959.76	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 13.0268(4)$ Å	$\alpha = 86.762(3)^\circ$
	$b = 16.5858(7)$ Å	$\beta = 84.816(3)^\circ$
	$c = 17.4499(6)$ Å	$\gamma = 82.505(3)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3718.9(2)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	0.0363 × 0.0933 × 0.2538	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.714	
$F(000)$	1908	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	9.823	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.361 / 0.766	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	27416 / 13233 ($R_{\text{int}} = 0.0669$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	10407	
Indexbereich hkl	$-14 \leq h \leq 15, -19 \leq k \leq 20, -20 \leq l \leq 14$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / ^\circ$	3.43 / 68.49 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.979	
Daten / Restraints / Parameter	13233 / 0 / 801	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0696, wR_2 = 0.1462$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0534, wR_2 = 0.1313$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.018	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.395 / -1.202	

5.3.45 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (51)

Nach etwa fünf Tagen bei -30°C können Einkristalle von **51** aus Toluol in Form roter Plättchen erhalten werden.

Summenformel	$\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{As}_4\text{O}_5\text{WZr}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1069.39	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 12.8996(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 17.1918(5)$ Å	$\beta = 117.948(3)^\circ$
	$c = 18.0345(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3533.0(2)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	$0.013 \times 0.044 \times 0.082$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.010	
$F(000)$	2056	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	12.804	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.60888 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	24890 / 6957 ($R_{\text{int}} = 0.0369$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6199	
Indexbereich hkl	$-15 \leq h \leq 15, -17 \leq k \leq 21, -22 \leq l \leq 22$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.78 / 73.60 / 73.60	
Completeness (θ_{full})	0.974	
Daten / Restraints / Parameter	6957 / 0 / 391	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0403, wR_2 = 0.1080$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0365, wR_2 = 0.1050$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.061	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.069 / -1.824	

5.3.46 $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (52)

Verbindung **52** kristallisiert nach einigen Tagen bei -30°C aus Toluol in Form roter Stäbchen.

Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{As}_4\text{O}_{10}\text{W}_2\text{Zr}$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1393.28	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 11.0989(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 101.764(2)^\circ$
	$b = 12.5065(3) \text{ \AA}$	$\beta = 95.394(2)^\circ$
	$c = 17.5582(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 113.207(2)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	2151.41(11)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123.1(6)	
Kristalldimensionen /mm	$0.03 \times 0.07 \times 0.15$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.151	
$F(000)$	1316	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	15.466	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.41490 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Gemini R Ultra	
Gemessene/unabhängige Reflexe	36658 / 7562 ($R_{\text{int}} = 0.0320$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7021	
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 14, -20 \leq l \leq 20$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	3.99 / 66.56 / 66.56	
Completeness (θ_{full})	0.995	
Daten / Restraints / Parameter	7562 / 0 / 490	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0296, wR_2 = 0.0729$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0270, wR_2 = 0.0710$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.070	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	1.620 / -0.984	

5.3.47 $[\{\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{1:1}\text{-As}_4)\}_2\{\text{W}(\text{CO})_4\}_2]$ (53)

Einkristalle von **53** · 2 C₇H₈ können nach einigen Tagen bei -30°C aus Toluol in Form schwarzer Blöcke bekommen werden.

Summenformel	C ₇₄ H ₁₀₀ As ₈ O ₈ W ₂ Zr ₂	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	2267.03	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 21.0296(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.9404(1)$ Å	$\beta = 108.080(1)^\circ$
	$c = 25.3147(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	8067.00(12)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	0.12 × 0.15 × 0.19	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.867	
$F(000)$	4400	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	11.239	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.44399 / 1.00000	
Absorptionskorrektur	multi-scan	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	391652 / 16736 ($R_{\text{int}} = 0.0597$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	16531	
Indexbereich hkl	-26 ≤ h ≤ 26, -20 ≤ k ≤ 20, -31 ≤ l ≤ 31	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.33 / 76.03 / 76.03	
Completeness (θ_{full})	0.994	
Daten / Restraints / Parameter	16736 / 0 / 873	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0489, wR_2 = 0.1074$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0485, wR_2 = 0.1072$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.191	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	2.699 / -3.200	

5.3.48 $[\{\text{Cp}''\text{Co}\}_3(\mu_3,\eta^{3:2}\text{-Sb}_3)]$ (56)

Verbindung 56 kristallisiert nach etwa sieben Tagen aus *n*-Hexan bei 6°C in Form schwarzer Prismen.

Summenformel	$\text{C}_{51}\text{H}_{87}\text{Co}_3\text{Sb}_3$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1242.25	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	$a = 24.1115(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.4116(3)$ Å	$\beta = 112.219(3)^\circ$
	$c = 20.4189(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	5201.1(3)	
Zahl der Formeleinheiten Z	4	
Messtemperatur T/K	123(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.0223 \times 0.0415 \times 0.1165$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.586	
$F(000)$	2508	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	19.714	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.275 / 0.675	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	26681 / 8330 ($R_{\text{int}} = 0.1548$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	6410	
Indexbereich hkl	$-26 \leq h \leq 27, -13 \leq k \leq 13, -24 \leq l \leq 21$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	3.96 / 65.00 / 65.00	
Completeness (θ_{full})	0.940	
Daten / Restraints / Parameter	8330 / 0 / 541	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.1078, wR_2 = 0.2233$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0872, wR_2 = 0.2099$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.099	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	2.701 / -1.804	

5.3.49 (*t*Bu₆Sb₈) (57)

Einkristalle von **57** können nach wenigen Tagen aus *n*-Hexan bei -30°C in Form oranger Platten erhalten werden.

Summenformel	C ₂₄ H ₅₄ Sb ₈	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1316.67	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 9.9159(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 88.377(4)^\circ$
	$b = 11.0811(6) \text{ \AA}$	$\beta = 78.142(4)^\circ$
	$c = 20.2646(10) \text{ \AA}$	$\gamma = 64.463(5)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	1961.7(2)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	123(1)	
Kristalldimensionen /mm	0.043 × 0.094 × 0.186	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	2.229	
$F(000)$	1212	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	43.044	
Transmission T_{min}/T_{max}	0.043 / 0.287	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	12973 / 7887 ($R_{\text{int}} = 0.0475$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	7148	
Indexbereich hkl	$-12 \leq h \leq 12, -8 \leq k \leq 13, -25 \leq l \leq 25$	
Messbereich $\theta_{\text{min}}/\theta_{\text{max}}/\theta_{\text{full}}/^\circ$	4.43 / 76.70 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.988	
Daten / Restraints / Parameter	7887 / 0 / 308	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0573, wR_2 = 0.1432$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0528, wR_2 = 0.1384$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.023	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	4.947 / -2.037	

5.3.50 $[\{\text{Cp}''\text{Co}\}_3(\mu_3,\eta^{4:2:2}\text{-Sb}_4)(\mu,\eta^{1:1}\text{-SbOH})]$ (58)

Verbindung **58** · C_7H_8 kristallisiert nach etwa neun Tagen aus Toluol bei -30°C in Form schwarzer Platten.

Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{95}\text{Co}_3\text{OSb}_5$	
Molare Masse $M/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	1593.88	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	$a = 10.3092(15)$ Å	$\alpha = 109.494(8)^\circ$
	$b = 14.9891(15)$ Å	$\beta = 91.120(9)^\circ$
	$c = 22.2155(17)$ Å	$\gamma = 93.268(10)^\circ$
Volumen $V/\text{\AA}^3$	3228.1(6)	
Zahl der Formeleinheiten Z	2	
Messtemperatur T/K	150.0(2)	
Kristalldimensionen /mm	$0.033 \times 0.155 \times 0.192$	
Röntgenographische Dichte $\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.640	
$F(000)$	1566	
Absorptionskoeffizient $\mu_{\text{Cu-K}\alpha}/\text{mm}^{-1}$	22.445	
Transmission T_{min} / T_{max}	0.077 / 0.534	
Absorptionskorrektur	analytical	
Strahlungsart ($\lambda/\text{\AA}$)	Cu (1.54178)	
Gerätetyp	Oxford Diffraction Super Nova (Atlas)	
Gemessene/unabhängige Reflexe	21683 / 12943 ($R_{\text{int}} = 0.0453$)	
Unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	11550	
Indexbereich hkl	$-13 \leq h \leq 12, -18 \leq k \leq 18, -27 \leq l \leq 22$	
Messbereich $\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}} / \theta_{\text{full}} / {}^\circ$	3.13 / 76.92 / 67.50	
Completeness (θ_{full})	0.988	
Daten / Restraints / Parameter	12943 / 0 / 619	
R -Werte (alle Reflexe)	$R_1 = 0.0554, wR_2 = 0.1456$	
R -Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0500, wR_2 = 0.1401$	
Goodness-of-fit für $F^2 S$	1.067	
Restelektronendichte $\Delta\rho$	2.414 / -1.757	

6. Zusammenfassung

6.1 Untersuchung der Reaktivität von $\text{RC}\equiv\text{P}$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{tBu}$) mit $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$

Der erste Teil der Arbeit behandelt die Reaktion von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$ mit verschiedenen Phosphaalkinen. Bei der Reaktion von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$ mit $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ wird erstmalig ein Tripeldeckerkomplex $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-(\text{CH}_3\text{CP})_2)]$ (**1**) gebildet. Dagegen entsteht bei der Reaktion von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$ mit $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ der 1,3-Diphosphetkomplex $[\text{Cp}''\text{Co}(\eta^4-\text{P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ (**4**) (Abbildung 81), welcher ein übliches Strukturmotiv in der Koordinationschemie von Phosphaalkinen repräsentiert.

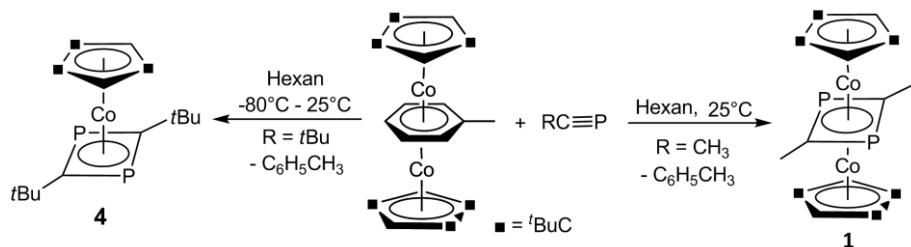


Abbildung 81: Reaktion von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$ mit $\text{tBuC}\equiv\text{P}$ und $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$.

Bei Raumtemperatur in Lösung findet in **4** keine Rotation des Cp'' -Liganden und des Diphosphet-Rings statt, wobei in **1** dynamische Prozesse beobachtet werden. Dieses Verhalten lässt sich mithilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie aufklären.

6.2 Das Reaktionsverhalten von Diphosphetkomplexen gegenüber Cu(I)X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) und $[\text{W}(\text{CO})_4(\text{nbd})]$

Ein interessantes Reaktionsverhalten beobachtet man bei der Umsetzung von Diphosphetkomplexen mit Cu(I)-Halogeniden bzw. mit Carbonylverbindungen.

Während **1** mit CuX unter Abspaltung eines $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragments zu cyclischen Koordinationsdimeren reagiert, bildet **4** abhängig von der Stöchiometrie verschiedene Dimere und Polymere aus. Alle Polymere haben ein Cu_4X_4 -Cuban-artiges Gerüst als Strukturelement gemeinsam, wogegen die dimeren Verbindungen **5-7** und **2** und **3** einen Cu_2X_2 -Vierring besitzen. Die Neigung zur Ausbildung von cyclischen Koordinationsverbindungen von **1** wird

auch durch die Reaktion mit Carbonylverbindungen bestätigt. Es entsteht die cyclische trimere Verbindung **59** (Abbildung 82).

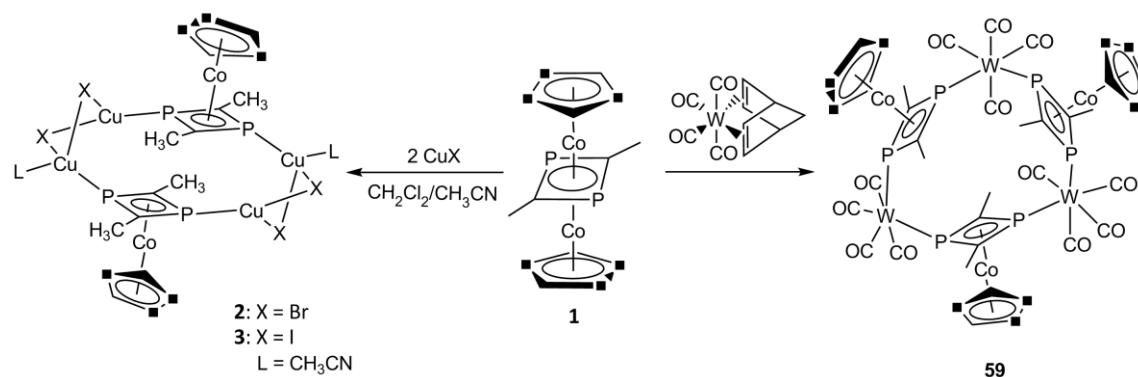


Abbildung 82: Übersicht über die Reaktionen von **1** mit CuX und [W(CO)₄(nbd)].

