Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von silylierten und alkylierten Cobalt-Halbsandwichkomplexen gegenüber weißem Phosphor

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“ genehmigte Dissertationsschrift

(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Thomas Völmecke
aus Frankenthal/Pfalz

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. O. J. Scherer
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 19. November 1998

Kaiserslautern 1998

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern am 19. November 1998 als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. W. Meyer

Prüfungskommission:

Vorsitzender:	Prof. Dr. H.-G. Kuball
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. O. J. Scherer
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer in der Zeit von Oktober 1995 bis November 1998 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer danke ich sehr herzlich für die Freiheiten bei der Gestaltung dieses Themas, seine Begeisterungsfähigkeit, seine Diskussionsbereitschaft und Unterstützung.

Meinen Eltern gewidmet

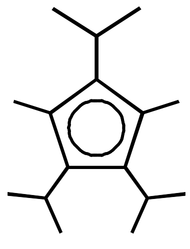
INHALTSVERZEICHNIS

Verbindungsverzeichnis

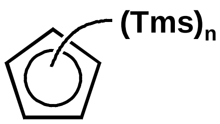
1	2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopenten-5-on	
2	1,2,3-Trimethyl-4,5-diisopropyl-cyclopenta-1,3-dien	
3	$HCp^{3/2}$ ≡ 1,3-Dimethyl-2,4,5-triisopropyl-cyclopenta-1,3-dien	
4	$[Cp^RCo(CO)_2]$	
5	$[Cp^RCo(CO)I_2]$	
6	$NaCp^{3/2}$	
7	$[\{Cp^RCo(\mu\text{-}X)\}_2]$, X = Cl, Br	
8	$[\{Cp^RCo(\mu\text{-}Cl)\}_2(\mu\text{-}Cl)]^+Cl^-$	
9	$[Cp^RCo(CO)Br_2]$	
10	$[\{Cp^RCo(\mu\text{-}CO)\}_2]$ *(Co=Co)*	
17	$[\{Cp^RRh\}_2(CO)(\eta^{4:1:1}\text{-}P_4)]$	Kurzformeln:
19	$[\{Cp^RCo\}_4P_4]$	$= Co_4P_4$
20	$[\{Cp^RCo\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$	$= Co_2P_4$
21	$[\{Cp^RCo\}_3P_8]$	$= Co_3P_8$
22	$[\{Cp^RCo\}_4P_{10}]$	$= Co_4P_{10}$
23	$[\{Cp^RCo\}_3P_{12}]$	$= Co_3P_{12}$
24	$[Cp^RCo(CO)(\eta^{1:1}\text{-}P_4)]$	
25	$[\{Cp^RCo\}_3P_4(CO)]$	$= Co_3P_4(CO)$
26	$[\{Cp''Rh\}_4E_{10}]$ **a**: E= P, **b**: E= As	

Ein zusätzlicher Buchstabe **a-e** spezifiziert bei den Verbindungen **4**-**25** den Liganden Cp^R.
Beispiel: $[\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25c**)

a	Verbindung mit $Cp^R = \eta^5\text{-}Cp^{3/2}$
b	Verbindung mit $Cp^R = \eta^5\text{-}Cp^{Si}$
c	Verbindung mit $Cp^R = \eta^5\text{-}Cp^{Si2}$
d	Verbindung mit $Cp^R = \eta^5\text{-}Cp^{Si3}$
e	Verbindung mit $Cp^R = \eta^5\text{-}Cp^*$



= $Cp^{3/2}$ (**a**)



n=1: Cp^{Si} = $(Me_3Si)Cp$ (**b**)
n=2, Cp^{Si2} = 1,3-$(Me_3Si)_2Cp$ (**c**)
n=3, Cp^{Si3} = 1,2,4-$(Me_3Si)_3Cp$ (**d**)

Als weitere Abkürzungen für Cp^R-Reste werden verwendet:

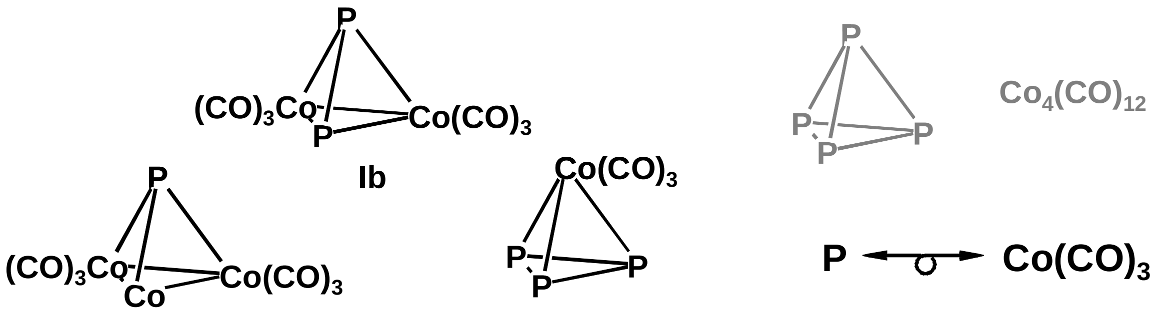
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-	Cp^3	1,2,4-Tri-^{i}Pr-cyclopentadienyl-
Cp'	^{t}Bu-cyclopentadienyl-	Cp^4	Tetra-^{i}Pr-cyclopentadienyl-
Cp''	1,3-Di-^{t}Bu-cyclopentadienyl-	Cp^{Bz}	Pentabenzyl-cyclopentadienyl-
Cp'''	1,2,4-Tri-^{t}Bu-cyclopentadienyl-		
Cp^{MeEt}	Ethyl-tetramethyl-cyclopenta-dienyl-		

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
amu	Atomic Mass Unit
an	Acetonitril als Ligand
AT	Aufnahmetemperatur bei Massenspektrometrie
ber.	berechnet
^{t}Bu, *t*-Bu	*tertiär*-Butylsubstituent
COSY	Correlated Spectroscopy
COT”	η^8-1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraen
Cp^R	zu spezifizierender η^5-Cyclopentadienylligand
DME	1,2-Dimethoxyethylen
E	zu spezifizierendes Element (hier P, As)
EHT	Extended Hückel Theory
EI	Elektronenstoßionisation
exp.	experimentell
gef.	gefunden
GEP	Gerüstelektronenpaar
HP.	Hauptprodukt
^{n}J	Kopplungskonstante über n Bindungen
L	zu spezifizierender Ligand
M	zu spezifizierendes Übergangsmetall
Me	Methylsubstituent
Mw.	Mittelwert
NMR	magnetische Kernresonanz
NOE	Kern-Overhauser-Effekt
NP.	Nebenprodukt
Ph	Phenylsubstituent
^{i}Pr, *i*-Pr	Isopropylsubstituent
QT	Quellentemperatur, Massenspektrometrie
rel.	relativ
RSA	Röntgenstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
T	Temperatur
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
thf	Tetrahydrofuran als Ligand
Tms	Trimethylsilylsubstituent
tol	Toluol als Komplexligand
VE	Valenzelektronen
vic	*vicinal*
vs.	versus, gegen
Zentr.	Zentroid eines Cp^R-Ringes

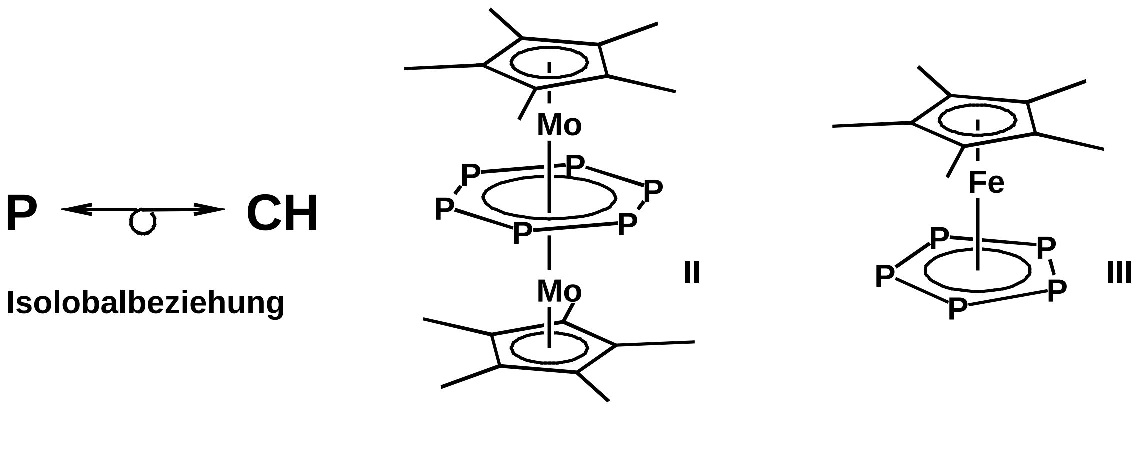
1 Einleitung

Ein frühes Beispiel übergangsmetallkomplexierter Phosphorkomplexe stellt die abgebildete Serie von Cobaltatetrahedranen **Ia-c**[1][2] dar, die formal den tetraedrischen weißen Phosphor P_4 mit dem Metallcluster $Co_4(CO)_{12}$ verbindet.



***Vizi-Orosz*, 1973/76**

Den entscheidenden Durchbruch in der Entwicklung der Chemie[3a-i] unsubstituierter Pnictogenkomplexe stellt jedoch die Entdeckung von cyclopentadienylhaltigen Metallcarbonylen als Edukte für die Umsetzung mit weißem Phosphor oder grauem Arsen dar. Als wesentlicher „Parameter" solcher Edukte erwies sich das Substitutionsmuster am Cyclopentadienylring.
Wichtige Meilensteine dieser stürmischen Entwicklung sind das komplexchemisch stabilisierte Hexaphosphabenzol[55] **II** und das Pentamethylpentaphosphaferrocen[4] **III**, deren Synthesen in den Jahren 1985/86 vom Arbeitskreis *O. J. Scherer* veröffentlicht wurde. Diese Moleküle sind inzwischen Bestandteil moderner Lehrbücher der Anorganischen Chemie.

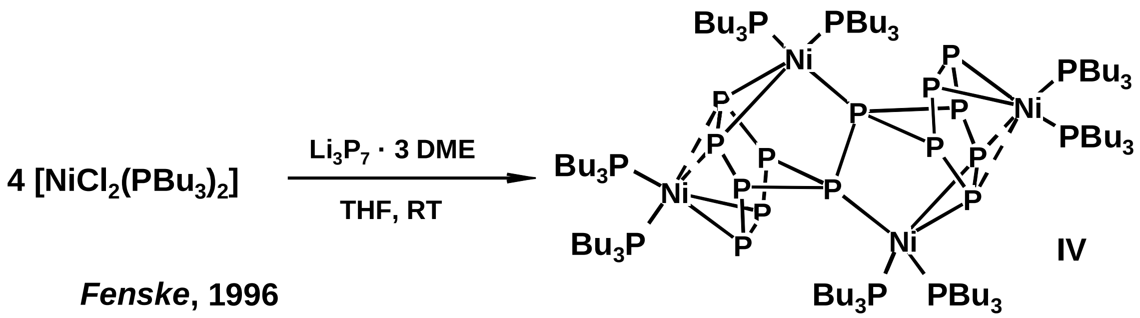


***H. Sitzmann*, 1985** ***T. Brück*, 1986**

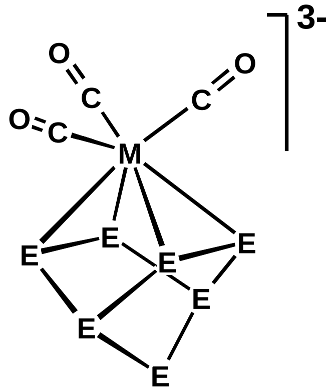
Der *sp*²-hybridisierte Phosphor weist faszinierende Ähnlichkeiten mit dem isolobalen {CH}-Fragment auf. Die Chemie der Pnictogenkomplexe demonstriert so die Bedeutung des Isolobalkonzeptes als eine „Brücke zwischen anorganischer und organischer Chemie" (*R. Hoffmann*, Nobelvortrag 1982[5])
Neben dem ästhetischen Reiz der hochsymmetrischen Moleküle **II** und **III** erwies sich das Pentaphosphaferrocen als wichtiger Ausgangspunkt zur Synthese von mono-[6,7,79] und heterometallischen[8,42,64,76,74] Clustern, einem Forschungsgebiet von hoher Eigendynamik, das in diesem Kontext nicht weiter behandelt werden soll.

Während sich kleinere P_n-Bausteine ($n \leq 6$) vielfach formal von aromatischen Kohlenwasserstoffverbindungen oder Polyenen ableiten lassen, erweisen sich die größeren P_n-Komplexe als wichtige Bindeglieder zwischen dem riesigen „Pool“ der Polyphosphide[9] und den Strukturen der diskreten Phosphane[10]. Um den Aufbau der letzten Verbindungsklasse hat sich insbesondere *M. Baudler* verdient gemacht. Die Leitlinien der Phosphantopologie sind als „Baudlersche Regeln“ in die Literatur eingegangen. Diese Regeln wurden von *M. Häser* theoretisch untermauert und erweitert[11].

Es erscheint daher folgerichtig, Zintlionen E_n^{m-} mit Cyclopentadienylhalogeniden zu E_n-Komplexen umzusetzen. So konnten z. B. *D. Fenske* et al. unabhängig von den Synthesestrategien in unserem Arbeitskreis „große“ Pnictogenkomplexe wie $[\{Ni(PBu_3)_2\}_4P_{14}]$ (**IV**) oder den heteroikosaedrischen Cluster $[Co_6As_{12}(PEt_2Ph)_6]$ (ohne Abb.) darstellen[36].



R. Haushalter et al. hat mit der Synthese von $[As_7Cr(CO)_3][(Rb \cdot crypt)_3]$[12] eine Serie (Moleküle **V**, s. Abbildung unten) begonnen, die von verschiedenen Autoren mit den anionischen Komplexen $[E_7M(CO)_3]$ $[(K \cdot crypt)_3]$ (E = P, As, Sb; M = Cr, Mo, W) fortgesetzt wurde[85,86,87]. Dort sind röntgenographisch E_7-Einheiten belegt, deren Strukturen als Zwischenstadien auf dem Übergang vom nortricyclanartigen E_7^{3-}-Käfig zum bicyclischen E_7-Norbornadien beschrieben werden können.



V

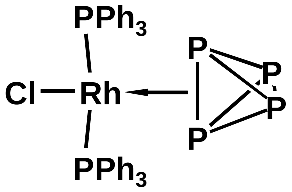
M = Cr, E = As; *Haushalter*, 1989

M = Cr, E = Sb; *Bolle, Tremel*, 1994

M = Cr, Mo, W, E = P, As, Sb; *Eichhorn, Rheingold*, 1994/6

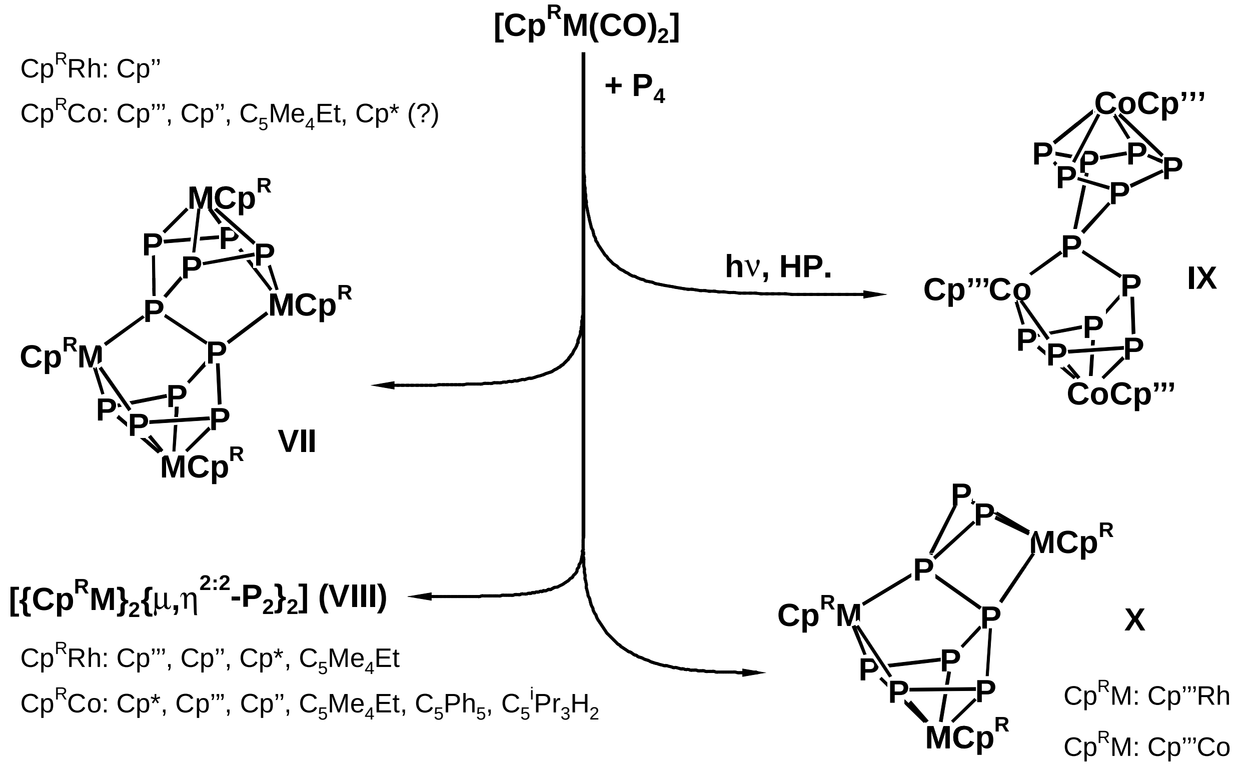
1.1 P_n-Komplexe mit Metallen der 9. Gruppe

Die Umsetzungen von Octacarbonyldicobalt mit Arsentrichlorid[13] markieren den Ausgangspunkt der neuen Substanzklasse von substituentenfreien E_n-Komplexen (E = P, As, Sb, Bi). Die Synthese der entsprechenden Phosphorkomplexe folgte. Inzwischen wurden alle Metalle der neunten Gruppe auf ihre Reaktivität gegenüber verschiedenen Pnictogenedukten hin untersucht.
Der häufig zitierte Rhodiumkomplex[65] **VI** von *A. P. Ginsberg* et al. aus dem Jahr 1971 darf auch hier nicht unerwähnt bleiben, denn er stellt die einzigartige Koordination eines Übergangsmetallfragmentes an eine intakte P-P-Kante des P_4-Tetraeders dar. Dies sollte einen sehr frühen Schritt auf dem Weg des P_4-Tetraeders zu P_n-Komplexen repräsentieren. Eine alternative Beschreibung des Bindungsmodus in **VI** ist die 3c2e-Bindung.



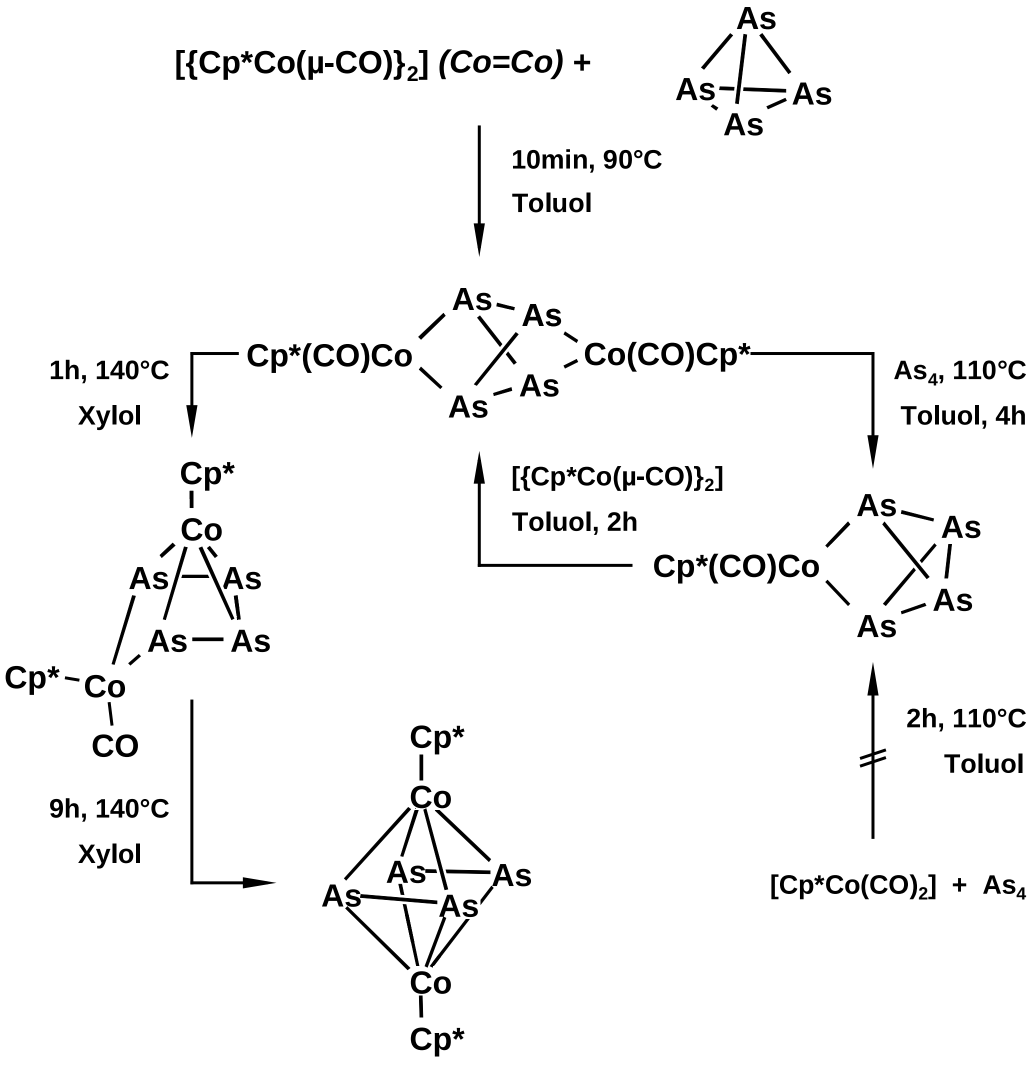
VI, ***A. P. Ginsberg*, 1971**

Als erster P_n-Komplex mit dem Cyclopentadienylliganden am Cobalt ist der Vierkerncluster $[\{CpCo\}_4P_4]$[72] (**XIII**) von *L. F. Dahl* (1973) zu erwähnen. Das Produktspektrum bei Umsetzungen von Cobaltcarbonylen $[Cp^RCo(CO)_2]$ mit E_4 konnte im Arbeitskreis von *O. J. Scherer* beträchtlich erweitert werden. Bei geeigneter Wahl des Cp^R-Liganden können zwei- bis vierkernige Verbindungen mit bis zu zwölf Phosphoratomen realisiert werden.[23,24,33,34,57,63,80]



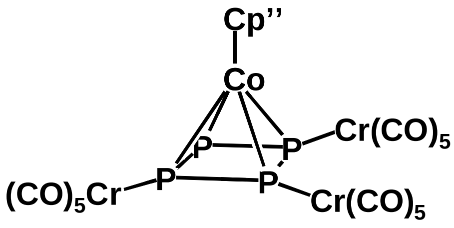
***M. Swarowsky, B. Höbel, G. Berg,* 1985-95**

K. Pfeiffer[14] im Arbeitskreis *Scherer* gelang es mit As_4-Komplexen, mechanistische Zusammenhänge der Reaktion von E_4-Tetraedern zu E_4-Cobaltkomplexen zu erhellen. Die Phosphorkomplexe des Cobalts verhalten sich bei wesentlich höherer Reaktivität entsprechend.