Interessant ist, dass es bei der Reaktion von **1** mit CuX zur Abspaltung eines [Cp^{II}Co]-Fragmentes kommt. Dabei wird der Diphosphhetkomplex [Cp^{II}Co(η^4 -P₂C₂Me₂)] gebildet, der dann an Cu koordiniert (Abbildung 82). Obwohl **1** und **4** unterschiedliche Verbindungsklassen sind, ist ihr Verhalten gegenüber CuX ähnlich. In beiden Fällen, sowohl in **1** und **4**, fungiert ein Cp^{II}Co-Diphosphhet als Ligand. Aufgrund der Sterik sind jedoch feine Unterschiede zu beobachten. Wird **4** mit CuX in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 umgesetzt, so werden die Oligomeren **5-7** gebildet (Abbildung 83). Dagegen entstehen bei der Reaktion von **1** mit CuX die dimeren Verbindungen **2** und **3**. Der Unterschiedliche Aufbau der Koordinationsverbindungen ist wiederum auf die Sterik zurückzuführen. Wird dagegen bei der Reaktion von **4** mit CuX das Salz im Überschuss eingesetzt, so erhält man 2D polymere Verbindungen **8-10**. Die eindimensionalen Polymere **11** und **12** bestehen aus [Cp^{II}Co(η^4 -P₂C₂tBu₂)]-Einheiten, die über Cu₄I₄-Würfel zu Strängen verknüpft sind. Dabei sind in **11** die Koordinationsstellen am Cu im Cu₄I₄-Würfel durch Diphospheteinheiten besetzt, wogegen in **12** diese Koordinationsstellen durch jeweils ein CH₃CN Molekül belegt sind (Abbildung 83).

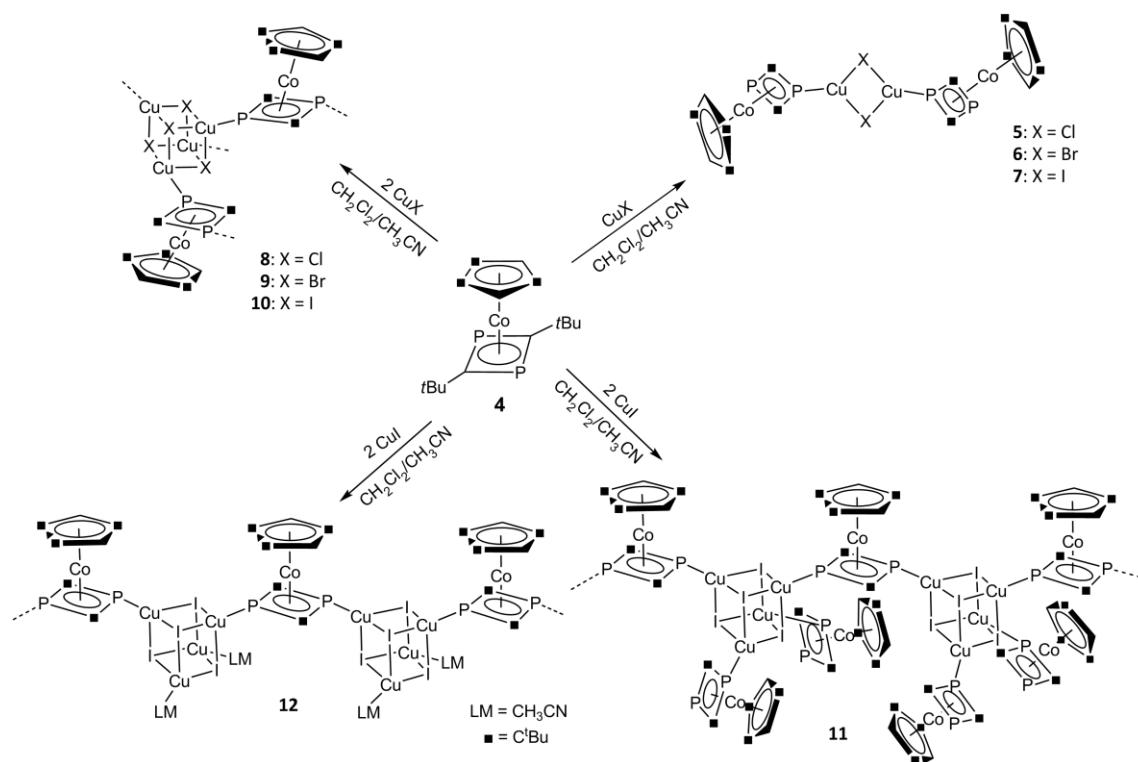


Abbildung 83: Übersicht über die Reaktionen von **4** mit CuX .

Die Vielfalt der Koordinationsverbindungen von 1,3-Diphosphetkomplexen wird erweitert durch die Einführung von größeren Substituenten am Cp-Ring. So führt die Reaktion von $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ mit $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}]_n$ zum Diphosphetkomplex **13**, deren Umsetzung mit CuX 1D polymere Stränge von **14**, **15** bzw. **16** liefert (Abbildung 84).

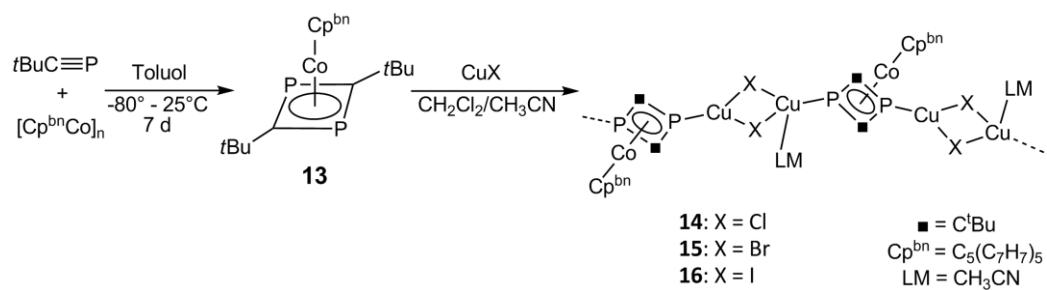


Abbildung 84: Übersicht über die Reaktion von $[\text{Cp}^{\text{bn}}\text{Co}(\eta^4\text{-P}_2\text{C}_2\text{tBu}_2)]$ mit CuX .

6.3 Das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ (17) gegenüber Übergangsmetallkomplexen

In der vorliegenden Arbeit wurde mit der Darstellung von **17** ein neuer Zugang zu verschiedenen As_n -Ligandkomplexen eröffnet, wobei zum Teil völlig neue Verbindungen hergestellt werden konnten. Während gelbes Arsen äußerst schwer zu handhaben ist, gelingt es durch die Verwendung von **17** als As_4 -Quelle diese Nachteile zu umgehen.

Die Reaktion von **17** mit $[\text{Cp}''\text{CoCl}]_2$ führt zur Bildung von $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-As}_2)_2]$ (**27**) und zum arsenreichen Cobaltkomplex $[(\text{Cp}''\text{Co})_4(\mu_4,\eta^{4:4:2:2:1:1}\text{-As}_{10})]$ (**28**), dessen As_{10} -Einheit aus zwei As_5 -Ringen besteht, die durch eine As–As-Bindung miteinander verknüpft sind. Bemerkenswert ist dabei die Formierung unterschiedlich großer As_n -Liganden. Man kann am Beispiel von **25** oder **26** sowohl Fragmentierung der As_4 -Einheit beobachten als auch Aggregation, wie beispielsweise in **28**.

Interessant ist auch die Bildung der unterschiedlichen Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von **17** mit *in situ* generiertem $[\text{Cp}''\text{NiBr}]_2$ bzw. mit isoliertem $[\text{Cp}''\text{NiBr}]_2$. Während die Isolation des gebildeten $[\text{Cp}''\text{NiBr}]_2$ und die anschließende Umsetzung mit **17** zum alleinigen Reaktionsprodukt $[(\text{Cp}''\text{Ni})_3(\mu_3\text{-As})(\mu_3,\eta^6\text{-As}_4)]$ (**26**) führt, entstehen bei der Reaktion von **17** mit *in situ* gebildetem $[\text{Cp}''\text{NiBr}]_2$ die beiden Produkte $[(\text{Cp}''\text{Ni})_2(\mu,\eta^{3:3}\text{-As}_4)]$ (**24**) und $[\{(\text{Cp}''\text{Ni})_3\text{Ni}(\mu_3\text{-As})_4\}_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (**25**) (Abbildung 85). Beeindruckend ist dabei die Bildung von **25**, da hierbei zwei verzerzte NiAs-Cubane über eine quadratisch-planare cyclische As_4^{2-} -Einheit miteinander verknüpft sind.

Bei der Reaktion von **17** mit $[\text{Cp}''\text{FeBr}]_2$ war es möglich, neben $[(\text{Cp}''\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (**19a**) den Komplex $[\{\text{Cp}''\text{Fe}\}_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-cyclo-As}_4)]$ (**19b**) zu isolieren. Verbindung **19a** besteht aus einem Tetraarsabutadien-Mitteldeck, der von zwei $[\text{Cp}''\text{Fe}]$ -Fragmenten stabilisiert wird. Dabei ist die Fe–Fe-Bindung kurz. In **19b** hingegen liegt ein *cyclo-As₄*-Mitteldeck und eine lange Fe–Fe-Bindung vor. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass der Fe–Fe-Abstand ausschlaggebend für die Geometrie des Mitteldecks ist. Weiter bestätigen die theoretischen Rechnungen, dass **19b** eine metastabile Verbindung, die um nur 10.69 kJ/mol weniger stabil als **19a** ist.

Durch Verwendung von LiCp^* mit $[\text{FeBr}_2\cdot\text{dme}]$ generiert man *in situ* $[\text{Cp}^*\text{FeBr}]_2$, welches dann mit **17** zur Reaktion gebracht wird. Dabei erhält man die zu **19a** isostrukturelle Verbindung $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-As}_4)]$ (**22**), neben dem Cluster $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_3\text{As}_6\{\eta^3\text{-As}_3\}\text{Fe}]$ (**23**).

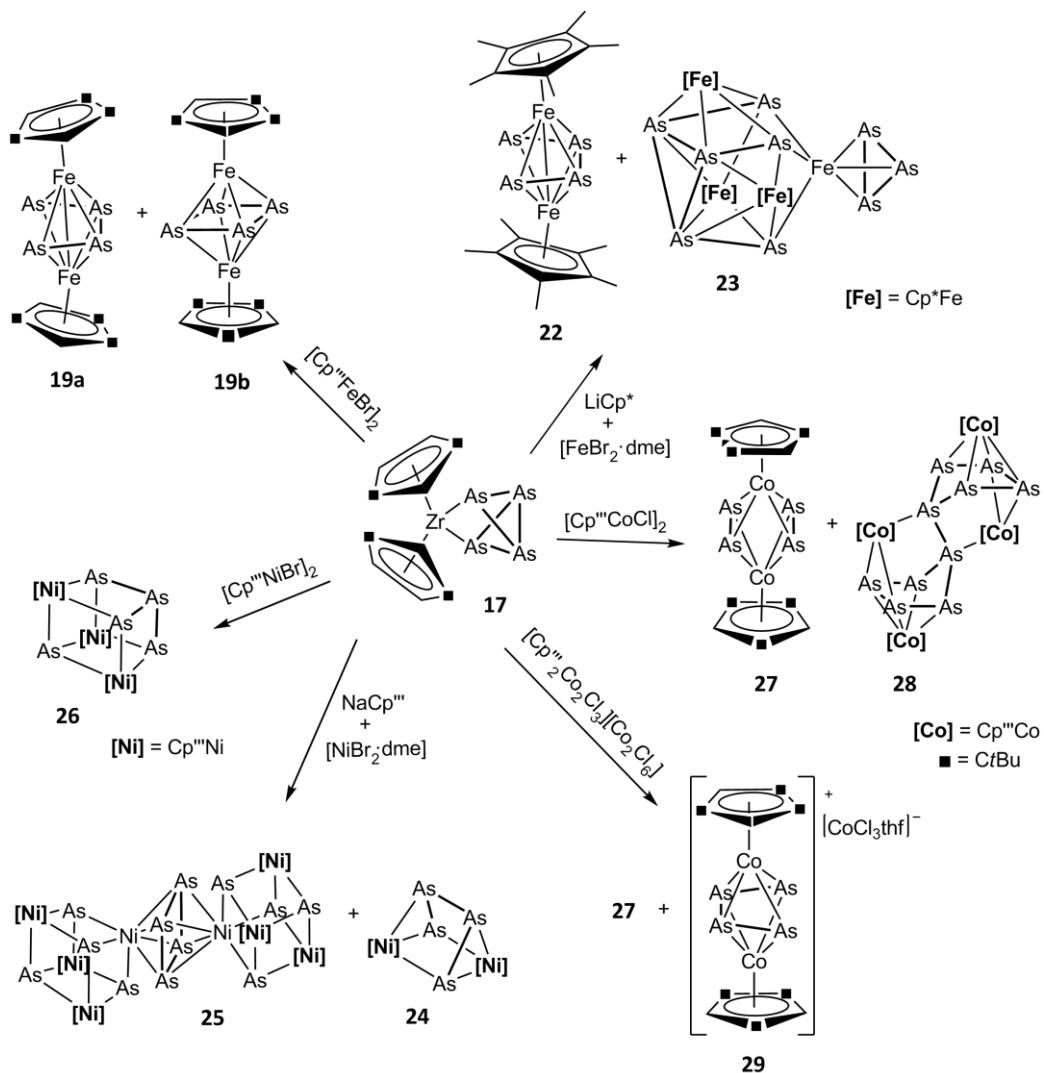


Abbildung 85: Übersicht über die Reaktionen von 17.

Die Stärke dieser Methode zeigt sich bei der Reaktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ mit KCp^* und $[\text{FeBr}_2\cdot\text{dme}]$. Bei dieser Reaktion bildet sich $[(\text{Cp}^*\text{Fe})_2(\mu,\eta^{4:4}\text{-P}_4)]$ (20) und $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_4(\text{FeBr})_2(\text{P}_8)]$ (21) (Abbildung 86). Der Komplex 20 mit Cp^* -Liganden konnte bisher aufgrund seiner Instabilität nicht synthetisiert werden. Bemerkenswerterweise erhält man als zweites Reaktionsprodukt den Cluster $[\{\text{Cp}^*\text{Fe}\}_4(\text{FeBr})_2(\text{P}_8)]$ (21). Der Aufbau des Clusters besteht aus acht P-Atomen, die eine wattenförmige Konformation bilden und sechs Fe-Atomen, wobei an zwei gegenüberliegenden Fe-Atomen jeweils ein Bromidligand koordiniert. Zur Beschreibung kann das *Wade-Mingos-Konzept* herangezogen werden, woraus der *closo*-Typ resultiert. Mit drei ungepaarten Elektronen, die auf den Fe-Atomen lokalisiert sind, liegt der Cluster im Septett-Grundzustand vor, wie DFT-Rechnungen zeigen.

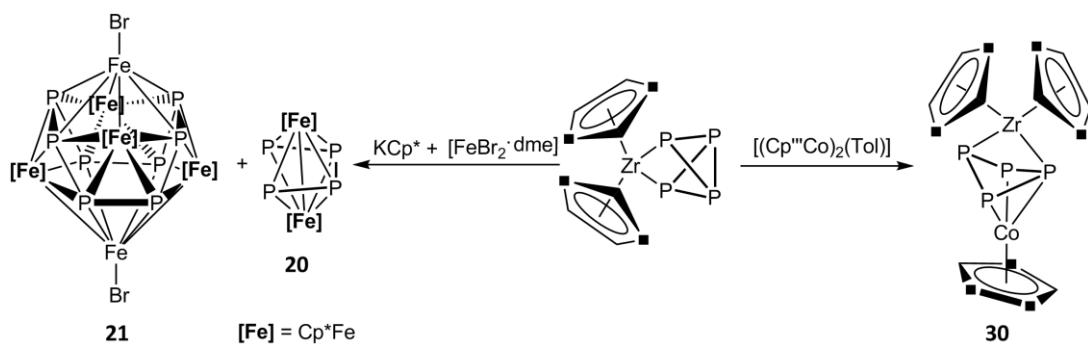


Abbildung 86: Reaktion von $[\text{Cp''}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ mit LiCp^* und $[\text{FeBr}_2\cdot\text{dme}]$ und $[(\text{Cp''Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$.

Weiterhin konnte durch die Reaktion von $[\text{Cp''}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-E}_4)]$ mit dem Tripeldeckercobaltkomplex $[(\text{Cp''Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$ die E_4 -Einheit reduziert werden, wobei ein $[\text{Cp''Co}]$ -Fragment in die Brückenkopf-E-E-Bindung insertiert. Der dabei entstandene Komplex ist $[(\text{Cp''}_2\text{Zr})(\text{Cp''Co})(\mu_2, \eta^{3:1:1}\text{-E}_4)]$ (**30**: $\text{E} = \text{P}$, **31**: $\text{E} = \text{As}$), wobei in kleinen Mengen auch $[(\text{Cp''Co})_2(\mu, \eta^{2:2}\text{-As}_2)_2]$ (**27**) gebildet wird (Abbildung 86/Abbildung 87). Die Verbindung zeigt ein dynamisches Verhalten in Lösung, die anhand der ^{31}P -NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden kann. Dabei fluktuiert das Co-Fragment von einer auf die andere Seite der E_4 -Einheit, wobei eine Co-E-Bindung gelöst und eine andere wieder geknüpft wird.

Interessanterweise erhält man aus der Reaktion von **17** mit dem Cobalt-Salz $[(\text{Cp''Co})_2(\mu\text{-Cl}_3)][\text{Co}_2\text{Cl}_6]$ die ionische Verbindung $[(\text{Cp''Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-As}_4)][\text{CoCl}_3]$ (**29**), mit einer Tetraarsabutadienkette als Mitteldeck. Diesen Strukturtyp gibt es bisher nicht bei As_4 -Einheiten.

Interessant ist auch die Reaktion von **17** mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ bei der die Käfig-Verbindung $[\text{Cp''}_2\text{Zr}\{\eta^2\text{-As}_4\text{P}_2(\text{C}t\text{Bu})_2\}]$ (**32**) gebildet wird (Abbildung 87). Der Komplex weist eine Cunean-ähnliche Struktur auf, bestehend aus vier As-, zwei P- und zwei C-Atomen, wobei das $[\text{Cp''}_2\text{Zr}]$ -Fragment in eine As-As-Bindung insertiert ist.

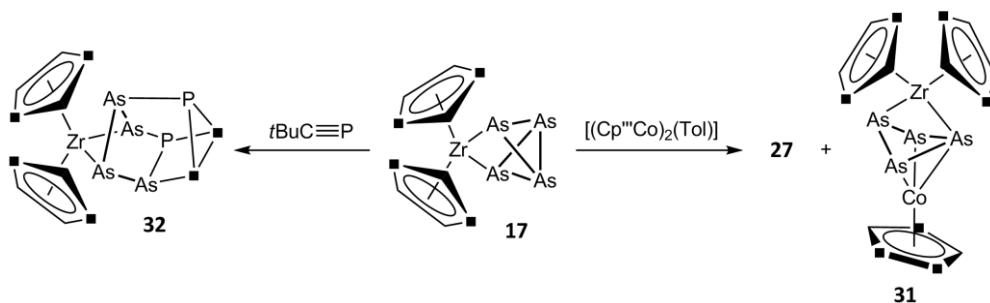


Abbildung 87: Reaktion von **17** mit $t\text{BuC}\equiv\text{P}$ und $[(\text{Cp''Co})_2(\mu, \eta^{4:4}\text{-C}_7\text{H}_8)]$.

Die Untersuchungen der Reaktionen von $[\text{Cp''}_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-E}_4)]$ ($\text{E} = \text{P}$, As) mit verschiedenen Übergangsmetallkomplexen und der Vergleich der resultierenden Reaktionsprodukte zwischen

As und P haben gezeigt, dass sich zum Teil analoge, jedoch auch völlig unterschiedliche Verbindungen darstellen lassen. Weiter hat sich **17** als hervorragende neue As-Quelle herausgestellt, die es ermöglicht, neue Verbindungen mit As_n -Liganden unter milden Reaktionsbedingungen darzustellen.

6.4 Das Koordinationsverhalten von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ gegenüber Lewis-aciden Verbindungen

Die Umsetzung von **17** mit zwei Äquivalenten $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ führt zu $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_3)_3\}]$ (**45**), wobei die Koordination durch die an Zirkonium gebundenen Arsenatomen stattfindet. Auch bei der Umsetzung mit einer 1:1 Stöchiometrie wird **45** als alleiniges Reaktionsprodukt erhalten (Abbildung 88).

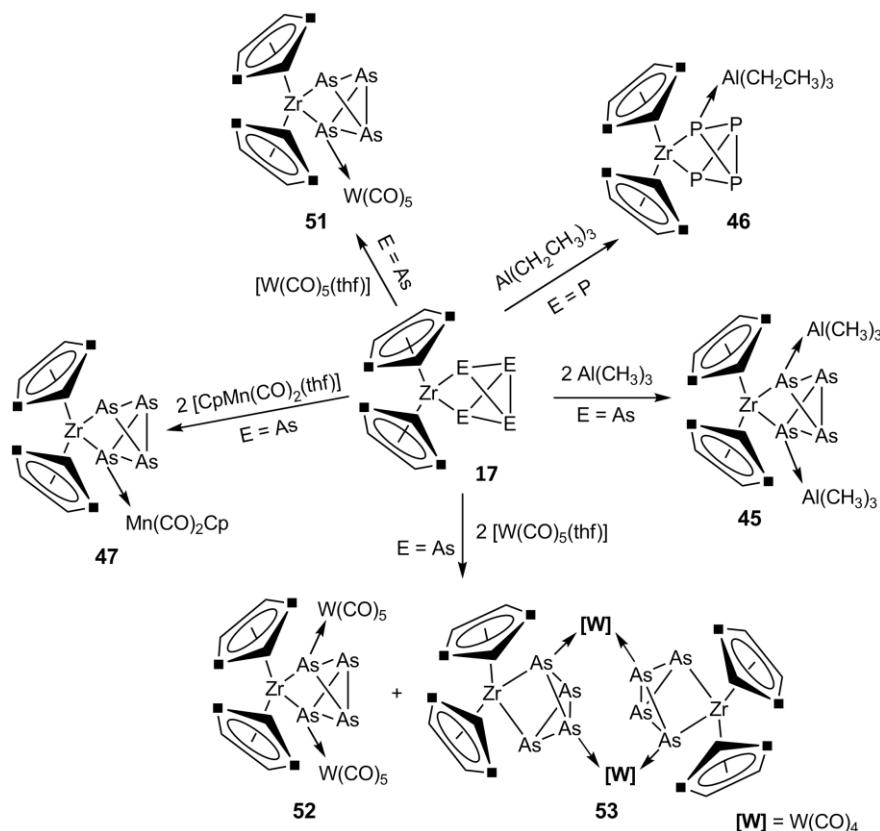


Abbildung 88: Übersicht über das Koordinationsverhalten von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-E}_4)]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) gegenüber einigen Lewis-aciden Verbindungen.

Wird die Reaktion von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ mit einem Äquivalent $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ durchgeführt, so erhält man $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_2,\eta^{2:1}\text{-P}_4)\{\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\}]$ (**46**), in dem **17** nur eine Einheit $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ koordiniert. Das gleiche Verhalten wird bei der Umsetzung von **17** mit zwei Äquivalenten

$[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$ beobachtet. Es entsteht $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ (**47**), wobei ein zirkoniumgebundenes Arsenatom an nur ein Molekül $[\text{CpMn}(\text{CO})_2]$ koordiniert. Dieses Verhalten ist besonders interessant, da im Falle von $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-P}_4)]$ zwei- und dreikernige Komplexe $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-P}_4)\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ und $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{Mn}(\text{CO})_2\text{Cp}\}_2]$ isoliert wurden.^[52] Der zu **47** analoge P-Komplex wurde zwar in Lösung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie identifiziert, konnte jedoch nicht isoliert werden. Bei der Reaktion von **17** mit $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{thf})]$ wurden keine Hinweise auf die Bildung zwei- oder dreikerniger Komplexe beobachtet. Die Bildung von **47** ist beispielhaft für den Einfluss von elektronischen Effekten.

Bemerkenswert ist das Verhalten von **17** gegenüber $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$. Hierbei erhält man $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu,\eta^{2:1}\text{-As}_4)\text{W}(\text{CO})_5]$ (**51**) bei einer Umsetzung von **17** mit einem Äquivalent $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$. Im Gegensatz dazu resultiert aus der Reaktion von **17** mit zwei Äquivalenten $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ eine zweifach koordinierte Spezies $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$ (**52**) und $\{[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3,\eta^{2:1:1}\text{-As}_4)]_2\{\text{W}(\text{CO})_4\}_2\}$ (**53**). Bei **53** handelt es sich um ein cyclisches Dimer, in dem zwei $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\eta^{1:1}\text{-As}_4)]$ -Liganden über zwei $[\text{W}(\text{CO})_4]$ -Einheiten verknüpft sind. Die Koordination von **17** erfolgt sowohl über die Zr-gebundenen As-Atome, als auch über die Brückenkopf-As-Atome. Das so gebildete Gerüst bestehend aus vier Arsenatomen und zwei Wolframatomen ist eher ungewöhnlich. Quantenchemische Rechnungen am P-Analogon zeigen, dass die Position der P-Atome, an welche die Koordination stattfindet, das Resultat eines Zusammenspiels der elektronischen und sterischen Faktoren ist. Die Reaktionen der Lewis-säuren veranschaulichen auch für das As-Derivat den Einfluss dieser Effekte.

6.5 Untersuchungen zur Reaktivität von $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiR}$ ($\text{R} = \text{Cl}$, $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$)

Ein Teil der Arbeit konzentrierte sich auf das Reaktionsverhalten der zwei Silylene $\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{SiR}$ (**33**: $\text{R} = \text{Cl}$, **39**: $\text{R} = \text{N}(\text{SiMe}_3)_2$). Dabei wurde beobachtet, dass die Reaktion von **33** mit sowohl $t\text{BuC}\equiv\text{P}$, als auch mit $\text{MesC}\equiv\text{P}$ zur Bildung eines Phospha-1,3-disilacyclobutadien-Derivats $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_2\text{PCR}]$ (**34**: $\text{R} = t\text{Bu}$, **36**: $\text{R} = \text{Mes}$) führt, wobei der Butadienring drei Heteroatome enthält. Im Gegensatz dazu führt die Umsetzung von **33** mit $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ zur Bildung von $[(\text{PhC}(\text{NtBu})_2\text{Si})_3\text{PCMe}]$ (**37**). Verbindung **37** besteht aus einem stabilen fünfgliedrigen Heterozyklus aus C, Si und P. Sie repräsentiert das Analogon zu C_5H_5^+ , welches bislang jedoch nicht nachgewiesen werden konnte. Auch stellt diese Reaktion ein weiteres Beispiel für das unterschiedliche Reaktionsverhalten von $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{P}$ zu anderen Phosphaalkinen dar.