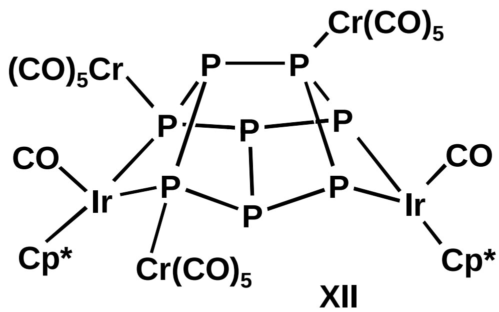


***K. Pfeiffer*, 1992**

Ein anderen Zugang zum Transformationsverhalten von P_4 in Übergangsmetallkomplexen stellt die Dreikomponentenreaktion[3f] nach *M. Scheer* dar. Durch „blockierende" Komplexierung der Phosphor-*lone-pairs* konnte z. B. der komplexierte *cyclo*-P_4-Ligand[44] **XI** (s. Abb. folgende Seite) auch in der 9. Gruppe (Co, Rh) isoliert werden. Unter den schweren Homologen der 9. Gruppe ist der Iridiumkomplex **XII**[15] erwähnenswert, der zumindest röntgenographisch charakterisiert wurde. Es handelt sich um ein zweifach kantengeöffnetes Cunean. Der erste Komplex dieses Strukturtyps, $[\{(CpMe)Fe\}_4P_8(CO)_6]$[16], konnte 1991 von *L. F. Dahl* und Mitarbeitern hergestellt werden. Der P_8-Käfig stellt quasi einen Ausschnitt aus dem Röhrensystem des monoklinen Hittorfschen Phosphors dar.



XI



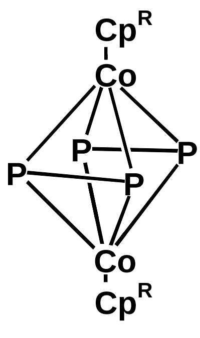
XII

***Scheer* et al. 1993, 95**

1.2 Substituierte Cp-Liganden als Schlüssel zu neuen Produkten

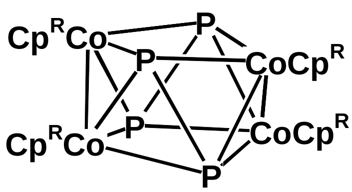
Die vorstehenden Ausführungen verdeutlichen am Beispiel der Metalle aus der neunten Gruppe des Periodensystems, welchen Einfluß die Substitution am Cp-Ring ausüben kann. Der Übergang vom η^5-Cp-Liganden zum Pentamethylderivat η^5-Cp* stabilisiert in der Regel die jeweiligen Komplexe elektronisch und sterisch. Häufig beobachtet man, daß polymere Cp-Übergangsmetallkomplexe beim Austausch des Cp-Liganden gegen Cp* monomer und löslich werden[32a].

Die Einflüsse des Cp^R-Liganden auf das Produktbild bei Umsetzungen mit E_4 sind z. B. auch in der scheinbar einfachen Reihe der alkylierten Cp^R-Komplexe nicht völlig verstanden. Erwähnt seien als „negative" Beispiele, daß mit dem Cp*-Liganden kein Komplex des Typs $[\{Cp^RCo\}_4P_4]$ (**XIII**) oder mit dem Cp'-Liganden (= *t*-BuCp) kein $[\{Cp^RCo\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**VIII**) zugänglich ist, obwohl beide Verbindungen mit einer Vielzahl unterschiedlicher, alkylierter Liganden in guten Ausbeuten erhältlich sind.



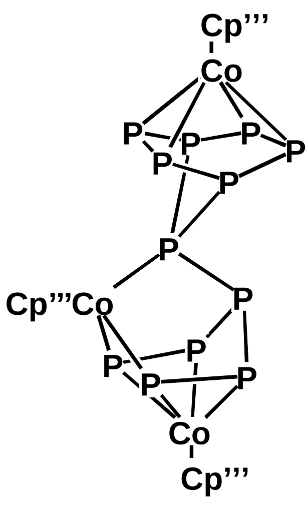
VIII

kein [{Cp'Co}$_2$P$_4$] ?



XIII

kein [{Cp*Co}$_4$P$_4$] ?

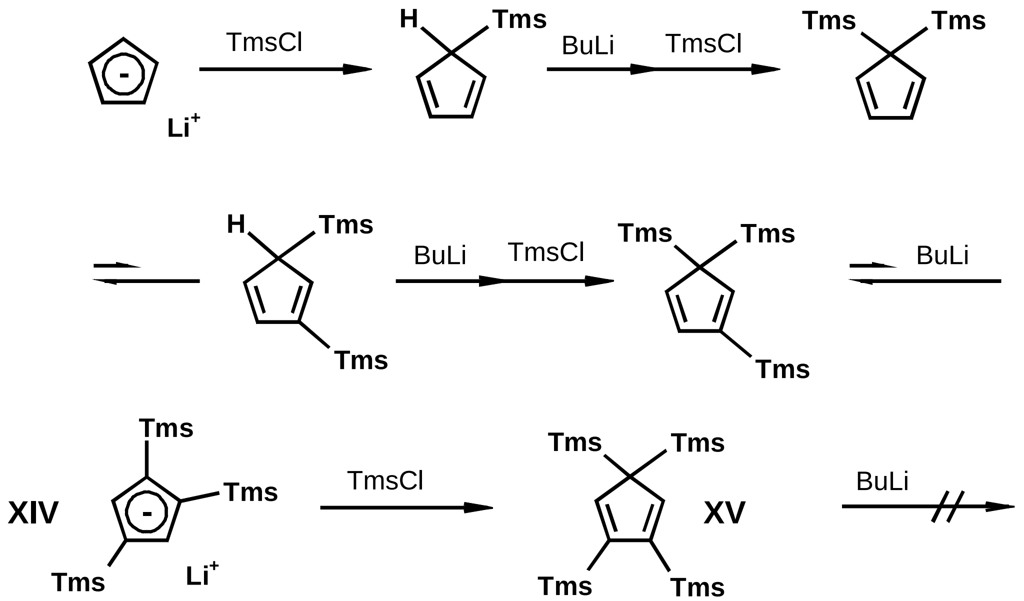


IX

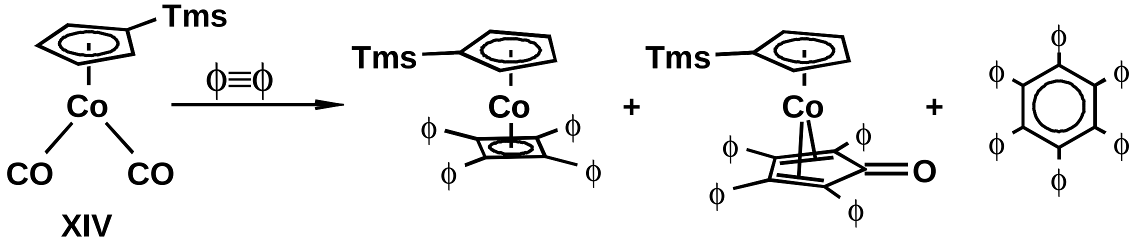
Ein „positives" Beispiel ist der dreikernige P_{12}-Komplex $[\{Cp'''Co\}_3P_{12}]$ (**IX**), welcher bisher allein mit dem Cp'''-Liganden (Cp''' = $C_5H_2{}^tBu_3$-1,2,4) hergestellt werden konnte. Ein Erklärungsansatz[24], der die Verzahnung der beiden {Cp'''Co}-Fragmente in Betracht zieht, scheint im Hinblick auf die Existenz von $[\{Cp'''Co\}_4P_{10}]$ und $[\{Cp''Co\}_4P_{10}]$ wenig hilfreich. Die Stabilisierung größerer P_n-Gerüste, d. h. $n \geq 8$ ist bis dato eine Domäne der sterisch aufwendig alkylierten $\{Cp^RCo\}$-Fragmente.

1.3 *Silylierte Cyclopentadiene* Cp^{Si_n}

Cyclopentadienylsilane $(Tms)_n$Cp mit bis zu vier Tms-Gruppen[105,106,107] am Cp-Ring sind durch Metallierung und Umsetzung des Anions $(Tms)_{(n\text{-}1)}Cp^-$ mit Trimethylchlorsilan leicht zugänglich. Da diese Verbindungen schnellen proto- und silatropen *shifts* unterliegen, treten bei der Synthese keine Probleme mit Isomeren auf. Das vierfachsubstituierte Produkt **XV** läßt sich jedoch nicht mehr zum aromatischen Anion deprotonieren[107]. Die Röntgenstruktur des dreifach silylierten Lithiumcyclopentadienids **XIV** wurde von *P. Jutzi* bestimmt[17].



Der monosilylierte Cobaltcarbonylkomplex $[Cp^{Si}Co(CO)_2]$ (**XIV**) wurde 1970 unabhängig von *E. W. Abel*[39,49] beziehungsweise *M. D. Rausch*[48] hergestellt. Es wurden umfangreiche Untersuchungen über die Cyclooligomerisation von Alkinen durch Cobaltkomplexe unternommen. Das Schema gibt beispielhaft die Produkte bei der Cyclisierung von Tolan[48] wieder.



***Rausch* et al., 1971**

Di- oder trisilylierte Cyclopentadiene fanden erst später Verwendung. *P. Jutzi*[18] informiert über ihren Einsatz bei Hauptgruppenelementen. Die Artikel von *J. Okuda*[46] und von *H. Schumann*[19] geben weiteren Überblick. In die komplexchemische Stabilisierung „nackter" P_n-Liganden haben silylierte Cyclopentadienylderivate nach unserem Kenntnisstand bisher keinen Eingang gefunden.

2 Problemstellung

Aus der bisher beschriebenen Chemie polycyclischer, unsubstituierter Phosphorkomplexe des Cobalts und Rhodiums ergaben sich die folgenden Fragestellungen:

- Welche Faktoren kontrollieren die Bildung der drei- und vierkernigen P_n-Komplexe?
- Kann der Einfluß des Liganden auf die Bildung von P_n-Komplexen näher beschrieben werden?
- Sind bei stöchiometrischem Phosphorunterschuß neue P_n-Komplexe isolierbar?

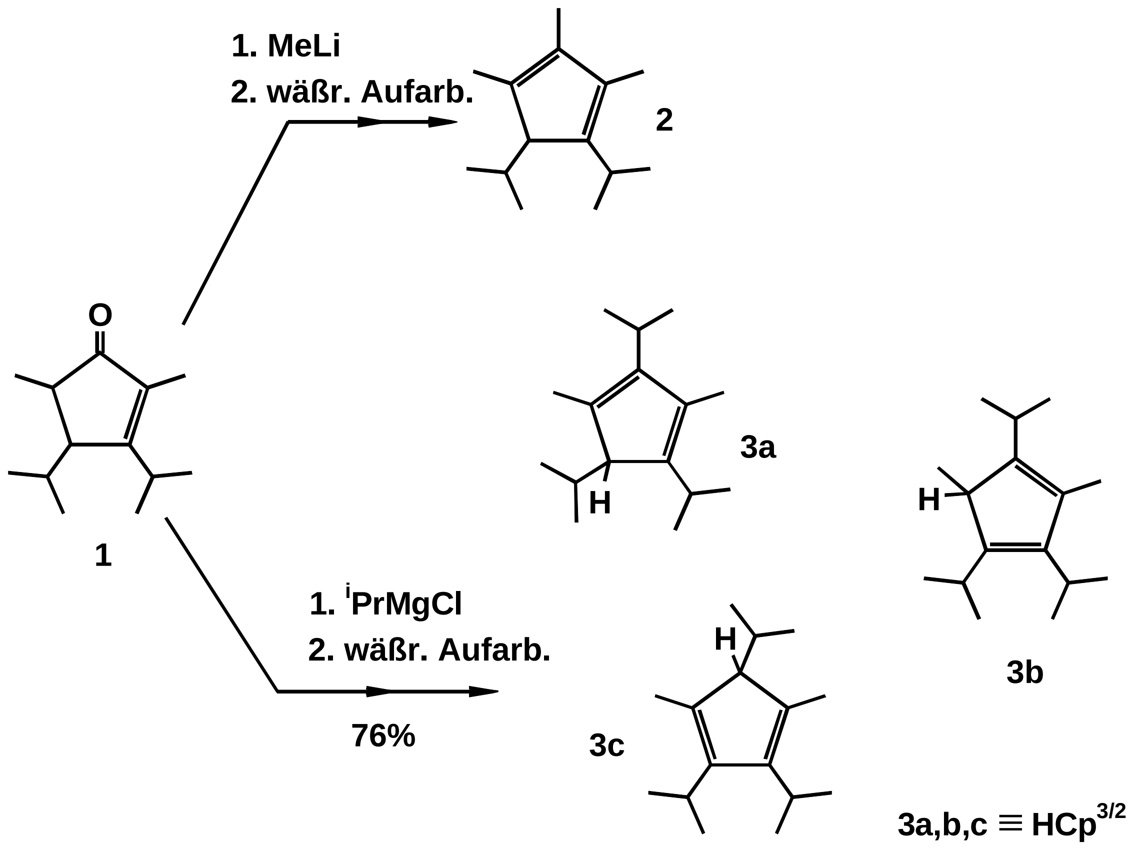
Damit sollte ein Vergleich zwischen den unterschiedlichen eingesetzten Cp^R-Liganden möglich werden. Eine strukturchemische Charakterisierung der P_n-Komplexe war ein vordringliches Ziel.

3 $Cp^{3/2}$ – ein neuer vollalkylierter Ligand

3.1 Synthese neuer Cobaltcarbonylkomplexe mit dem η^5-$Cp^{3/2}$-Liganden

3.1.1 Ausgangssituation

Mit der Synthese des 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopenten-5-ons (**1**) gelangen *H. Sitzmann* und Mitarbeitern ein flexibler Zugang zu vollalkylierten Cyclopentadiensystemen (z. B. **2**, **3**) auf Basis sehr einfacher Edukte. Gegenstand dieser Arbeit sind metallorganische Komplexe mit dem Triisopropyldimethylderivat **3** als η^5-Ligand. Das Schema skizziert kurz die Herstellung von **2** bzw. **3**.



Schema 1

Im letzten Schritt der Synthese von **3** findet die Alkylierung der 5-Position von **1** mit dem Grignardreagenz *iso*-PrMgCl in guten Ausbeuten statt. Bei der *in situ*-Wasserabspaltung während der wäßrigen Aufarbeitung entstehen jedoch drei Isomere **3a-c**, die sich in ihrer Reaktivität gegenüber Metallierungsreagenzien oder Übergangsmetallkomplexen wesentlich unterscheiden.

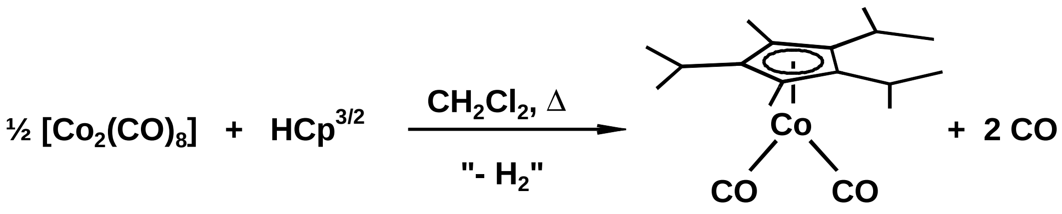
Aus diesem Isomerengemisch **3a-c** läßt sich z. B. durch $NaNH_2$ nur ein Anteil von rd. 50% metallieren. Auch einige Tage Reflux in THF mit Kaliumhydrid verbessern diese Ausbeute nicht. Es wird derzeit vermutet,[20] daß speziell Isomer **3a** aus sterischen Gründen minder reaktiv ist. Zudem erhält man bei einer direkten Hydrolyse des $NaCp^{3/2}$-Salzes wieder das Ausgangsgemisch **3a-c** zurück. Dies schränkt die Verfügbarkeit von **3** für die Synthese von Cobaltcarbonylen deutlich ein. Diese Isomeren-Problematik ist derzeit ebenso Gegenstand weiterer Untersuchungen im Arbeitskreis von *H. Sitzmann* wie die Optimierung der Synthese von **1**.

In den Skelettformeln (s. Schema 1) werden die Isopropylgruppen des $Cp^{3/2}$-Liganden koplanar mit dem Ringsystem dargestellt. Dies repräsentiert symbolisch eine unbestimmte Konformation dieser Gruppen. Eine genauere Diskussion findet sich in Kapitel 8.1 auf S. 39.

3.1.2 Synthesen von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**)

3.1.2.1 Octacarbonyldicobalt als Edukt

Einen effizienten Zugang zum substituierten Dicarbonylcyclopentadiencobalt $[Cp^RCo(CO)_2]$ stellt die Methode von *S. A. Frith* und *J. L. Spencer*[109] dar. Dabei wird das handelsübliche Octacarbonyldicobalt in Anwesenheit von 1,3-Cyclohexadien als Dehydrierungsmittel mit zwei Äquivalenten HCp^R umgesetzt.



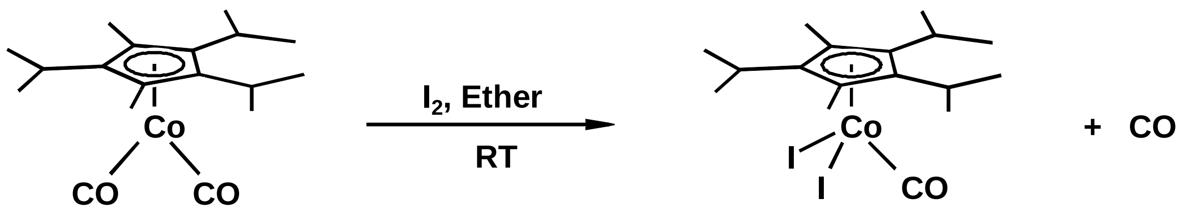
Schema 2

Der Vorteil dieses Weges besteht in der praktisch quantitativen Nutzung des Liganden im Gegensatz zu der im folgenden Kapitel beschriebenen Synthesemethode, bei der eine Co(II)-Vorstufe unter Kohlenmonoxid-Einleitung disproportioniert wird.

Das Prinzip wurde bereits erfolgreich auf HCp^R = HC_5Me_4Et[21], HC_5Bz_5[22], HCp'[23], HCp'''[24], $HC(i\text{-}Pr)_3H_2$[23] und $HC_5(t\text{-}Bu)H_4$[25] übertragen. *G. Berg* konnte nach dem Verfahren zwar auch das tetraisopropylsubstituierte $[Cp^4Co(CO)_2]$ herstellen, doch zeigte sich bei sterisch aufwendig substituierten Cyclopentadienen der gravierende Nachteil, daß die Reaktion aus Schema 2 nicht mehr quantitativ verläuft. Die nötigen Reaktionszeiten werden länger und Zersetzungsreaktionen treten als Konkurrenz auf. Zudem läßt sich überschüssiger Ligand bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung von **4** an Aluminiumoxid nicht abtrennen. Eine Destillation des meist öligen Produktes – wie in [21] beschrieben – geht mit einem empfindlichen Ausbeuteverlust einher, da die Cobaltcarbonyle $[Cp^RCo(CO)_2]$ lichtempfindlich und thermisch wenig belastbar sind.

Eine Verunreinigung von **4** mit dem protonierten Liganden HCp^R beeinträchtigt jedoch die Umsetzung mit weißem Phosphor nicht, da gerade die hochalkylierten Cyclopentadiene wenig CH-acide sind. Bei Aufarbeitung der Reaktionsansätze mit weißem Phosphor lassen sich Ligand und Eduktreste säulenchromatographisch schließlich leicht abtrennen.

Bei der Reaktion von Triisopropyldimethylcyclopentadien $HCp^{3/2}$ (**3**) mit Octacarbonyldicobalt $[Co_2(CO)_8]$ erhält man nach 25 bis 28 h Reflux in Methylenchlorid und säulenchromatographischer Aufarbeitung ein Produkt, das neben $HCp^{3/2}$ (**3**) zu rd. 57 Molprozent (67% Massenprozent) das erwünschte $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) enthält. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Gemisches läßt keine zuverlässige Aussage zu, ob eines der drei Isomeren **3a-c** bevorzugt mit $[Co_2(CO)_8]$ zu reagieren vermag.
Zur Analyse des Gemisches aus $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) und $HCp^{3/2}$ wurde in Ether mit I_2 oxidiert[109],[26]. Dabei entsteht der in Ether schwerlösliche Cobalt(III)-Komplex $[Cp^{3/2}Co(CO)I_2]$ (**5a**), welcher eine gravimetrische Bestimmung des Cobaltgehaltes im Ausgangsgemisch ermöglicht. Mögliche Reaktionsprodukte des Iods mit dem Cyclopentadien **3** wären dagegen Flüssigkeiten.



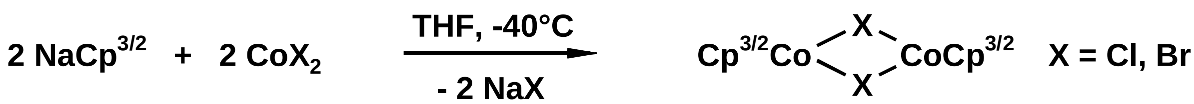
4a **5a**

Schema 3

Die Reaktion verläuft rasch und quantitativ. Die Iodzugabe wird abgebrochen, sobald die IR-Reaktionskontrolle den Verbrauch von **4a** detektieren läßt. Da sich der Cobalt(III)-Komplex **5a** auch zur indirekten Charakterisierung von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) eignet, werden seine analytischen Eigenschaften in Kapitel 3.1.4 abgehandelt.

3.1.2.2 Synthesen aus $NaCp^{3/2}$ und Co(II)-Halogeniden

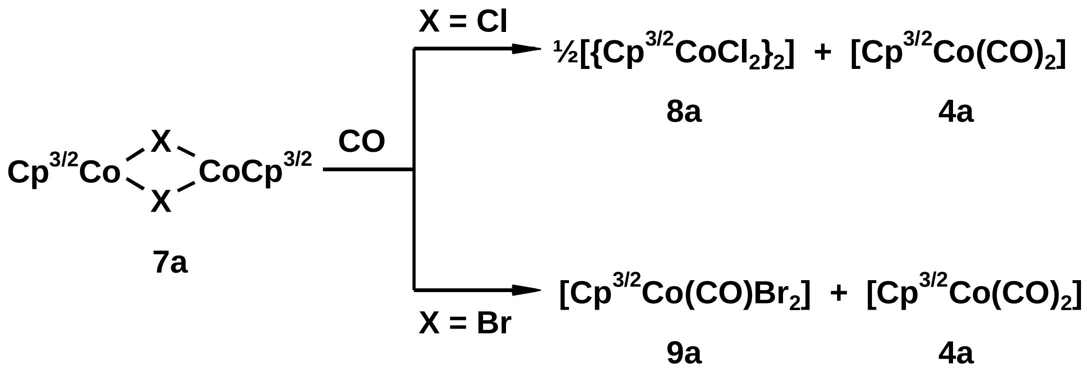
Die Herstellung von Cyclopentadienylcobaltcarbonylen nach dem Disproportionierungsverfahren vollzieht sich in zwei Stufen. Die Umsetzung des metallierten Liganden $NaCp^{3/2}$ (**6a**) mit CoX_2 bei tiefer Temperatur in THF ergibt das verbrückte Cyclopentadienylcobalt(II)-halogenid **7a**, welches *U. Koelle*[27] zuerst mit dem Cp*-Liganden am Cobalt hergestellt hat.



6a **7a**

Schema 4

Im zweiten Schritt wird dieses **7a** durch Einleitung von Kohlenmonoxid disproportioniert. Je nach Wahl des Halogenids erhält man entweder das zweifach verbrückte Cyclopentadienylcobalt(III)-halogenid **8a** (X = Cl) oder das -carbonyldibromid **9a** (X = Br) sowie den gewünschten Carbonylkomplex **4a** (vgl. Schema auf der folgenden Seite). Jedoch führt dieser Weg über z. T. sehr empfindliche Verbindungen, so daß auch hier kleinere Mengen an protoniertem Ligand eingetragen werden.



Schema 5

Um möglichst wenig Hydrolyseprodukte bei der Synthese des Chlorids **7** zu erhalten, ist zur Herstellung des benötigten wasserfreien Cobalt(II)-chlorids vom Standardverfahren mit Thionylchlorid[28] abzusehen: Auf diesem Wege dargestelltes $CoCl_2$ enthält hartnäckig anhaftende Säurespuren, die Teile des Ligandensalzes **6a** hydrolysieren. Eine Trocknung der Hexahydrate $CoX_2 \cdot 6\ H_2O$ im Hochvakuum ist daher vorzuziehen. Bei der Wahl von X = Cl oder Br ist zu beachten:

- Für die Verwendung des Chlorids statt des Bromids spricht, daß die Empfindlichkeit der Zweikernkomplexe **7a** zu den schwereren Halogenhomologen Brom bzw. Iod deutlich zunimmt. Doch scheint die Reaktion bei hochsubstituierten Cp^R-Liganden komplizierter als von *Koelle* für den Fall des Cp* beschrieben. *R. Krammer* konnte bei der Disproportionierung von $[\{Cp^4Co(\mu\text{-}Cl)\}_2]$ neben dem erwarteten Carbonyl das Salz $[\{Cp^4Co\}(\mu\text{-}Cl)_3\text{-}\{CoCp^4\}]_2^+\ [Co_2Cl_6]^{2-}$ isolieren und röntgenographisch charakterisieren.[29]
- Die größere Empfindlichkeit des Bromides **7a** fällt weniger ins Gewicht, wenn **7a** *in situ* weiterverarbeitet wird. Vorteilhaft ist auch, daß das Carbonylbromid **9a** als ein geeignetes Edukt für die reduktive Synthese des dimeren Cobaltcarbonyls $[\{Cp^{3/2}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ erscheint[30]. Damit könnte gerade bei „teuren" Liganden eine bessere Nutzung dieses Ausgangsmaterials erreicht werden.