Mit **39** kann As_4 aktiviert werden und führt zur Bildung von $\{[(\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Si})(\text{N}(\text{TMS})_2)]_3\text{As}_{10}\}$ (**40**). Verbindung **40** besteht aus einem As_7 -Nortricyclangerüst, wo an den ungesättigten As-Atomen zusätzlich jeweils ein weiteres As-Atom bindet. Diese As-Atome sind jeweils durch Silylen-Einheiten abgesättigt (Abbildung 89). Führt man die Reaktion von **17** mit chloriertem Silylen **33** durch, so wird das Triarsatrisila-Benzol-Derivat **38** erhalten. Die Bildung von **38** ist einzigartig. Meines Wissens nach wurden keine analogen Verbindungen der Element-Kombination 14/15 synthetisiert. Im Festkörper ist der As_3Si_3 -Sechsring nicht planar. Ein As-Atom weicht leicht von der Planarität ab. Theoretischen Studien der phosphoranalogen Verbindung $[\text{PhC}(\text{N}t\text{Bu})_2\text{Si}]_3\text{P}_3$ zufolge bezüglich der Aromatizität, gelangt man zu der Erkenntnis, dass die Verteilung der π -Orbitale mit drei besetzten und drei nicht besetzten π -Orbitalen ähnlich wie in Benzol ist.

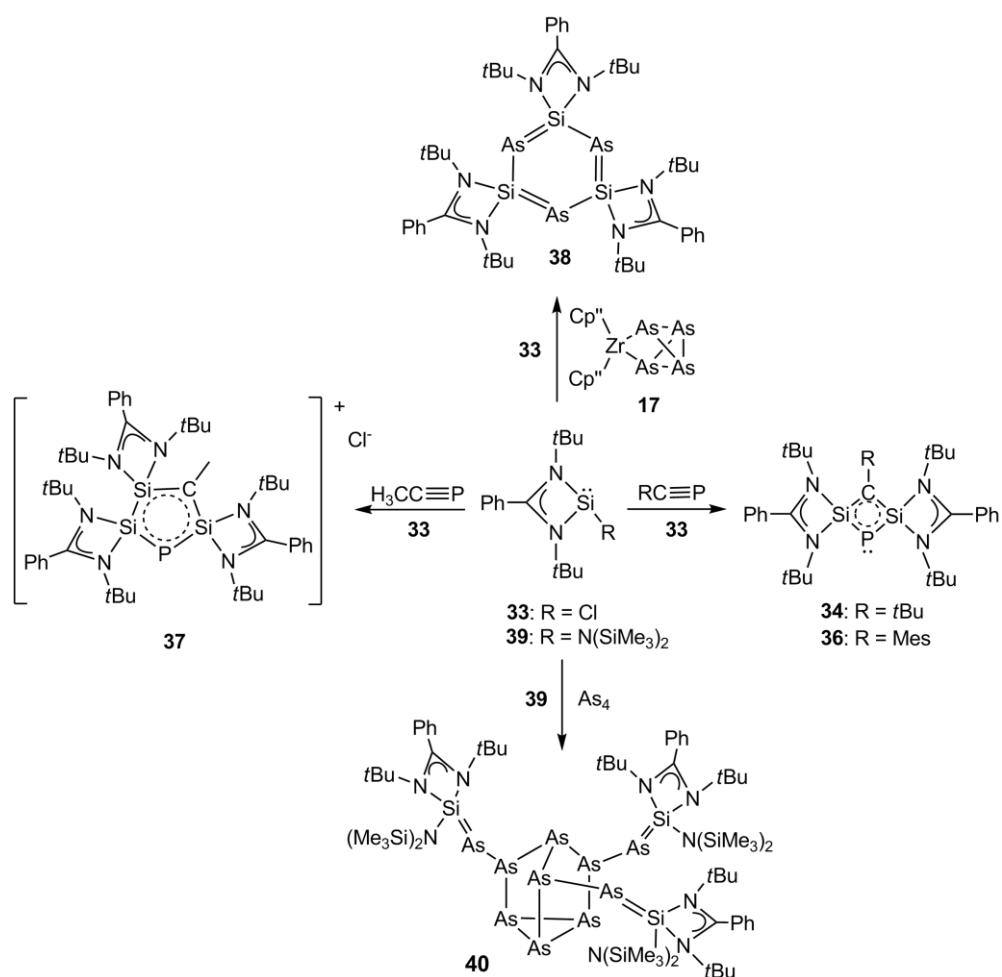


Abbildung 89: Übersicht über die Reaktionen von **33** und **39**.

Abschließend wurde das Reaktionsverhalten von $[\text{Cp}^*(\text{TMS})_2\text{NSi}=\text{SiN}(\text{TMS})_2\text{Cp}^*]$ gegenüber As_4 untersucht, um Unterschiede zur Reaktion mit P_4 herauszuarbeiten. Bei dieser Reaktion wird die unterschiedliche Reaktivität von As_4 und P_4 gegenüber Disilenen deutlich.

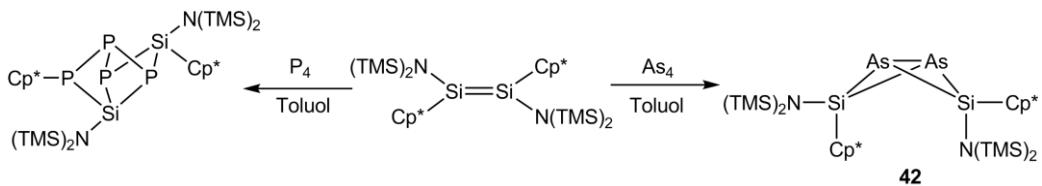


Abbildung 90: Reaktion von $[\text{Cp}^*(\text{TMS})_2\text{NSi}=\text{SiN}(\text{TMS})_2\text{Cp}^*]$ mit P_4 und As_4 .

Die Umsetzung von $[\text{Cp}^*(\text{TMS})_2\text{NSi}=\text{SiN}(\text{TMS})_2\text{Cp}^*]$ mit P_4 führt zur Bildung des cyclischen 1,3-Diphosphabicyclo[2.2.0]hex-2-ene, während bei der Umsetzung mit As_4 und sonst gleichen Reaktionsbedingungen die Verbindung $[\text{Cp}^*\{\text{SiMe}_3\}_2\text{N}]\text{SiAs}_2$ (**42**) gebildet wird (Abbildung 90).

6.6 Das Reaktionsverhalten von $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ gegenüber $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktivität von $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ gegenüber $[(\text{Cp}''\text{Co})_2(\mu,\eta^{4:4}-\text{C}_7\text{H}_8)]$ untersucht. Aus der Reaktionsmischung können drei Reaktionsprodukte isoliert werden. Verbindung $[(\text{Cp}''\text{Co})_3(\mu_3,\eta^{3:3:2}-\text{Sb}_3)]$ (**56**) wird vor der chromatographischen Aufarbeitung erhalten, wohingegen $t\text{Bu}_6\text{Sb}_8$ (**57**) und $[(\text{Cp}''\text{Co})_3(\mu_3,\eta^{4:2:2}-\text{Sb}_4)(\mu,\eta^{1:1}-\text{SbOH})]$ (**58**) nach der Aufarbeitung isoliert werden (Abbildung 91).

Verbindung **56** konnte kristallographisch charakterisiert werden. Sie stellt einen Tripel-deckerkomplex mit einem Sb_3 -Mitteldeck dar, wobei in eine $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Bindung ein $[\text{Cp}''\text{Co}]$ -Fragment insertiert ist. Die betreffende $\text{Sb}-\text{Sb}$ -Bindung ist stark aufgeweitet. Verbindung **56** besitzt ein ungepaartes Elektron und liegt entsprechend DFT-Rechnungen im Grundzustand im Dublett-Spinzustand vor. Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass das ungepaarte Elektron über die drei Co-Atome delokalisiert ist.

Der Mechanismus zur Bildung von **57** ist unklar. Wahrscheinlich entsteht sie aber aus $t\text{Bu}_4\text{Sb}_4$ durch photochemische Abspaltung von $t\text{Bu}$ -Gruppen. Nach der Dimerisierung der so entstehenden $t\text{Bu}_3\text{Sb}_4\cdot$ Radikale, gefolgt von Umlagerungen, wird dann die bicyclische Ringverbindung **57** gebildet.

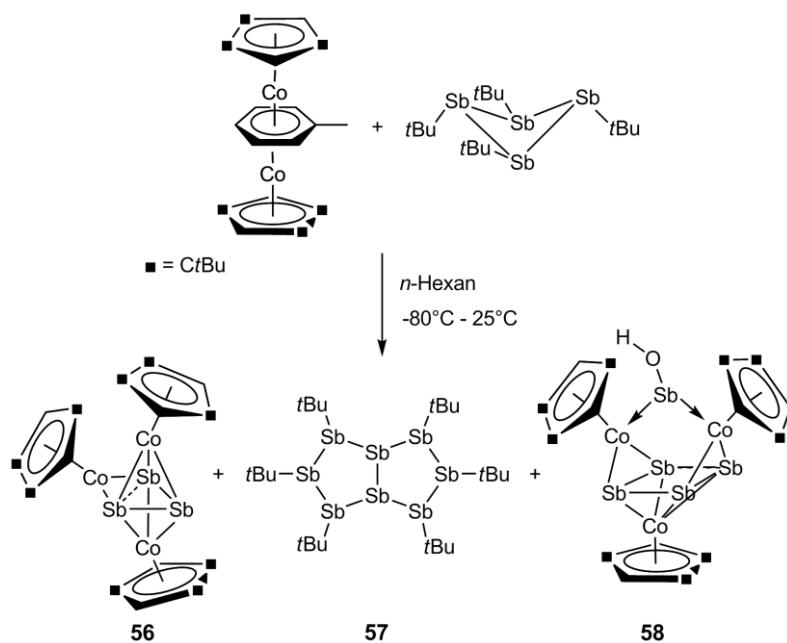


Abbildung 91: Reaktion von $[(Cp''''Co)_2(\mu,\eta^{4:4}-C_7H_8)]$ mit tBu_4Sb_4 .

Nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung kann das Hydroxostibiniden- $[(Cp''''Co)_3(\mu_3,\eta^{4:2:2}-Sb_4)(\mu,\eta^{1:1}-SbOH)]$ (**58**) isoliert werden. Die Verbindung besteht aus einer $[Cp''''CoSb_4]$ -Einheit, die zusätzlich über zwei Sb–Sb-Kanten an zwei $[Cp''''Co]$ -Fragmenten koordiniert. Diese beiden Fragmente werden durch eine ORSb-Einheit verbrückt. Die stibinidenartige Natur der Verbindung konnte durch quantenchemische Rechnungen bestätigt werden. Auch kann der Komplex als *Wade-Mingos*-Cluster mit einer *clos*-Struktur beschrieben werden.

7. Anhang

7.1 Ausgewählte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektren

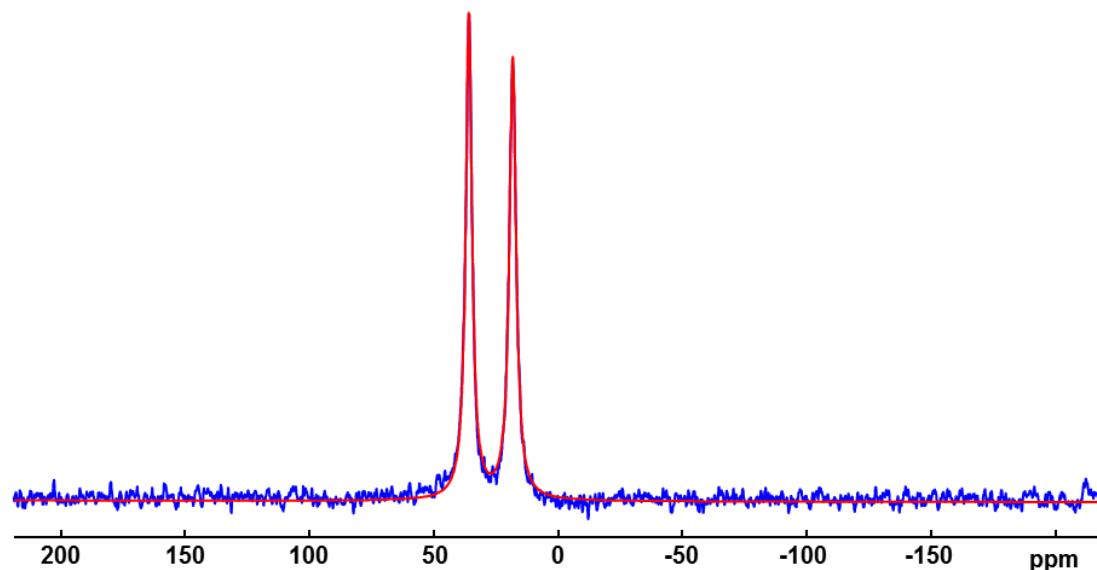


Abbildung 92: Experimentelles $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 4 im Festkörper.

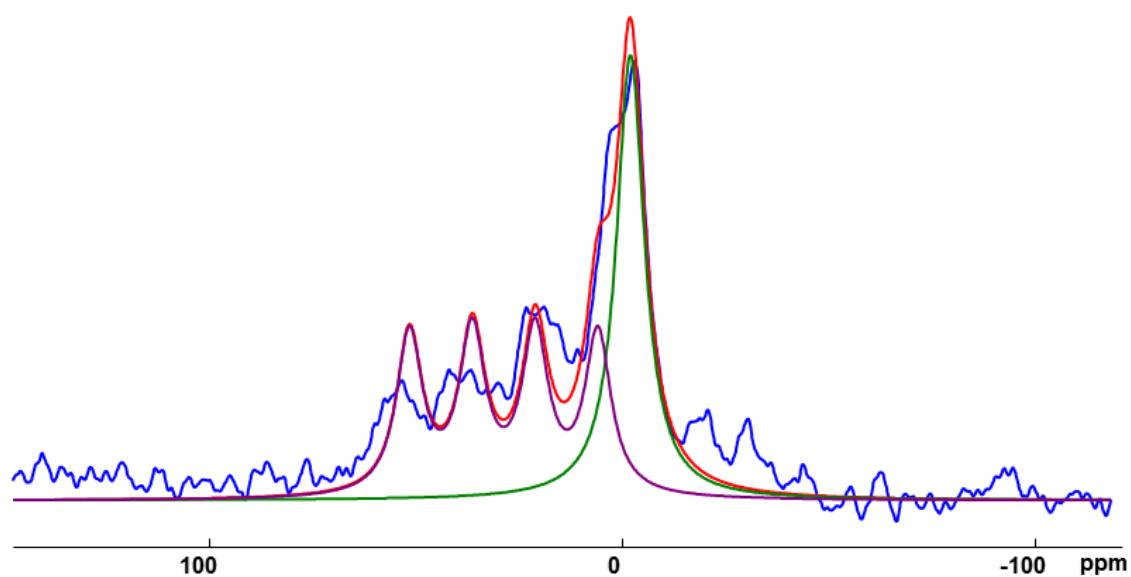


Abbildung 93: Experimentelles (blau) und modelliertes (rot) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von 5 im Festkörper.

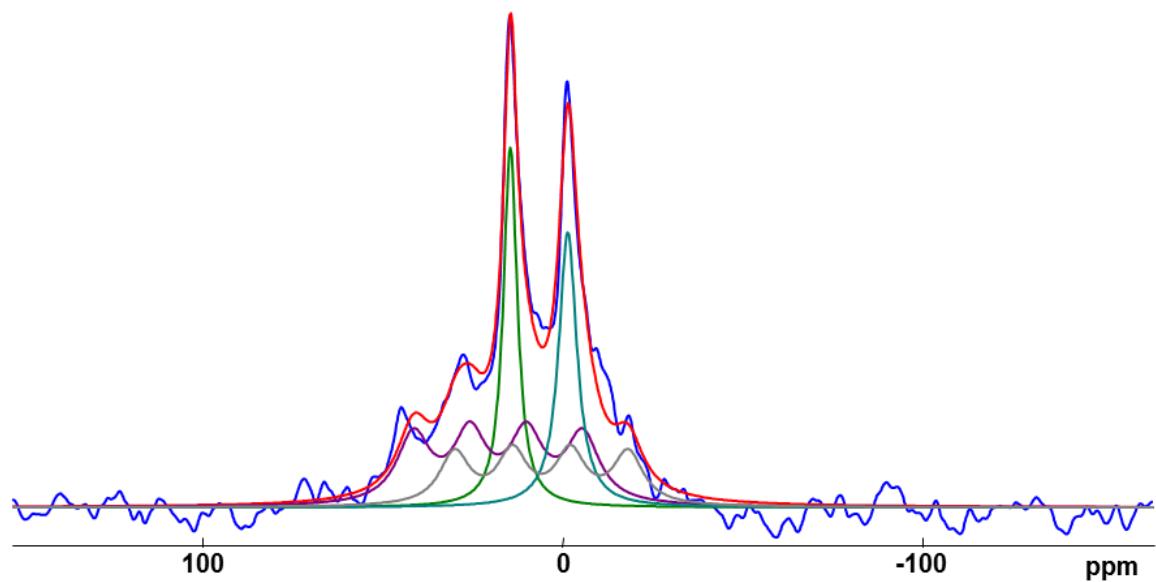


Abbildung 94: Experimentelles (blau) und modelliertes (rot) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **6** im Festkörper.

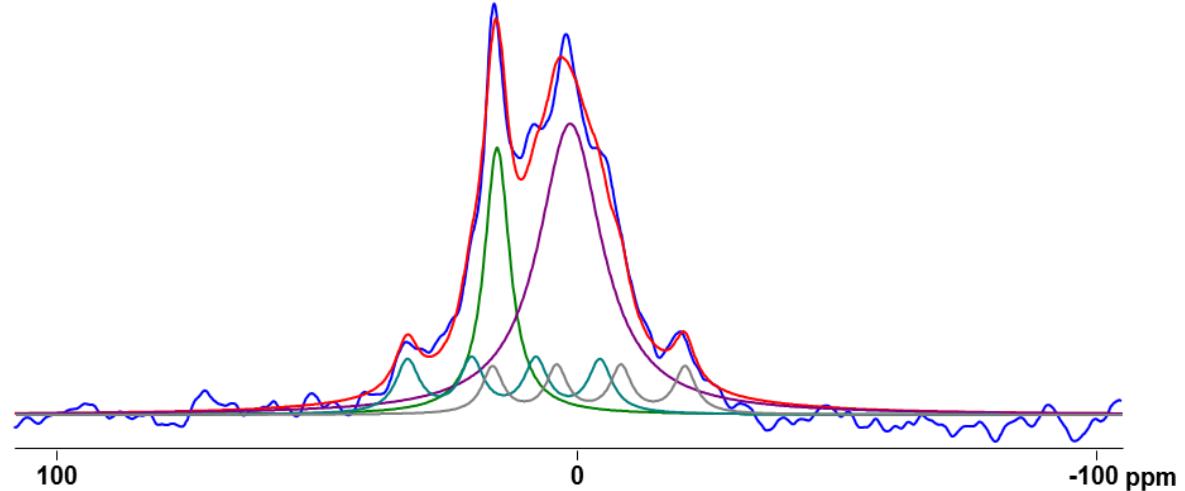


Abbildung 95: Experimentelles (blau) und modelliertes (rot) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **7** im Festkörper.

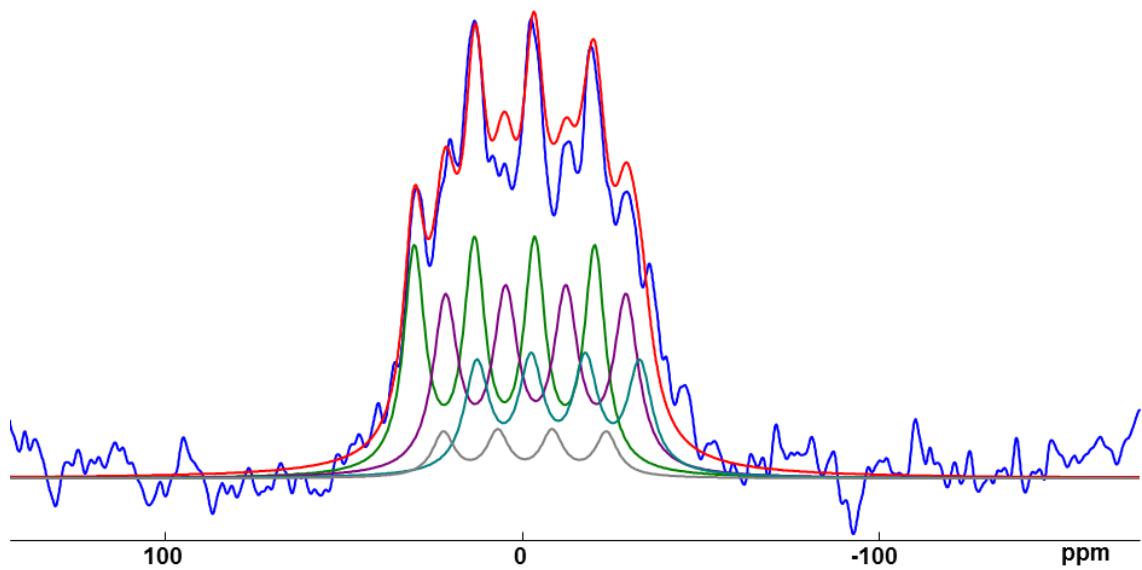


Abbildung 96: Experimentelles (blau) und modelliertes (rot) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **8** im Festkörper.

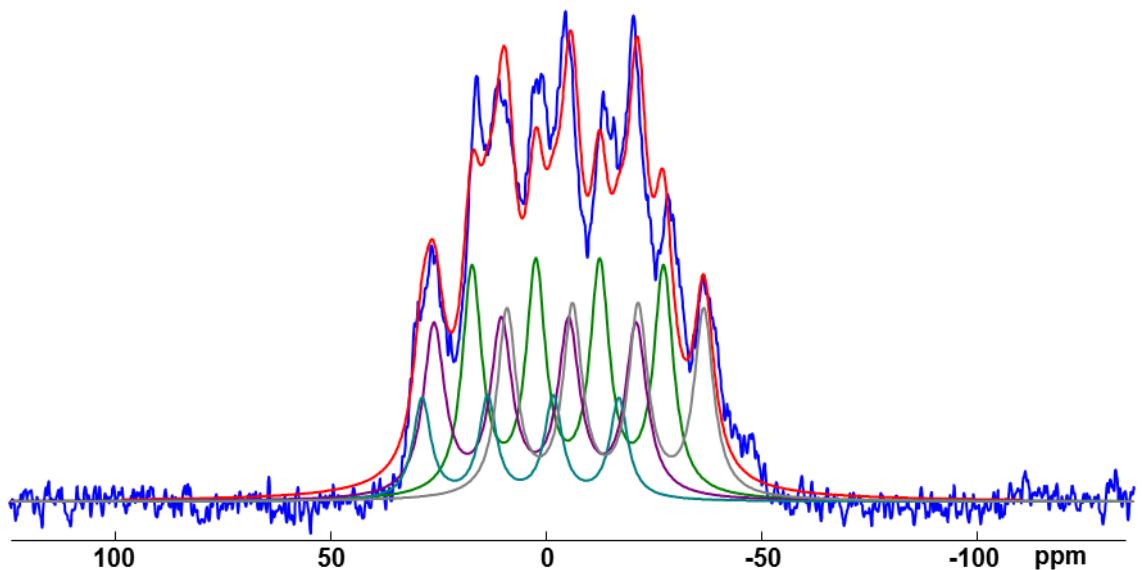


Abbildung 97: Experimentelles (blau) und modelliertes (rot) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **9** im Festkörper.

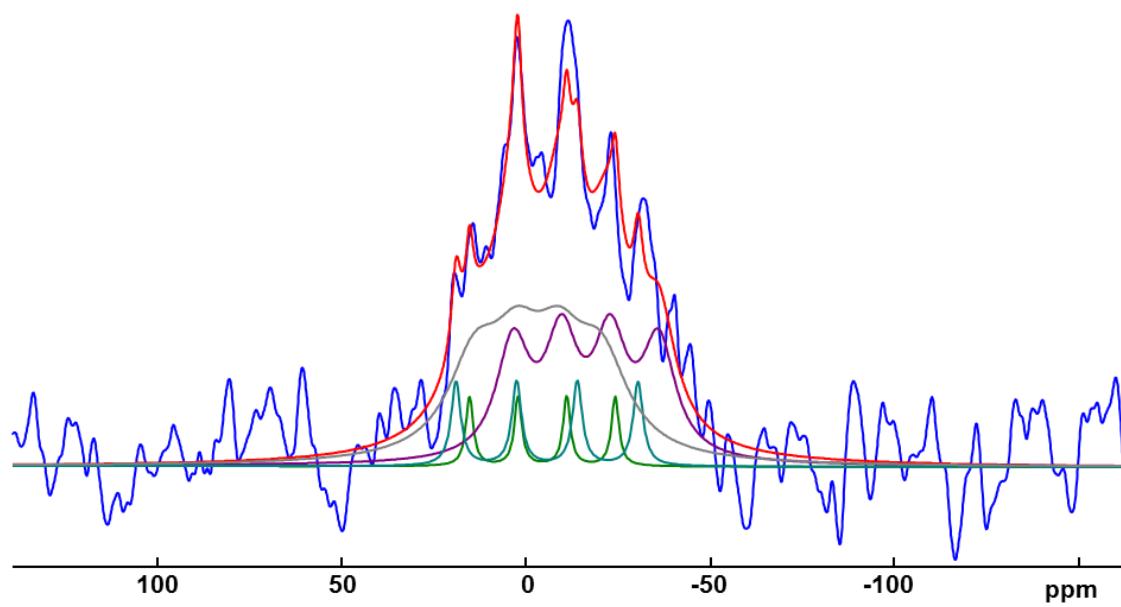


Abbildung 98: Experimentelles (blau) und modelliertes (rot) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **10** im Festkörper.

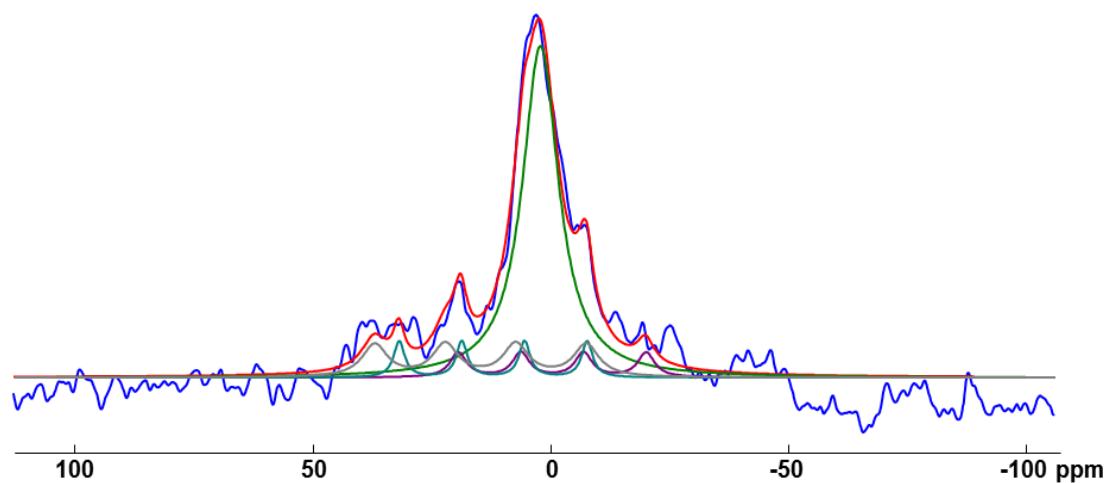


Abbildung 99: Experimentelles (blau) und modelliertes (rot) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **11** im Festkörper.