Fazit: Die Salzmethode ergab bei den orientierenden Versuchen ein reineres Produkt $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) als die Umsetzung des Liganden **3a-c** mit Octacarbonyldicobalt. Der Einsatz des Bromides wird daher bei der Herstellung kleinerer Mengen von reinem **4a** favorisiert. Die effektive Ausbeute bezüglich des eingesetzten Liganden unterschreitet dabei 20% (<50% Ausbeute bei der Metallierung, <50% Ausbeute bei Disproportionierung).
Im Rahmen dieser Arbeit wurde **4a** als Edukt für die Umsetzungen mit weißem Phosphor hauptsächlich aus Octacarbonyldicobalt und **3a-c** synthetisiert, da dieser Weg eine deutlich bessere Ausnutzung des wertvollen Liganden bietet.

3.1.3 Eigenschaften von [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (4a)

Der Cobaltcarbonylkomplex [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**) ist bei Raumtemperatur ein dunkelrotes Öl. Er ist dünnen Schichten lichtempfindlich.

3.1.3.1 **Spektroskopie von [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (4a)**

Der Halbsandwichkomplex [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**) zeigt zwei starke IR-Absorptionen, die sich in den Bereich bereits bekannter Carbonylcyclopentadienylkomplexe des Cobalts einordnen. Die folgende Tabelle ermöglicht den Vergleich.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **4a** zeigt die Signale eines Cp$^{3/2}$-Liganden in spiegelsymmetrischer Umgebung, d. h. man findet ein relatives Integralverhältnis von 1:2:6:6:6:6. Im Einklang mit diesem Befund steht die Anzahl der Resonanzen, die man im ^{13}C-NMR-Spektrum von [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**) detektiert. Neben dem Signal der Carbonylkohlenstoffatome treten neun weitere für den Cp$^{3/2}$-Ring auf.

Tabelle 1. IR-spektroskopische Daten von [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**).

Komplex	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	Lösungsmittel	Lit.
[Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**)	2000 (vs) 1940 (vs)	CH_2Cl_2	-
	2002 (vs) 1940 (vs)	Xylol	
[Cp*Co(CO)$_2$]	1999 (vs) 1935 (s)	CH_2Cl_2	109
[Cp^{4}Co(CO)$_2$]	2003 (vs) 1937 (m)	CH_2Cl_2	24

Tabelle 2. ^{1}H-/^{13}C-NMR-spektroskopische Daten (400/101 MHz) von [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**).

^{1}H-NMR in C_6D_6, 298 K					^{13}C-NMR in $CDCl_3$, 298 K			
δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^{3}J_{HH}$/Hz	Zuordnung	δ/ppm	Multiplizität	$^{1}J_{CH}$/Hz	Zuordnung
2.86	sept	1H	7.27	-C**H**Me$_2$	208.3	s	-	**CO**
2.57	sept	2H	7.27	-C**H**Me$_2$	109.1	s	-	Ring-**C**
1.69	s	6H	-	Ring-C**H$_3$**	108.4	s	-	Ring-**C**
1.20	d	6H	7.27	-CH(C**H$_3$**)$_2$	93.8	s	-	Ring-**C**
1.15	d	6H	7.27	-CH(C**H$_3$**)$_2$	31.4	d	132	-**C**HMe$_2$
1.12	d	6H	7.27	-CH(C**H$_3$**)$_2$	25.0	d	126	-**C**HMe$_2$
					24.1	q	126	-CH(**C**H$_3$)$_2$
					23.1	q	126	-CH(**C**H$_3$)$_2$
					14.0	q	124	-CH(**C**H$_3$)$_2$
					11.9	q	125	Ring-**C**H$_3$

3.1.4 Eigenschaften des Derivates [$Cp^{3/2}Co(CO)I_2$] (**5a**)

Der Cobalt(III)-Komplex **5a** ist ein luftstabiler dunkelvioletter Feststoff. Er ist in Ether oder Methylenchlorid nur mäßig, in Chloroform gut löslich. Die Umkristallisation gelingt durch Überschichtung einer gesättigten Methylenchloridlösung von **5a** mit *n*-Hexan. Beim Versuch einer säulenchromatographischen Aufarbeitung bei Raumtemperatur zersetzt sich **5a** an Aluminiumoxid oder Kieselgel zügig zu einem unlöslichen blauen Rückstand.

3.1.4.1 Spektroskopie von [$Cp^{3/2}Co(CO)I_2$] (5a)

Tabelle 3 ordnet die Absorptionsfrequenz des Carbonyliodids **5a** neben literaturbekannten Daten ein. Die Werte sind auf Grund der verschiedenartigen Probenzubereitungen nicht direkt vergleichbar.

Tabelle 3. IR-spektroskopische Daten von [$Cp^{3/2}Co(CO)I_2$] (**5a**) und Vergleichssubstanzen.

Komplex	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	Probenbereitung	Lit.
[$Cp^{3/2}Co(CO)I_2$] (**4a**)	2049 (vs)	Ether	-
[$CpCo(CO)I_2$]	2045 2068	KBr Nujol	26
[$Cp^{*}Co(CO)I_2$]	2053 (vs)	CH_2Cl_2	109

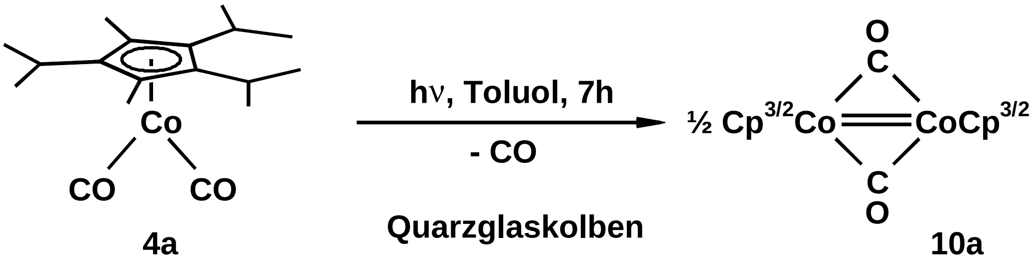
In den NMR-Spektren des Halbsandwichkomplexes **5a** beobachtet man die Signale eines $Cp^{3/2}$-Liganden in spiegelsymmetrischer Umgebung. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt nur eine Art von Methylposition am Fünfring. Die beiden Methylgruppen innerhalb der vicinalen Isopropylreste sind diastereomer und ergeben daher zwei Resonanzen. Die Signale der drei Methinprotonen überlappen sich deutlich.

Tabelle 4. ^{1}H-/^{13}C-NMR-spektroskopische Daten ($CDCl_3$, 298 K, 400/101 MHz) von [$Cp^{3/2}Co(CO)I_2$] (**5a**).

^{1}H-NMR					^{13}C-NMR			
δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^{3}J_{HH}$/Hz	Zuordnung	δ/ppm	Multiplizität	$^{1}J_{CH}$/Hz	Zuordnung
2.96 2.95	sept	3H gesamt	ca. 7	-C**H**Me$_2$	200.4 105.9	s s	- -	**CO** Ring-**C**
2.56	s	6H	-	Ring-C**H**$_3$	105.5	s	-	Ring-**C**
1.58	d	6H	6.78	-CH(C**H**$_3$)$_2$	94.9	s	-	Ring-**C**
1.42	d	6H	7.21	-CH(C**H**$_3$)$_2$	25.3	d	125	-**C**HMe$_2$
1.29	d	6H	7.21	-CH(C**H**$_3$)$_2$	25.0	d	129	-**C**HMe$_2$
					22.9	q	127	-CH(**C**H$_3$)$_2$
					21.6	q	125	-CH(**C**H$_3$)$_2$
					18.4	q	128	-CH(**C**H$_3$)$_2$
					13.6	q	130	Ring-**C**H$_3$

3.1.5 Herstellung von [{Cp$^{3/2}$Co(μ-CO)}$_2$] *(Co=Co)* (**10a**)

Die Synthese des dimeren Komplexes [{Cp$^{3/2}$Co(μ-CO)}$_2$] *(Co=Co)* (**10a**) gelingt nach dem Verfahren von *Brintzinger*[31] durch Photolyse des Monomeren **4a** bei Raumtemperatur in einem Quarzglasgefäß. Die Cobaltdoppelbindung in **10a** erwies sich als ein günstiger Ausgangspunkt für die Herstellung des Dreikernkomplexes [{Cp$^{3/2}$Co}$_3$P$_8$] (**21a**).



Schema 6

Die Ausbeuten bei der Synthese von **10a** sind – bei gegebener Bestrahlungslampe und -apparatur – deutlich von der Eduktkonzentration abhängig. Nur bei sehr geringen Konzentrationen wird das Edukt **4a** völlig umgesetzt. Ansätze von präparativ brauchbarer Größe (ca. 3 mmol [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**)) ergeben eine Ausbeute von 40% d. Th.

3.1.6 Eigenschaften von [{Cp$^{3/2}$Co(μ-CO)}$_2$] *(Co=Co)* (**10a**)

Die hervorstechende Eigenschaft des Komplexes **10a** ist die intensive, smaragdgrüne Farbe seiner Lösungen, die er mit den anderen Komplexen der allgemeinen Zusammensetzung [{Cp^{R}Co(μ-CO)}$_2$] *(Co=Co)* gemein hat. Der dunkelgrüne Feststoff **10a** ist in aliphatischen Lösungsmitteln schwach, in aromatischen gut löslich. In kristalliner Form verträgt er kurzzeitigen Luftkontakt. Er ähnelt darin dem Komplex [{Cp'''Co(μ-CO)}$_2$] und hebt sich deutlich vom Cp*-Derivat[110] ab, das *F. A. Cotton* et al. als sehr luftempfindlich charakterisieren.

Das IR-Spektrum von **10a** zeigt nur ein scharfes und intensives Signal bei 1752 cm^{-1} (vs, Toluol), was auf eine Koplanarität des {Co(μ-CO)}$_2$-Fragmentes schließen läßt. Die Bande der symmetrischen Streckschwingung sollte in einem Ramanspektrum zu detektieren sein. Die Wellenzahl der asymmetrischen Schwingung liegt mit 1752 cm^{-1} am langwelligen Ende des typischen Bereichs für zweifach-verbrückende Carbonylliganden.[32b] Sie unterscheidet sich damit nur unwesentlich von der Bande des Pentamethylcyclopentadienylderivates [{Cp*Co(μ-CO)}$_2$], die bei 1756 cm^{-1} (Toluol[31]) gefunden wird.

Die ^{13}C-/^{1}H-NMR-spektroskopischen Daten von [{Cp$^{3/2}$Co(μ-CO)}$_2$] (**10a**) in Tabelle 5 auf der folgenden Seite zeigen zwei symmetrieäquivalente Cp$^{3/2}$-Liganden an. Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man wieder eine Überlappung der Methinprotonensignale. Die Resonanzlage des verbrückenden Carbonylkohlenstoffatoms im ^{13}C-NMR-Spektrum von **10a** ist gegenüber dem Edukt [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**) geringfügig zu höherem Feld verschoben.

Tabelle 5. ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten (400/101 MHz) von [{Cp$^{3/2}$Co(μ-CO)}$_2$] (**10a**).