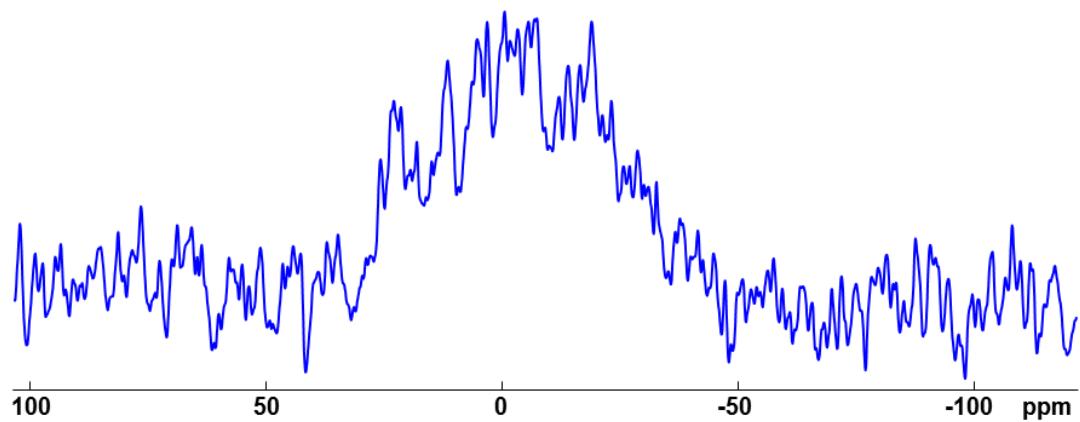


Abbildung 100: Experimentelles von **12** im Festkörper.

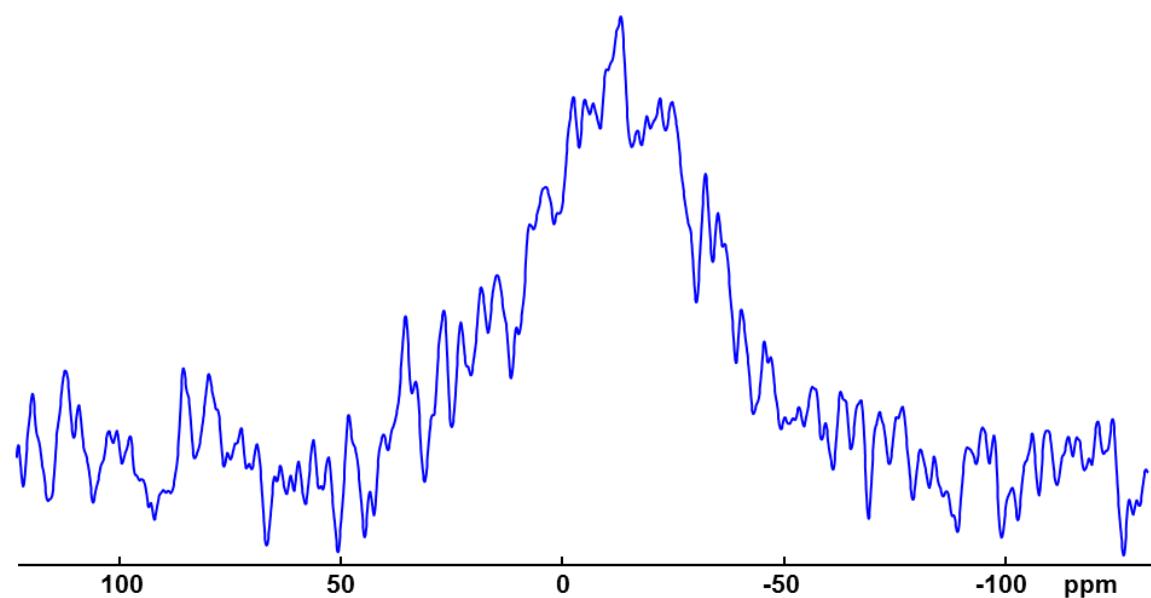


Abbildung 101: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **14** im Festkörper.

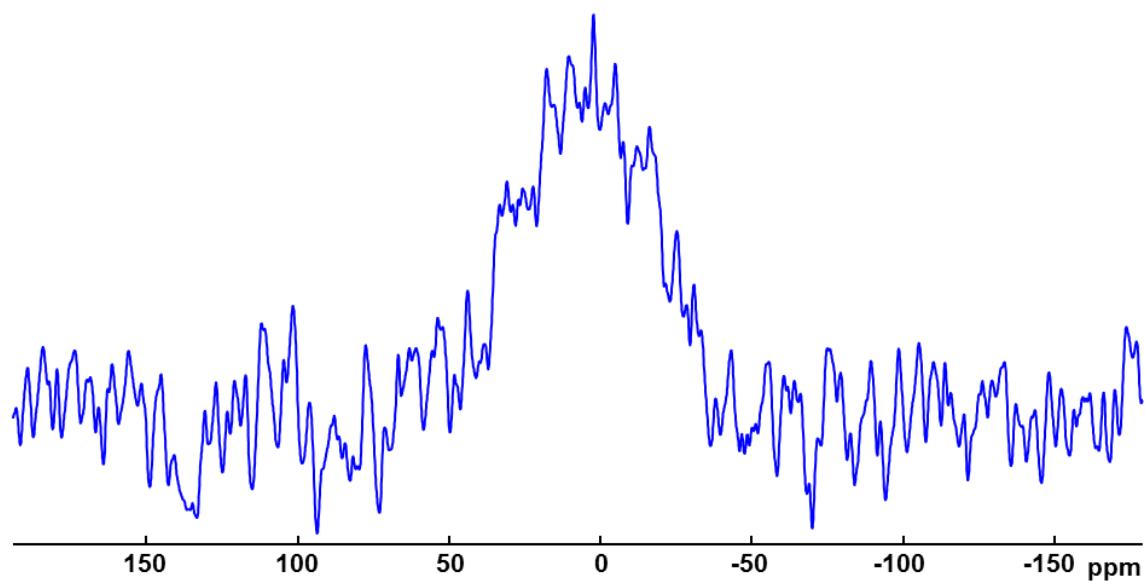


Abbildung 102: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **15** im Festkörper.

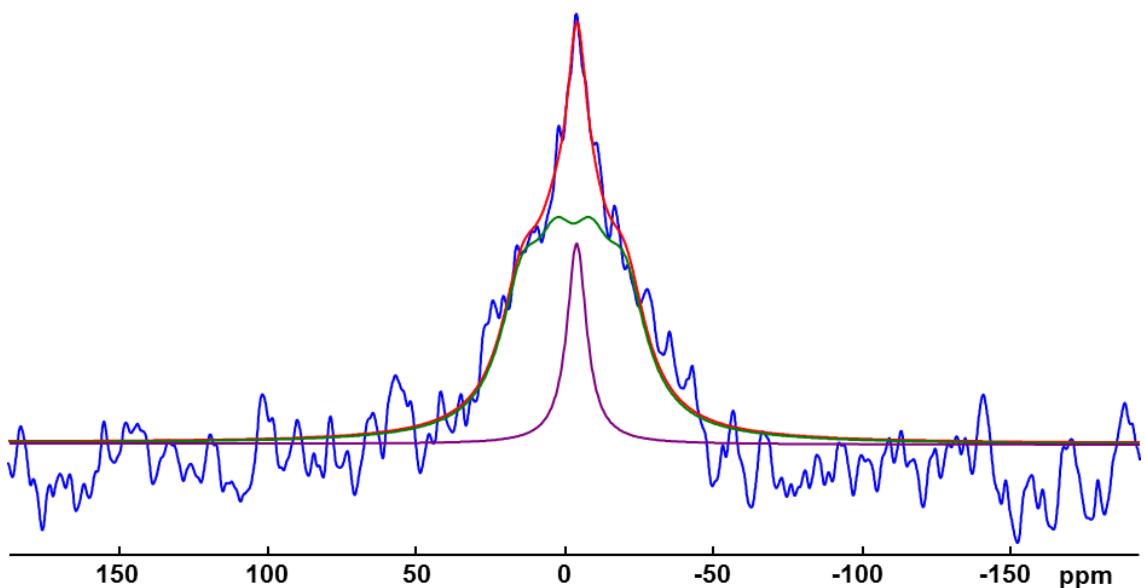


Abbildung 103: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -MAS-NMR-Spektrum von **16** im Festkörper.

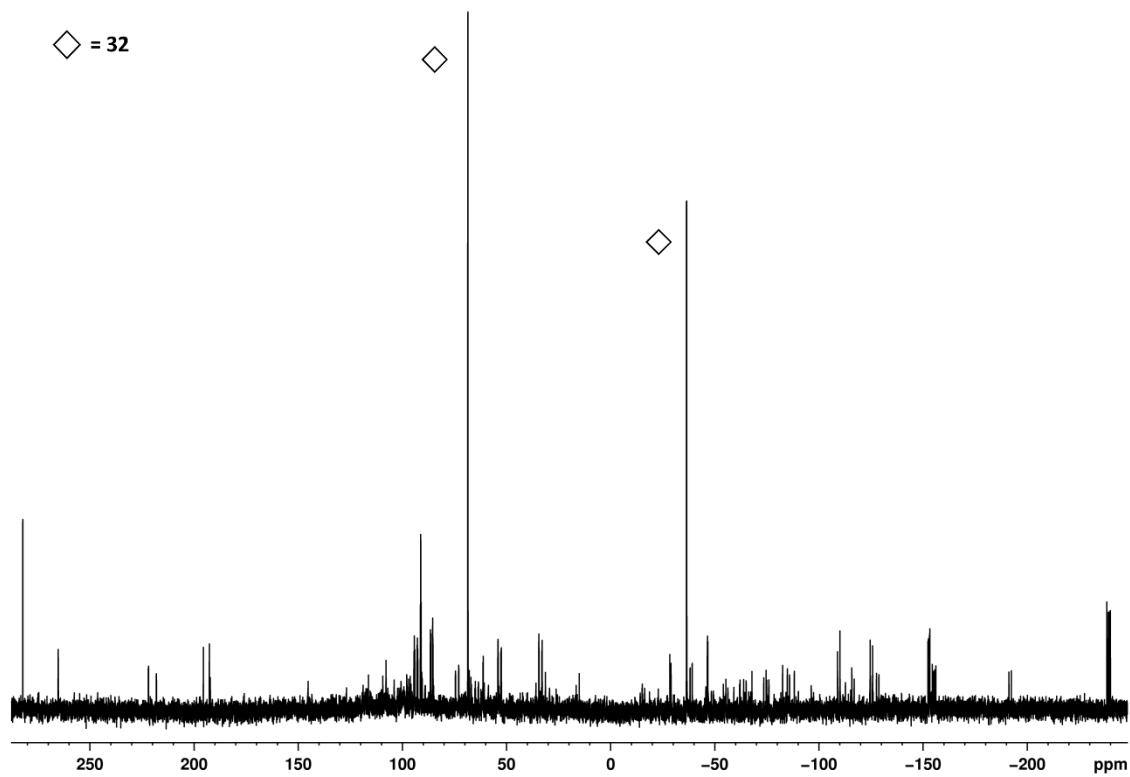


Abbildung 104: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektrum von 32.