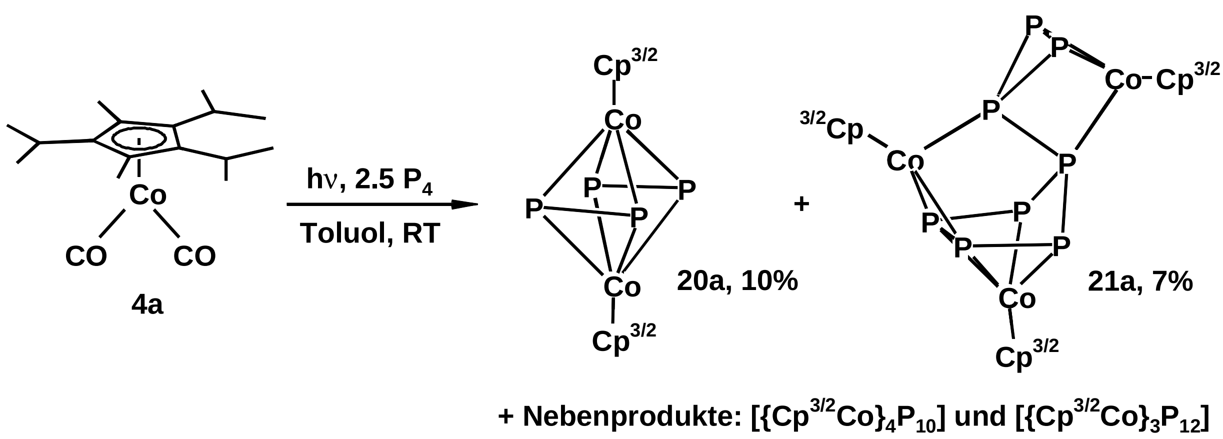
^{1}H-NMR in C_6D_6, 298 K					^{13}C-NMR in C_6D_6, 318 K			
δ/ppm	Multi-plizität	rel. Integral	$^3J_{HH}$/Hz	Zuordnung	δ/ppm	Multi-plizität	$^1J_{CH}$/Hz	Zuordnung
2.79	sept	4H	ca. 7	-C**H**(CH$_3$)$_2$	194.6	s	-	μ-**C**O
2.24	s	12H	-	Ring-C**H**$_3$	101.5	s	-	Ring-**C**
1.79	sept	2H	7.21	-C**H**(CH$_3$)$_2$	100.9	s	-	Ring-**C**
1.11	d	24H	7.21	-CH(C**H**$_3$)$_2$	94.2	s	-	Ring-**C**
0.67	d	12H	6.78	-CH(C**H**$_3$)$_2$	24.1	d	127	-C**H**Me$_2$
					23.9	d	125	-C**H**Me$_2$
					23.0	q	125	^{i}Pr-**C**H$_3$
					22.3	q	126	^{i}Pr-**C**H$_3$
					21.8	q	126	^{i}Pr-**C**H$_3$
					9.4	q	127	Ring-**C**H$_3$

3.2 Umsetzungen von [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (4a) mit weißem Phosphor

Die Umsetzungen von [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**) mit weißem Phosphor gliedern sich in die beiden Kategorien Cothermolysen und Cophotolysen. Über Reaktionen mit alkylierten Carbonylcyclopentadienylkomplexen [Cp^{R}Co(CO)$_2$] berichteten – wie einleitend dargelegt – bereits *M. Swarowsky*[23] (nur Thermolysen) und *G. Berg.*[24][33]

3.2.1 Cophotolyse von [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**) und weißem Phosphor

Zunächst galt es zu untersuchen, ob sich die recht selektive Synthese des Dreikernkomplexes [{Cp'''Co}$_3$P$_{12}$] auf Verbindungen mit dem neuen Cp$^{3/2}$-Liganden würde übertragen lassen. Dies sollte ein neues Licht auf den Befund von *G. Berg* werfen, daß sich dieser Typus „Co$_3$P$_{12}$" nur mit dem Tri-*t*-butyl-cycloplentadienylliganden am Cobalt beobachten läßt. Die Photolysen des Halbsandwichkomplexes [Cp$^{3/2}$Co(CO)$_2$] (**4a**) mit weißem Phosphor ergaben jedoch ein breiteres Produktspektrum.



Schema 7

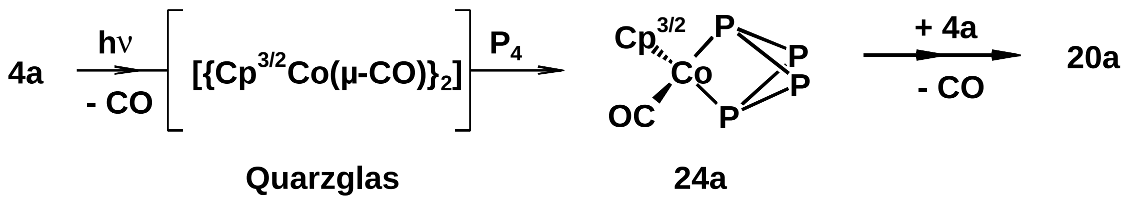
Die Decarbonylierung von **4a** bei einer Photolyse verläuft deutlich langsamer als unter thermolytischen Bedingungen. Die Reaktion läßt sich – mit der hier verwendeten TQ 150-Bestrahlungslampe – am günstigsten bei einer Ansatzgröße von 3 mmol $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) und ca. 8 mmol P_4 in 100 ml Toluol durchführen. Eine Verdünnung verlangsamt die Reaktion weiter und verringert den Umsatz. Bei größerer P_4-Konzentration wird der Lampenkörper dagegen nach kurzer Zeit durch einen rotbraunen Niederschlag belegt, welcher die UV-Strahlung absorbiert und die Reaktion schließlich stoppt. Es handelt sich dabei vermutlich um roten Phosphor.

Der Einsatz einer Bestrahlungsapparatur mit einem Quarzglaskolben brachte keinen Unterschied zur konventionellen Bestrahlung. Die Bildung von $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**) und $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**) verlangsamt sich eher, da es zu vermehrten Abscheidungen am Lampenkörper kommt.

Das Produktspektrum ist wenig anfällig gegenüber Variationen der Stöchiometrie. Dies dürfte auch an der mäßigen Löslichkeit des weißen Phosphors liegen. Die Verwendung von THF als Lösungsmittel, das eine höhere Stationärkonzentration des P_4 gewährleisten und den Niederschlag an der Lampe in Lösung halten sollte, hatte keinen erkennbaren Einfluß. Auch hier kommt es zu Abscheidungen am Lampenkörper.

Ein orientierender Versuch in der Quarzglasapparatur mit der Eduktstöchiometrie von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$:P_4 = 1:1 ließ neben den bereits genannten Produkten **20a** und **21a** eine kleine Menge einer Verbindung entstehen, die an Hand ihrer ^{31}P-NMR-chemischen Verschiebung eindeutig als $[Cp^{3/2}Co(CO)P_4]$ (**24a**) identifiziert werden kann (^{31}P-NMR-Daten: *Experimenteller Teil*, S. 96). Die analoge Cp*-Verbindung **24e** ist röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.[34]

Es handelt sich dabei um die phosphorreichste Verbindung mit dem $\{Cp^{3/2}Co\}$-Fragment. Dieser scheinbare Widerspruch kann hypothetisch geklärt werden: Die Bestrahlung mit der Quarzlampe läßt eine kleine Konzentration der Verbindung $[\{Cp^{3/2}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ (**10a**) entstehen, die unter photochemischen Bedingungen sofort mit P_4 zu $[Cp^{3/2}Co(CO)P_4]$ (**24a**) reagieren kann.



Schema 8

Die analoge Cp*-Verbindung[23] **24e** entsteht aus den gleichen Edukten thermisch ab 60 °C innerhalb von 30 Minuten. Es handelt sich bei **24** um eine Vorstufe auf dem Weg zum thermisch und photochemisch sehr robusten Komplex $[\{Cp^RCo\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20**).

3.2.2 Cothermolyse von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (4a) und weißem Phosphor

Das Produktspektrum einer Cothermolyse der Edukte $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) und P_4 unterscheidet sich nicht wesentlich von der Situation der Photolyse. Nach drei Stunden in siedendem Decalin findet man erwartungsgemäß nur carbonylfreie Verbindungen. Die Ausgangsverbindung $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) ist jedoch thermisch deutlich belastbarer als z. B. $[Cp^*Co(CO)_2]$ (**4e**) (s. a. Diskussion dort, Kap. 7.1).

Tabelle 6 stellt die Ergebnisse im Überblick dar: Keines der Produkte **20a** bis **24a** wird besonders begünstigt. Längere Thermolysen bei 140 °C in Xylol erhöhen die Ausbeuten nicht, allerdings wird $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**) wohl langsamer zersetzt als die Dreikernkomplexe $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**) bzw. $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**). Eine bevorzugte Bildung des Vierkernkomplexes $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**) unter forcierten thermischen Bedingungen ist beim $Cp^{3/2}$-Liganden wenig signifikant.

Tabelle 6. Ausbeuten der Cothermolysen von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) und P_4. Stöchiometrie Co:P ≈ 1:9.

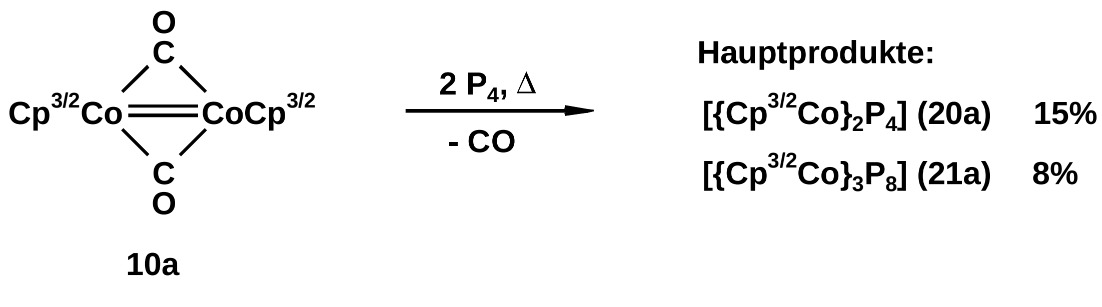
Bedingungen	$[\{Cp^{3/2}Co\}_2P_4]$ (**20a**)	$[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**)	$[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**)	$[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**)
Xylol, 24 h	15%	4%	5%	4%
Xylol, 48 h	15%	3%	8%	-
Decalin, 3 h	10%	Spuren	3%	3%
Decalin, 6 h	8%	Spuren	7%	-

Die säulenchromatographische Aufarbeitung der Thermolyseansätze gestaltet sich schwierig, da sich die drei- und vierkernigen Komplexe in ihrem Laufverhalten recht ähnlich sind. Die mittlere Fraktion, die $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**) enthält, überlappt deutlich mit der angrenzenden Fraktion von **21a**. Dadurch werden die erzielbaren Ausbeuten reduziert: Die in Tabelle 6 angegeben Daten basieren im wesentlichen auf den isolierten Mengen.

Es sei darauf hingewiesen, daß die Molmasse des Komplexes $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**) um rd. 200 g/mol höher liegt als diejenige des Komplexes $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**). Dennoch wird **23a** bei der chromatographischen Aufarbeitung *nach* **22a** von der Säule entnommen. Das Elutionsverhalten dieser Verbindungen wird offensichtlich stärker durch die Ligandeneigenschaften als durch ihre absolute Masse bestimmt.

3.2.3 Cothermolyse von $[\{Cp^{3/2}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ (**10a**) und weißem Phosphor

Die bisher geschilderten Umsetzungen ergaben recht unspezifische Produktverteilungen. Es galt daher zu klären, ob die Umsetzung des zweikernigen Carbonyls $[\{Cp^{3/2}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ (**10a**) mit P_4 die Bildung einzelner Produkte begünstigen würde. Bei der Cothermolyse von **4a** und P_4 wurde das Auftreten von **10a** IR-spektroskopisch nur bei geringeren Phosphorkonzentrationen beobachtet (vgl. Schema 8).



Schema 9

Die thermische Stabilität des dimeren Carbonyls **10a** ist auffällig. Der analoge Cp*-Komplex **10e** reagiert bereits bei 60 °C zügig mit weißem Phosphor. Bei Verbindung **10e** findet man

dagegen noch nach 50 Stunden in siedendem Xylol Reste des Eduktes. Dies steht im Einklang mit der ebenfalls recht geringen Reaktivität des $[\{Cp'''Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ *(Co=Co)*, die *G. Berg*[77] beschreibt. Offensichtlich manifestiert sich hier der sterische Schutz der Metall-Metall-Bindung durch die aufwendige Substitution an den Cp-Ringen.
Obwohl die Cothermolyse von **10a** gegenüber **4a** keine neuen Produkte entstehen läßt und die Ausbeuten im Hinblick auf die ungünstige Zugänglichkeit des dimeren Carbonyls **10a** als mäßig zu bezeichnen sind, ist diese Umsetzung wertvoll: Sie ist der aktuell beste Zugang zum Dreikernkomplex $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**), weil das Problem einer Abtrennung von Verbindung $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**) nicht auftritt.
Die Cophotolyse von **10a** und weißem Phosphor wurde ebenfalls untersucht. Auch bei Bestrahlung mit einer Quarzkolbenlampe konnte keine nennenswerte Umsetzung der Edukte erreicht werden.

Die weiteren Eigenschaften aller aufgeführten Verbindungen werden gemeinsam mit analogen Komplexen der Liganden Cp* und Mono- bis Tris(trimethylsilyl)Cp diskutiert. Es finden sich im einzelnen:

- $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**): ab S. 41
- $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**): ab S. 61
- $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**): ab S. 66
- $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**) ab S. 79

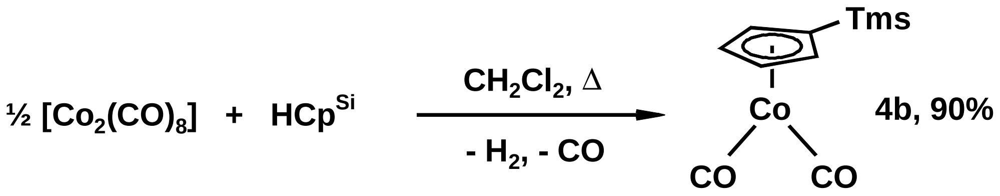
3.3 Orientierender Versuch

In einem orientierenden Versuch wurde die Verwendung von $Li_3P_7\cdot 3\,DME$ als Edukt untersucht. Li_3P_7 erwies sich bereits als geeignet, um die Vierkernkomplexe $[\{COT''M\}_4P_{14}]$[35] durch Umsetzung mit den Halbsandwichkomplexen $[COT''MCl_2(tol)]$ (M = Hf, Zr) herzustellen. Dieser Weg, welcher sich an die Synthese von $[\{Ni(PBu_3)_2\}_4P_{14}]$[36] nach *D. Fenske* und Mitarbeitern anlehnt, zeigte sich der zuvor ausgearbeiteten Kurzzeitthermolyse[37] von P_4 und $[COT''Hf(\eta^4\text{-}C_4H_6)]$ deutlich überlegen.
In der gleichen Publikation *Fenskes* wird über eine Umsetzung von LiCp* und $CoCl_2$ mit $P_7(SiMe_3)_3$ durch Diffusion der Edukte berichtet, die $[\{Cp^*Co\}_3P_6]$ sowie zahlreiche uncharakterisierte Produkte in niedrigen Ausbeuten ergab.
Uns schien daher die Umsetzung der wesentlich schwerer löslichen Edukte $[Cp^{3/2}Co(CO)I_2]$ (**5a**) (IR-Sonde!) und $Li_3P_7\cdot 3\,DME$ aussichtsreich. Diese Verbindungen reagieren bei 0 °C in Hexan innerhalb einer Stunde ab. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Extraktion mit C_6D_6 wurden NMR-Reaktionsspektren aufgenommen. Im ^{31}P-NMR-Spektrum werden nur geringe Spuren von unbekannten Spinsystemen im Bereich von ca. ±150 ppm detektiert (Abbildung im *Experimentellen Teil*, S. 98). Dagegen weist das ^1H-NMR-Spektrum trotz komplizierter Erscheinung auf definierte Verbindungen hin. Wegen der schlechten Zugänglichkeit des Eduktes $Li_3P_7\cdot 3\,DME$[38] aus Methyllithium und P_4 wurde aber auf weitere Untersuchungen verzichtet.

4 Cp^{Si} – Ein monosilylierter Ligand

4.1 Eigenschaften und Synthesen der Edukte

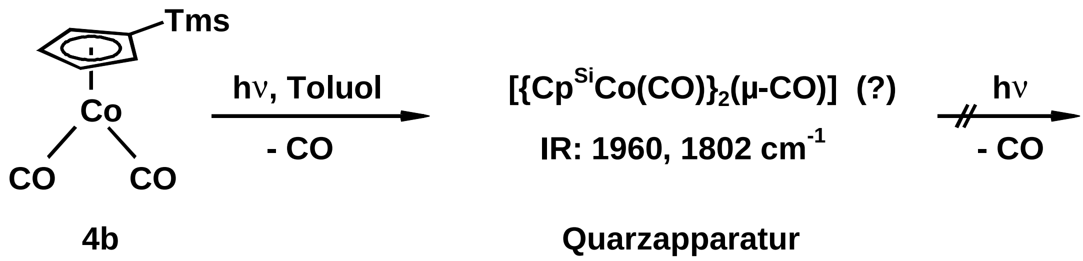
Die Synthese von [Cp^{Si}Co(CO)$_2$] (**4b**) ist schon seit längerem literaturbekannt.[39][40][49] Es handelt sich um die Darstellung in 56%iger Ausbeute aus Octacarbonyldicobalt und HCp^{Si} ohne den Zusatz von 1,3-Cyclohexadien. Bei unseren eigenen Umsetzungen analog der Herstellung von [Cp*Co(CO)$_2$] (**4e**)[109] (mit 1,3-Cyclohexadien) wurde ein Umsatz von 90% erreicht.



Schema 10

In der Literatur findet sich z. B. die Cyclooligomerisation von Tolan[48] unter Einsatz des [Cp^{Si}Co(CO)$_2$] (**4b**) beschrieben (vgl. *Einleitung*). Trotz dieser Ergebnisse fand **4b** nach unserem Wissen bisher keine Verwendung in der Chemie unsubstituierter P$_n$-Komplexe.

Die Herstellung eines dimeren Carbonyls [{Cp^{Si}Co(μ-CO)}$_2$] *(Co=Co)* durch Photolyse von **4b** in einer Quarzglasapparatur gelingt nicht. Komplex **4b** hebt sich damit von der Reaktivität der alkylierten Carbonyle [Cp^{R}Co(CO)$_2$] ab. Bei einem Versuch konnte lediglich eine geringe Menge eines Produktes erzeugt werden, das IR-Absorptionen im Bereich um 1960 cm^{-1} und bei 1802 cm^{-1} aufweist. Eine weitere Decarbonylierung konnte unter den gewählten Bedingungen nicht erreicht werden.



Schema 11

Ein Vergleich mit der Literatur legt die Vermutung nahe, daß es sich hier um ein Cp^{Si}-Analogon der Verbindung [{CpCo(CO)}$_2$(μ-CO)][41] (IR: 1965, 1814 cm^{-1}) handelt, die von *K. P. C. Vollhardt* et al. beschrieben wurde. Das IR-Spektrum der Lösung findet sich im *Experimentellen Teil* in Abbildung 13, S. 101. Von weiteren Versuchen wurde abgesehen.

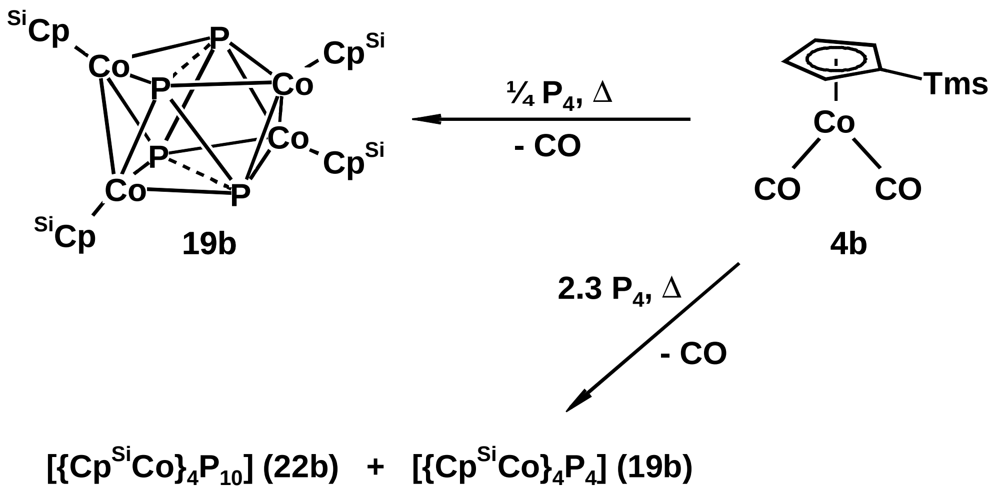
4.2 Umsetzungen von [Cp^{Si}Co(CO)$_2$] (4b) mit weißem Phosphor

Das Produktbild der Umsetzungen von **4b** und weißem Phosphor ist sehr abhängig von der Stöchiometrie und den speziellen Reaktionsbedingungen (Thermo- vs. Photolyse).

Als problematisch erwies sich die säulenchromatographische Aufarbeitung der neuen P$_n$-Komplexe. Das Edukt [Cp^{Si}Co(CO)$_2$] (**4b**) ist sowohl gegen Kieselgel wie auch gegen verschiedene Sorten Aluminiumoxide stabil. Dennoch hinterlassen alle Fraktionen mit Cp^{Si}-haltigen P_n-Komplexen graue Zersetzungsspuren auf dem Säulenmaterial und laufen zusehends schwerer. Auch Aufarbeitungsversuche bei tieferen Temperaturen blieben ohne Erfolg. Der beste Weg ist bisher der Einsatz möglichst kurzer Säulen, schnelle Elution bei Raumtemperatur und das Verwerfen der Mischbereiche.

4.2.1 Cothermolysen von [$Cp^{Si}Co(CO)_2$] (**4b**) und weißem Phosphor

Die thermolytischen Umsetzungen von [$Cp^{Si}Co(CO)_2$] (**4b**) mit weißem Phosphor ergeben je nach Stöchiometrie ein recht einfaches Bild. Man erhält bei Phosphorunterschuß selektiv und in sehr guten Ausbeuten den Vierkernkomplex [{$Cp^{Si}Co$}$_4P_4$] (**19b**). Es handelt sich um ein neues Derivat in der Serie von [{Cp^RCo}$_4P_4$]-Komplexen.
Wesentlich interessanter ist hier jedoch die Erkenntnis, daß man unter keiner der untersuchten Bedingungen thermisch einen Zweikernkomplex „[{$Cp^{Si}Co$}$_2P_4$]“ erzeugen kann, wie er bei einer Vielzahl Cp^R-Liganden (NB: außer im Falle des Cp' = $C_5H_4{}^tBu$) bereitwillig entsteht.



Schema 12

Ein hoher Phosphorüberschuß, etwa {$Cp^{Si}Co$}:P = 1:9, favorisiert die Bildung eines P_{10}-Komplexes [{$Cp^{Si}Co$}$_4P_{10}$] (**22b**). Trotzdem werden noch 10% an [{$Cp^{Si}Co$}$_4P_4$] (**19b**) isoliert. Ein deutlicher Unterschied zur Situation z. B. beim Cp"-Liganden: *T. Mohr* resp. *M. Swarowsky* konnten zeigen, daß hier die Stöchiometrie eindeutig über die Bildung von [{Cp"Co}$_4P_4$][42] einerseits oder [{Cp"Co}$_4P_{10}$][23] andererseits entscheidet.

Tabelle 7. Ausbeuten der Cothermolysen von [$Cp^{Si}Co(CO)_2$] (**4b**) und P_4 in Xylol.

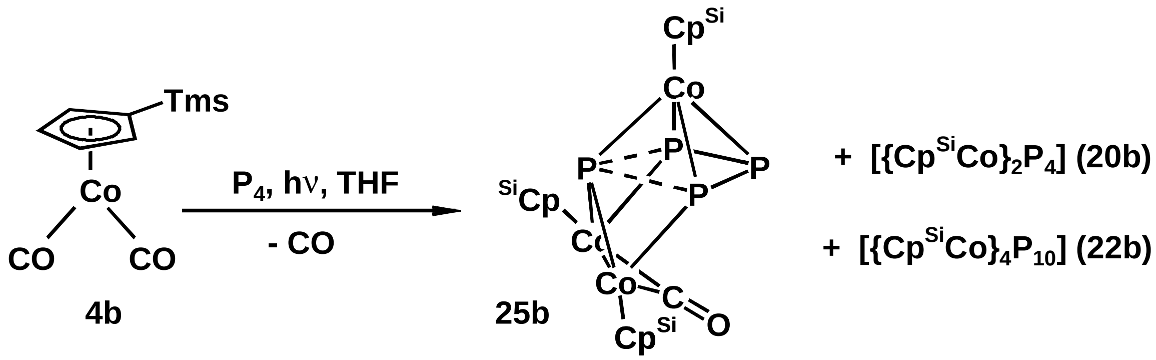
Stöchiometrie Co:P	Dauer/h	[{$Cp^{Si}Co$}$_4P_4$] (**19b**)	[{$Cp^{Si}Co$}$_4P_{10}$] (**22b**)
1: 0.9	24	75% (81% bzgl. P)	-
1:4	2	60%	-
1:9	2	10%	20%

Im ^{31}P-NMR-Reaktionsspektrum einer Lösung mit hohem Phosphorüberschuß läßt sich außerdem ein sehr breites Signal bei –460 ppm erkennen.