7.2 Liste der verwendeten Abkürzungen

Die im Text verwendeten Abkürzungen besitzen folgende Bedeutung sofern sie nicht an den entsprechenden Stellen erläutert werden:

Å	Ångström, 1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
Ad	Adamantyl C ₁₀ H ₁₅
Ag[TEF]	Ag[Al(OC(CF ₃) ₃) ₄]
Cp	Cyclopentadienyl, -C ₅ H ₅
Cp*	Pentamethyl-cyclopentadienyl, -C ₅ Me ₅
Cp"	1,3-Di(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl, -C ₅ H ₃ (CMe ₃) ₂
Cp'''	1,2,4-Tri(<i>tert</i> -butyl)cyclopentadienyl, -C ₅ H ₂ (CMe ₃) ₃
Cp ^R	Beliebiger Cp-Rest, -C ₅ H _x R _y (x = 1 bis 5, y = 1-x)
dme	1,2-Dimethoxyethan, C ₄ H ₁₀ O ₂
ESI-MS	Elektrospray-Ionisations-Massenspektrum/-spektrometrie
Et ₂ O	Diethylether C ₄ H ₁₀ O
°C	Grad Celsius, 1 °C = 273. 15 K
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond coherence</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand bzw. als Einheit: Liter, 1 L = 10 ⁻³ m ³
M	Metall
MAS	Rotation im magischen Winkel (<i>magic angle spinning</i>)
Me	Methyl -CH ₃
ML _n	Komplexfragment
nbd	Norbornadien, C ₇ H ₈
NMR	Kernmagnetische Resonanz
̑	Wellenzahl
ω _{1/2}	Halbwertsbreite
Ph	Phenyl, -C ₆ H ₅
ppm	<i>parts per million</i> , 1 ppm = 10 ⁻⁶
R	organischer Rest
RT	Raumtemperatur

s (IR)	stark
s (NMR)	Singulett
sh (IR)	Schulter
t (NMR)	Triplet
THF	Tetrahydrofuran, C ₄ H ₈ O
tmeda	Tetramethylethylenediamin, C ₆ H ₁₆ N ₂
vs (IR)	sehr stark
TMS	Trimethylsilyl-, -Si(CH ₃) ₃
w (IR)	schwach

7.3 Liste der nummerierten Verbindungen

- 1 [(Cp'''Co)₂(μ-ⁿ_{4:4}-(CH₃CP)₂)]
- 2 [(Cp'''Co){μ₃,η^{4:1:1}-(CH₃CP)₂}(CH₃CN){Cu(μ-Br)}₂]₂
- 3 [(Cp'''Co){μ₃,η^{4:1:1}-(CH₃CP)₂}(CH₃CN){Cu(μ-I)}₂]₂
- 59 [(Cp'''Co){μ₃,η^{4:1:1}-(CH₃CP)₂}({μ-W(CO)₄})]₃
- 4 [Cp'''Co(η⁴-P₂C₂tBu₂)]
- 5 [(Cp'''Co){μ,η^{4:1}-(tBuCP)₂}Cu(μ-Cl)]₂
- 6 [(Cp'''Co){μ,η^{4:1}-(tBuCP)₂}Cu(μ-Br)]₂
- 7 [(Cp'''Co){μ,η^{4:1}-(tBuCP)₂}Cu(μ-I)]₂
- 8 [{(Cp'''Co)(μ₃,η^{4:1:1}-(PCtBu)₂)}₂{Cu(μ₃-Cl)}₄]_n
- 9 [{(Cp'''Co)(μ₃,η^{4:1:1}-(PCtBu)₂)}₂{Cu(μ₃-Br)}₄]_n
- 10 [{(Cp'''Co)(μ₃,η^{4:1:1}-(PCtBu)₂)}₂{Cu(μ₃-I)}₄]_n
- 11 [{(Cp'''Co)(μ₃,η^{4:1:1}-(PCtBu)₂)}{(Cp'''Co)(μ,η^{4:1}-(PCtBu)₂)}{Cu(μ₃-I)}₄]_n
- 12 [{(Cp'''Co)(μ₃,η^{4:1:1}-(PCtBu)₂)}{Cu(μ₃-I)}₄(MeCN)₂]_n
- 13 [Cp^{bn}Co(η⁴-P₂C₂tBu₂)]
- 14 [{(Cp^{bn}Co)(μ₃,η^{4:1:1}-(PCtBu)₂)}₂Cu(μ-Cl)(MeCN)]_n
- 15 [{(Cp^{bn}Co)(μ₃,η^{4:1:1}-(PCtBu)₂)}₂Cu(μ-Br)(MeCN)]_n
- 16 [{(Cp^{bn}Co)(μ₃,η^{4:1:1}-(PCtBu)₂)}₂Cu(μ-I)(MeCN)]_n
- 17 [Cp["]₂Zr(η^{1:1}-As₄)]
- 18 [Cp["]₃Zr₂(η^{2:3}-As₅)]
- 19a [(Cp'''Fe)₂(μ,η^{4:4}-As₄)]
- 19b [{(Cp'''Fe)₂(μ,η^{4:4}-cyclo-As₄)]}
- 20 [(Cp*Fe)₂(μ,η^{4:4}-P₄)]

- 21** $[\{Cp^*Fe\}_4(FeBr)_2(P_8)]$
- 22** $[(Cp^*Fe)_2(\mu,\eta^{4:4}-As_4)]$
- 23** $[(Cp^*Fe)_3As_6\{\eta^3-As_3\}Fe\}]$
- 24** $[(Cp'''Ni)_2(\mu,\eta^{3:3}-As_4)]$
- 25** $[\{(Cp'''Ni)_3Ni(\mu_3-As)_4\}_2(\mu,\eta^{4:4}-As_4)]$
- 26** $[(Cp'''Ni)_3(\mu_3-As)(\mu_3,\eta^6-As_4)]$
- 27** $[(Cp'''Co)_2(\mu,\eta^{2:2}-As_2)_2]$
- 28** $[(Cp'''Co)_4(\mu_4,\eta^{4:4:2:2:1:1}-As_{10})]$
- 29** $[(Cp'''Co)_2(\mu,\eta^{4:4}-As_4)][CoCl_3]$
- 30** $[(Cp''_2Zr)(Cp'''Co)(\mu_2,\eta^{3:1:1}-P_4)]$
- 31** $[(Cp''_2Zr)(Cp'''Co)(\mu_2,\eta^{3:1:1}-As_4)]$
- 32** $[Cp''_2Zr\{\eta^2-As_4P_2(CtBu)_2\}]$
- 33** $PhC(NtBu)_2SiCl$
- 34** $[(PhC(NtBu)_2Si)_2PCtBu]$
- 35** $[(PhC(NtBu)_2Si)_2PCAd]$
- 36** $[(PhC(NtBu)_2Si)_2PCMes]$
- 37** $[(PhC(NtBu)_2Si)_3PCMe]Cl$
- 38** $(PhC(NtBu)_2Si)_3As_3$
- 39** $PhC(NtBu)_2SiN(TMS)_2$
- 40** $\{[(PhC(NtBu)_2Si)(N(TMS)_2)]_3As_{10}\}$
- 41** $\{[PhC(NtBu)_2SiN(SiMe_3)_2](P_4)\}$
- 42** $[Cp^*\{(TMS)_2N\}SiAs]_2$
- 43** $[Mes_2SiAs-AsSiMes_2]$
- 44** $[Mes_4Si_2As-As_3Si_2Mes_4]$
- 45** $[Cp''_2Zr(\mu_3,\eta^{2:1:1}-As_4)\{Al(CH_3)_3\}]$
- 46** $[Cp''_2Zr(\mu_2,\eta^{2:1}-P_4)\{Al(CH_2CH_3)_3\}]$
- 47** $[Cp''_2Zr(\mu,\eta^{2:1}-As_4)Mn(CO)_2Cp]$
- 48** $[Cp''_2Zr(\mu,\eta^{2:1}-P_4)Mn(CO)_2Cp]$
- 49** $[Cp''_2Zr(\mu,\eta^{2:1}-P_4)Mn(CO)_2Cp]$
- 50** $[Cp''_2Zr(\mu_3,\eta^{2:1:1}-P_4)\{Mn(CO)_2Cp\}_2]$
- 51** $[Cp''_2Zr(\mu,\eta^{2:1}-As_4)W(CO)_5]$
- 52** $[Cp''_2Zr(\mu_3,\eta^{2:1:1}-As_4)\{W(CO)_5\}_2]$
- 53** $\{[Cp''_2Zr(\mu_3,\eta^{2:1:1}-As_4)\}_2\{W(CO)_4\}_2\}$
- 54** $[Cp''_2Zr(\mu,\eta^{2:1}-P_4)W(CO)_5]$

- 55** $[\text{Cp}''_2\text{Zr}(\mu_3, \eta^{2:1:1}\text{-P}_4)\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2]$
- 56** $[\{\text{Cp}'''\text{Co}\}_3(\mu_3, \eta^{3:3:2}\text{-Sb}_3)]$
- 57** $t\text{Bu}_6\text{Sb}_8$
- 58** $[\{\text{Cp}'''\text{Co}\}_3(\mu_3, \eta^{4:2:2}\text{-Sb}_4)(\mu, \eta^{1:1}\text{-SbOH})]$
- 59** $[(\text{Cp}'''\text{Co})\{\mu_3, \eta^{4:1:1}\text{-(CH}_3\text{CP})_2\}(\mu\text{-W}(\text{CO})_4)]_3$

7.4 Danksagung

Danken möchte ich an dieser Stelle:

- Herrn Prof. Dr. Manfred Scheer für die Bereitstellung der sehr interessanten Themen und die jederzeit gute Unterstützung meiner Arbeit
- Dr. Gábor Balázs für die vielen hilfreichen Diskussionen, die Unterstützung und die DFT-Rechnungen
- Dr. Eugenia Peresypkina, Dr. Alexander Virovets und Michael Seidl für die Aufnahme der Röntgenstrukturanalysen
- Dr. Christian Gröger und Prof. Dr. Werner Kremer für die Aufnahme der MAS-NMR-Spektren
- Fritz Kastner, Annette Schramm und Georgine Stühler aus der NMR-Abteilung für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Wolfgang Söllner und Josef Kiermaier für die Aufnahme der Massenspektren
- Matthias Hautmann für die Hilfe im Labor während der Schwangerschaft
- Eric Mädl für die Aufnahme der Cyclovoltammogramme und die Hilfe bei allen EndNote-Problemen
- Prof. Dr. Alexey Timoshkin für die DFT-Rechnungen
- Meinen stets wechselnden Laborkollegen Markus Stubenhofer und Stefan Almstätter, Miriam Eberl, Eva-Maria Rummel und Walter Meier für das ausgezeichnete Laborklima
- Bianca und Susanne für ihre stetige Unterstützung während der „besonderen Umstände“
- Allen Administratoren am Lehrstuhl
- Den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern für das angenehme Arbeitsklima (in alphabetischer Reihenfolge): Stefan Almstätter, Bianca Attenberger, Dr. Gábor Balázs, Susanne Bauer, Dr. Andreas Biegerl, Jens Braese, Fabian Dielmann, Dr. Cornelia Dreher, Elisabeth Ederer, Martin Fleischmann, Dr. Christian Graßl, Matthias Hautmann, Claudia Heidl, Sebastian Heinl, Bastian Hiltl, Karin Kiltgert, Hannes Krauss, Giuliano Lassandro, Petra Lugauer, Eric Mädl, Christian Marquardt, Walter Meier, Daniela Meyer, Moritz Modl, Manfred Muschiol, Nazaia Muschiol, Dr. Michael Pronold, Sabine Reisinger, Eva-Maria Rummel, Dr. Andrea Schindler, Monika Schmidt, Thomas Schottenhammer, Dr. Patrick Schwarz, Dr. Christoph Schwarzmaier, Michael Seidl, Andreas Seitz, Fabian Spitzer, Andreas Stauber, Markus Stubenhofer, Dr. Christine Thoms, Barbara Treitinger, Dr. Ulf Vogel und Dr. Stefan Welsch

- Meiner ganzen Familie für ihre Liebe, ihren Glauben an mich und die Unterstützung während der gesamten Promotion
- Stephan für seine Unterstützung, Geduld, Ausdauer und Liebe vor allem während der turbulenten Endphase und natürlich für das größte Geschenk, Lena – Ich liebe Euch.

8. Literaturverzeichnis

- [1] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1769-1770.
- [2] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2140-2145.
- [3] a) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4493-4503; b) R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 884-887.
- [4] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1981**, *36*, 16-19.
- [5] W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1645-1652.
- [6] M. Regitz, T. Allspach, *unpublished results* **1986**.
- [7] A. Mack, E. Pierron, T. Allspach, U. Bergsträßer, M. Regitz, *Synthesis* **1998**, *1998*, 1305-1313.
- [8] G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1002-1003.
- [9] C. Grandin, E. About-Jaudet, N. Collignon, J.-M. Denis, P. Savignac, *Heteroat. Chem* **1992**, *3*, 337-343.
- [10] J.-C. Guillemin, T. Janati, J.-M. Denis, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7864-7868.
- [11] a) J. F. Nixon, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *145*, 201-258; b) J. Malberg, T. Wiegand, H. Eckert, M. Bodensteiner, R. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 2356-2369.
- [12] M. Regitz, O. J. Scherer, *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* **1990**, Stuttgart.
- [13] a) J. C. T. R. B.-S. Laurent, M. A. King, H. W. Kroto, J. F. Nixon, R. J. Suffolk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 755-759; b) B. Solouki, H. Bock, R. Appel, A. Westerhaus, G. Becker, G. Uhl, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3747-3755.
- [14] J. C. T. R. B.-S. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1141-1143.
- [15] T. Gröer, G. Baum, M. Scheer, *Organometallics* **1998**, *17*, 5916-5919.
- [16] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, J. A. Zora, G. J. Leigh, M. A. Bakar, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 474-475.
- [17] M. F. Meidine, M. Amelia N. D. A. Lemos, A. J. L. Pombeiro, J. F. Nixon, P. B. Hitchcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3319-3324.
- [18] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, J. A. Zora, G. J. Leigh, M. A. Bakar, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 497-498.
- [19] C. Jones, C. Schulten, A. Stasch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 1555-1558.
- [20] C. Jones, C. Schulten, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2006**, 3733-3735.
- [21] S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1080-1082.

- [22] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, M. Regitz, W. Rösch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 644-645.
- [23] P. B. Hitchcock, M. J. Maah, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 737-738.
- [24] P. Kramkowski, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1869-1876.
- [25] S. Creve, M. T. Nguyen, L. G. Vanquickenborne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1281-1289.
- [26] P. Binger, G. Glaser, S. Albus, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1261-1265.
- [27] A. D. Burrows, A. Dransfeld, M. Green, J. C. Jeffery, C. Jones, J. M. Lynam, M. T. Nguyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3221-3224.
- [28] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, 825.
- [29] H. Erdmann, M. V. Unruh, *Zeitschrift für anorganische Chemie* **1902**, *32*, 437-452.
- [30] A. Bettendorff, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1867**, *144*, 110-114.
- [31] a) A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5631-5633; b) A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5633-5635.
- [32] a) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2082-2084; b) A. P. Ginsberg, W. E. Lindsell, K. J. McCullough, C. R. Sprinkle, A. J. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403-416.
- [33] a) P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 510-510; b) P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 469-469.
- [34] a) O. J. Scherer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104-1122; b) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751-762.
- [35] O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 59-59.
- [36] C. Schwarzmaier, *Dissertation* **2012**.
- [37] O. J. Scherer, T. Hilt, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1998**, *17*, 4110-4112.
- [38] O. J. Scherer, G. Kemény, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1145-1148.
- [39] O. J. Scherer, C. Blath, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *387*, C21-C24.
- [40] H. Krauss, *Dissertation* **2011**, Regensburg.
- [41] C. v. Hänisch, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 367-369.
- [42] G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2175-2183.
- [43] O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 635-639.
- [44] O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 53-58.
- [45] F. Dielmann, M. Sierka, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6860-6864.
- [46] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2367-2372.

- [47] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 425, 141-149.
- [48] C. von Hänisch, D. Fenske, F. Weigend, R. Ahlrichs, R. Ahlrichs, F. Weigend, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1494-1498.
- [49] a) O. J. Scherer, T. Dave, J. Braun, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 350, C20-C24; b) O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 471-475.
- [50] O. J. Scherer, J. Braun, P. Walther, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2661-2665.
- [51] M. Scheer, U. Becker, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1307-1310.
- [52] M. Eberl, *Dissertation 2011*, Regensburg.
- [53] C. Fish, M. Green, J. C. Jeffery, R. J. Kilby, J. M. Lynam, J. E. McGrady, D. A. Pantazis, C. A. Russell, C. E. Willans, *Chem. Commun.* **2006**, 1375-1377.
- [54] B. Rink, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 71-73.
- [55] M. H. Chisholm, K. Folting, J. C. Huffman, J. J. Koh, *Polyhedron* **1985**, 4, 893-895.
- [56] B. Koch, O. J. Scherer, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1797-1802.
- [57] N. A. Piro, J. S. Figueroa, J. T. McKellar, C. C. Cummins, *Science* **2006**, 313, 1276-1279.
- [58] B. M. Cossairt, M.-C. Diawara, C. C. Cummins, *Science* **2009**, 323, 602.
- [59] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5530-5533.
- [60] a) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7052-7055; b) J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7182-7185.
- [61] J. M. Lynam, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 831-833.
- [62] a) V. Lavallo, Y. Canac, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3568-3571; b) G. D. Frey, V. Lavallo, B. Donnadieu, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **2007**, 316, 439-441.
- [63] J. D. Masuda, W. W. Schoeller, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14180-14181.
- [64] M. Haaf, A. Schmiedl, T. A. Schmedake, D. R. Powell, A. J. Millevolte, M. Denk, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12714-12719.
- [65] Y. Xiong, S. Yao, M. Brym, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4511-4513.
- [66] W. W. Schoeller, *PCCP* **2009**, 11, 5273-5280.
- [67] M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4236-4256.

- [68] S. S. Sen, S. Khan, H. W. Roesky, D. Kratzert, K. Meindl, J. Henn, D. Stalke, J.-P. Demers, A. Lange, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2322-2325.
- [69] a) M. Driess, A. D. Fanta, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1038-1040; b) A. D. Fanta, R. P. Tan, N. M. Comerlato, M. Driess, D. R. Powell, R. West, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 733-739.
- [70] S. Khan, R. Michel, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11990-11993.
- [71] P. Jutzi, A. Mix, B. Rummel, W. W. Schoeller, B. Neumann, H.-G. Stammle, *Science* **2004**, *305*, 849-851.
- [72] a) B. Gehrhus, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 209-223; b) M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4347-4348; c) M. Weidenbruch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4241-4242; d) C.-W. So, H. W. Roesky, P. M. Gurubasavaraj, R. B. Oswald, M. T. Gamer, P. G. Jones, S. Blaurock, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12049-12054.
- [73] S. Yao, C. van Wüllen, X.-Y. Sun, M. Driess, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3294-3297.
- [74] S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Stern, J. Henn, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *132*, 1123-1126.
- [75] K. Shiina, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, C57-C59.
- [76] S. S. Sen, H. W. Roesky, K. Meindl, D. Stern, J. Henn, A. C. Stuckl, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5873-5875.
- [77] N. A. Compton, R. J. Errington, N. C. Norman, in *Adv. Organomet. Chem., Vol. Volume 31* (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1990**, pp. 91-182.
- [78] a) R. Prasad, V. Venugopal, Z. Singh, D. D. Sood, *J. Chem. Thermodyn.* **1979**, *11*, 963-970; b) H. Zhang, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3437-3444.
- [79] V. E. Bondybey, G. P. Schwartz, J. E. Griffiths, *J. Mol. Spectrosc.* **1981**, *89*, 328-332.
- [80] a) G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1937-1942; b) H. J. Breunig, *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds* **1994**, Kap. 14, 563-577.
- [81] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1619-1623.
- [82] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1855-1858.
- [83] a) H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2941-2942; b) H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2819-2821.
- [84] a) H. J. Breunig, N. Burford, R. Rösler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4320-4322; b) H. J. Breunig, N. Burford, R. Rösler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4148-4150.

- [85] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 968-969.
- [86] a) J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 820-823; b) J. Bai, E. Leiner, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 783-786; c) M. Scheer, L. Gregoriades, J. Bai, M. Sierka, G. Brunklaus, H. Eckert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2163-2169.
- [87] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1808-1811.
- [88] H. Krauss, G. Balazs, M. Bodensteiner, M. Scheer, *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 337-342.
- [89] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781-783.
- [90] M. Scheer, A. Schindler, R. Merkle, B. P. Johnson, M. Linseis, R. Winter, C. E. Anson, A. V. Virovets, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13386-13387.
- [91] M. Scheer, A. Schindler, C. Gröger, A. V. Virovets, E. V. Peresypkina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5046-5049.
- [92] M. Eckhardt, *Diplomarbeit 2009*, Regensburg.
- [93] H. Manfred, M. Herbert, Z. Bernd, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* **2002**, Thieme Verlag.
- [94] C. Graßl, *Diplomarbeit 2008*, Regensburg.
- [95] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.
- [96] a) P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770-12779; b) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, I. I. I. H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970-14971.
- [97] E.-M. Rummel, M. Eckhardt, M. Bodensteiner, E. V. Peresypkina, W. Kremer, C. Gröger, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, n/a-n/a.
- [98] P. Binger, R. Milczarek, R. Mynott, C. Krüger, Y.-H. Tsay, E. Raabe, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 637-645.
- [99] a) O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 738-739; b) O. J. Scherer, M. Swarowsky, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 694-695.
- [100] W. E. Lindsell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1422-1424.
- [101] O. J. Scherer, G. Schwarz, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 951-957.
- [102] M. D. Walter, J. Grunenberg, P. S. White, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2120-2130.
- [103] F. Dielmann, *Dissertation 2011*, Regensburg.
- [104] O. J. Scherer, T. Brück, *Angewandte Chemie* **1987**, *99*, 59-59.
- [105] T. Brück, *Thesis, Universität Kaiserslautern 1989*.
- [106] C. Graßl, *Dissertation 2013*, Regensburg.

- [107] a) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311-319; b) K. Wade, in *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. Volume 18 (Eds.: H. J. Emeléus, A. G. Sharpe), Academic Press, **1976**, pp. 1-66.
- [108] L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 699-709.
- [109] 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*, 8459-8465.
- [110] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* **2007**, 102. Auflage, 825.
- [111] O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *376*, C35-C38.
- [112] J. Roziere, A. Seigneurin, C. Belin, A. Michalowicz, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3710-3712.
- [113] F. Kraus, T. Hanauer, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2005**, *45*, 1117-1123.
- [114] F. Dielmann, *Dissertation* **2011**, Regensburg.
- [115] C. Graßl, *Dissertation* **2013**, Regensburg.
- [116] a) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1484-1485; b) L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *Organometallics* **1993**, *12*, 888-894.
- [117] a) O. J. Scherer, B. Höbel, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1042-1043; b) O. J. Scherer, B. Höbel, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1027-1028.
- [118] O. J. Scherer, T. Völmecke, G. Wolmershäuser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 945-949.
- [119] a) U. Vogel, M. Eberl, M. Eckhardt, A. Seitz, E.-M. Rummel, A. Y. Timoshkin, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8982-8985; b) U. Vogel, M. Eberl, M. Eckhardt, A. Seitz, E.-M. Rummel, A. Y. Timoshkin, E. V. Peresypkina, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 9144-9148.
- [120] a) B. M. Gimarc, D. S. Warren, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1850-1856; b) L. Guo, H. Wu, Z. Jin, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2004**, *677*, 59-66; c) R. Janoschek, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2687-2689.
- [121] a) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4052-4054; b) C.-W. So, H. W. Roesky, J. Magull, R. B. Oswald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3948-3950.
- [122] a) W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1512-1514; b) W. Frank, V. Petry, E. Gerwalin, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1616-1618.

- [123] P. Rademacher, *Strukturen organischer Moleküle. Physikalische Chemie* **1987**, Verlag Chemie, Weinheim, p. 55.
- [124] M. Driess, H. Pritzkow, S. Rell, U. Winkler, *Organometallics* **1996**, *15*, 1845 - 1855.
- [125] a) S. S. Sen, G. p. Tavčar, H. W. Roesky, D. Kratzert, J. Hey, D. Stalke, *Organometallics* **2010**, *29*, 2343-2347; b) M. Kaftory, M. Kapon, M. Botoshanskyin, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2*, chap. 5.
- [126] A. G. Brook, F. Abdesaken, B. Gutekunst, G. Gutekunst, R. K. Kallury, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 191-192.
- [127] a) S. S. Sen, J. Hey, M. Eckhardt, R. Herbst-Irmer, E. Maedl, R. A. Mata, H. W. Roesky, M. Scheer, D. Stalke, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12718-12721; b) S. S. Sen, J. Hey, M. Eckhardt, R. Herbst-Irmer, E. Maedl, R. A. Mata, H. W. Roesky, M. Scheer, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12510-12513.
- [128] J. Y. Corey, *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* **1989**, Vol. 1, chap. 1.
- [129] a) H. R. G. Bender, E. Niecke, M. Nieger, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3314-3315; b) M. Driess, in *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 39 (Eds.: A. S. F. Gordon, W. Robert), Academic Press, **1996**, pp. 193-229.
- [130] M. Driess, R. Janoschek, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1994**, *313*, 129-139.
- [131] Y.-F. Yang, G.-J. Cheng, J. Zhu, X. Zhang, S. Inoue, Y.-D. Wu, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7516-7524.
- [132] O. Back, G. Kuchenbeiser, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5638-5641.
- [133] R. P. Tan, N. M. Comerlato, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1251-1252.
- [134] A. Seitz, *Bachelorarbeit* **2011**, Universität Regensburg.
- [135] C. Von Hänisch, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1040-1042.
- [136] H. J. Breunig, R. Rösler, E. Lork, *Organometallics* **1998**, *17*, 5594-5595.
- [137] U. Weber, L. Zsolnai, G. Huttner, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **1985**, *40b*, 14530-11436.
- [138] O. Mundt, G. Becker, H. J. Wessely, H. J. Breunig, H. Kischkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *486*, 70-89.
- [139] G. Linti, W. Köstler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 63-66.
- [140] a) M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 415-417; b) M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 406-408.
- [141] G. Balázs, H. J. Breunig, E. Lork, S. Mason, *Organometallics* **2003**, *22*, 576-585.

- [142] M. Ates, H. J. Breunig, K. Ebert, S. Guelec, R. Kaller, M. Draeger, *Organometallics* **1992**, *11*, 145-150.
- [143] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70-76.
- [144] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 77-86.
- [145] J. J. Schneider, D. Wolf, C. Janiak, O. Heinemann, J. Rust, C. Krüger, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1982-1991.
- [146] R. Rösler, *Dissertation* **1998**, Universität Bremen.
- [147] J. J. Schneider, U. Specht, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **1995**, *50*, 684.
- [148] a) M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2653-2655;
b) M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2597-2599.
- [149] M. Scheer, J. Wachter, *Präparative Metallorganische Chemie für Fortgeschrittene* **2008**, Universität Regensburg.
- [150] S. S. Sen, J. Hey, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12311-12316.
- [151] S. Khan, S. S. Sen, H. W. Roesky, D. Kratzert, R. Michel, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9689-9693.
- [152] K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch. B Chem. Sci.* **1995**, *50b*, 394-404.
- [153] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346-354.
- [154] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652-660; b) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor Chem Acta* **1997**, *97*, 119-124.
- [155] a) A. D. Becke, *Phys Rev A* **1988**, *38*, 3098-3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822-8824; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406-7406.
- [156] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [157] a) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. A* **1929**, *123*, 714-733; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865-3868; c) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249; d) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385-390.
- [158] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789; c) S. Vosko, H., L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [159] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136-9148.

- [160] A. Technologies, *CrysAlisPro Software system, different versions 2006-2011*, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.
- [161] R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, *51*, 887-897.
- [162] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786-790.
- [163] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343-350.
- [164] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [165] Diamond, 3.0, (Crystal Impact GbR) **1997-2010**.
- [166] E. Keller, *Chem. unserer Zeit* **1980**, *14*, 56-60.