4.2.2 Cophotolysen von $[Cp^{Si}Co(CO)_2]$ (**4b**) und weißem Phosphor

Die Photolysen von $[Cp^{Si}Co(CO)_2]$ (**4b**) und weißem Phosphor ergänzen gut das Synthesepotential der Thermolysen. Die „thermodynamische Senke“, in welcher das Molekül $[\{Cp^{Si}Co\}_4P_4]$ (**19b**) liegt, wird hier völlig gemieden. Statt dessen wird nun der Komplex $[\{Cp^{Si}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20b**) gebildet, welcher im thermischen Fall überhaupt nicht detektierbar ist.

Ebenso bildet sich der neue carbonylhaltige Komplex $[\{Cp^{Si}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25b**) nur auf photochemischem Wege. Geringere Mengen an P_4 begünstigen seine Entstehung. Insgesamt ist die Reaktion wenig durch die Stöchiometrie der eingesetzten Edukte beeinflußbar. Der schon erwähnte Vierkernkomplex $[\{Cp^{Si}Co\}_4P_{10}]$ (**22b**) entsteht auch bei diesem Experiment wieder.



Schema 13

Es ist anzumerken, daß der Gesamtumsatz bei allen Photolysen sehr niedrig liegt. Auch sei noch einmal auf die schlechte Toleranz der Cp^{Si}-Komplexe gegenüber der säulenchromatographischen Aufarbeitung hingewiesen. Die Ausbeuten wären durch geeignetere Aufarbeitungen deutlich zu steigern. Dies stört besonders bei den Photolyseexperimenten, die wegen apparativer Vorgaben (Lampe) auf kleinere Ansätze beschränkt bleiben.

Tabelle 8. Ausbeuten bei den Cophotolysen (THF, RT, Pyrex-Glas) von $[Cp^{Si}Co(CO)_2]$ (**4b**) und P_4.

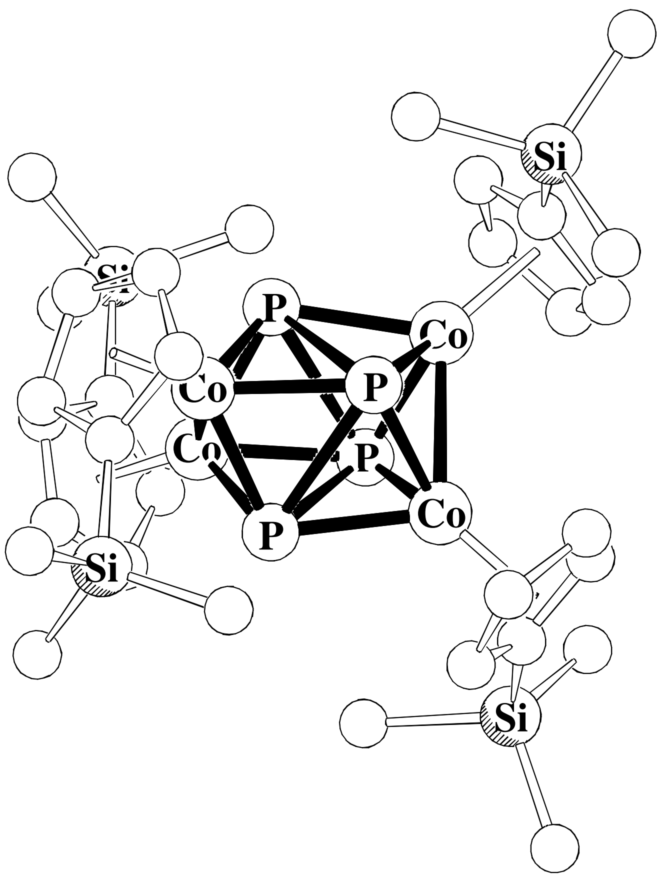
Stöchiometrie Co:P	$[\{Cp^{Si}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25b**)	$[\{Cp^{Si}Co\}_2P_4]$ (**20b**)	$[\{Cp^{Si}Co\}_4P_{10}]$ (**22b**)
1:10	10%	5%	5%
1:4	12%	2%	5%

4.3 Eigenschaften des Vierkernclusters [{Cp^{Si}Co}$_4$P$_4$] (19b)

Weil der Cluster [{Cp^{Si}Co}$_4$P$_4$] (**19b**) nur mit dem Trimethylsilyl-Cp-Liganden und nicht mit Cp^{Si2} oder Cp^{Si3} entsteht, soll er im Kontext dieses Kapitels isoliert diskutiert werden. Es handelt sich bei **19b** um einen dunkelolivgrünen Feststoff, der stets feinkristallin anfällt. Auch Verbindung [{Cp^{Si}Co}$_4$P$_4$] (**19b**) hinterläßt bei der Aufarbeitung graue Spuren auf dem Säulenmaterial. Wegen der hohen erzielbaren Ausbeuten stellt dies aber kein Problem dar. Der Komplex löst sich in Aliphaten mäßig gut, in aromatischen oder halogenierten Lösungsmitteln gut bis sehr gut.
Trotz dieser hohen Kristallisationsneigung ist es sehr schwierig, Einkristalle von **19b** für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Unter dem Mikroskop weisen fast alle Kristalle einspringende Winkel oder ähnliche Merkmale auf, die eine Verzwilligung vermuten lassen. Als kurioses Einzelstück wuchs aus einer Methylenchloridlösung ein Kristall mit Kantenlängen von 7 x 5 x 4 mm, der in der Mitte eine Versetzung seines Baus von rd. 15 Grad besitzt.

4.3.1 Struktur von [{Cp^{Si}Co}$_4$P$_4$] (**19b**)

Ein mäßig geeignet scheinender Kristall von [{Cp^{Si}Co}$_4$P$_4$] (**19b**) erwies sich im Lauf der röntgenographischen Untersuchung als Trilling. Die Schweratome lassen sich lokalisieren, allerdings kann die Struktur vorläufig nicht verfeinert werden. Es wird daher auf die Angaben von konkreten Werten für Abstände und Winkel verzichtet.
Das Schweratomgerüst von [{Cp^{Si}Co}$_4$P$_4$] (**19b**) ist zwischen den Kategorien „Dreiecksdodekaeder“ bzw. „quadratisches Antiprisma“ zu beschreiben.



Mittelwerte (vorläuf.)

d(P-P) 2.6 Å

d(Co-Co) 2.5 Å

Abbildung 1. Vorläufiges Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von [{Cp^{Si}Co}$_4$P$_4$] (**19b**).

4.3.2 Spektroskopische Eigenschaften von $[\{Cp^{Si}Co\}_4P_4]$ (**19b**)

Der symmetrische Bau von Cluster **19b** findet auch in der Einfachheit seiner NMR-spektroskopischen Daten eine Entsprechung. Tabelle 9 gibt sie im Überblick wieder. Die verbreiterten ^{1}H-NMR-Signale der Ringprotonen lassen bei Raumtemperatur keine Bestimmung der Kopplungskonstanten zu.

Tabelle 9. ^{1}H- und ^{31}P-NMR-spektroskopische Daten (C_6D_6, 298 K, 400/162 MHz) von $[\{Cp^{Si}Co\}_4P_4]$ (**19b**).

^{1}H-NMR			^{31}P-NMR
δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	*δ*/ppm (Multiplizität)
0.29	s	36H	497.9 (s)
5.35	m, br	8H	
5.01	m, br	8H	

5 Cp^{Si2} – Parallelen zu Cp''

5.1 Ausgangslage

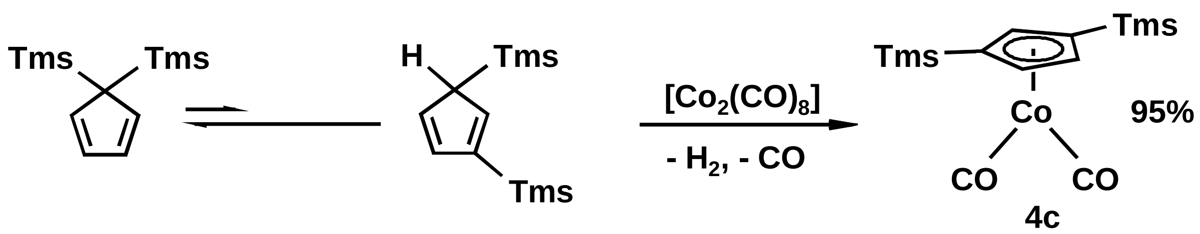
Die Chemie der Cobaltkomplexe mit einem η^5-1,3-Bis(trimethylsilyl)Cp-Liganden zeigt eine Reihe von Parallelen zu den wohluntersuchten Cobaltverbindungen mit dem 1,3-Di-*t*-butyl-Cp-Liganden. Der elektronische Effekt der Ligandensubstitution scheint gegenüber sterischen Ligandeneigenschaften untergeordnet.

In der Reihe der mono- bis trisilylierten Cp-Verbindungen ist die Stabilität der 1,3-Bis(trimethylsilyl)Cp-Komplexe auffällig. Schon das Edukt [Cp^{Si2}Co(CO)$_2$] (**4c**) ist signifikant robuster gegen kurzen Luftkontakt als die mono- oder trisilylierten Vertreter dieser Verbindungsklasse. Das gilt auch für P$_n$-Komplexe mit diesem Liganden. Zudem stellt der Cp^{Si2}-Ligand bei der Aufarbeitung einen guten Kompromiß zwischen den Kriterien „Anfälligkeit gegenüber dem Säulenmaterial“ und „erzielbare Trennwirkung“ dar.

Seine Verbindungen besitzen nach den bisherigen Erfahrungen sehr gute Kristallisationseigenschaften. Auf die unproblematische und effektive Synthese des Liganden wurde bereits in der *Einleitung* hingewiesen. Diese Merkmale lassen seine Verwendung bei weiteren Übergangsmetallen reizvoll erscheinen.

5.2 Synthese von [Cp^{Si2}Co(CO)$_2$] (4c)

Die Synthese von [Cp^{Si2}Co(CO)$_2$] (**4c**) verläuft analog zur Herstellung von [Cp''Co(CO)$_2$]. Obgleich der Ligand HCp^{Si2} in Lösung hauptsächlich als 1,1-Bis(trimethylsilyl)Cp vorliegt,[106] reagiert aus dem Gleichgewicht[105] des 1,3-silatropen *shifts* die 1,3-Form genauso wie das 1,3-Di-*t*-butyl-Cp. Man beobachtet bei der Reaktion keine Abspaltung einer Silylgruppe. Auch ein denkbares 1,2-Bis(trimethylsilyl)-Produkt wird nicht gefunden.



Schema 14

In der Literatur ist der Halbsandwichkomplex **4c** entgegen einem Zitat von *H. Bönnemann*[112] bisher nicht bekannt geworden. Eine interessante Mitteilung findet sich jedoch über einen anderen Cp^{Si2}Co(I)-Komplex. *F. Scott* berichtet in einer Kurzmitteilung[43] über eine Silylierung mit dem Basensystem Kalium-*tert*-butanolat/Butyllithium und TmsCl direkt in der Ligandensphäre von 2-Methyl-butadien-cyclopentadienylcobalt(I). Es entsteht ein Gemisch von 1,2- und 1,3-bis(trimethylsilyl)substituierten Cobalt(I)-komplexen.

Verbindung **4c** ist bei Raumtemperatur ein dunkelrotes Öl. In einem orientierenden Versuch wurde die Möglichkeit[25] einer thermischen Synthese von [{Cp^{Si2}Co(μ-CO)}$_2$] *(Co=Co)* untersucht. In siedendem Toluol findet ein nur geringer Umsatz statt. Erst nach 20 Stunden Rückfluß in Xylol haben sich ca. 50% von **4c** umgesetzt. Eine neu entstandene Bande bei 1785 cm^{-1} wird dem Komplex [{Cp^{Si2}Co(μ-CO)}$_2$] *(Co=Co)* zugeordnet. Die Isolation auf dem Weg der säulenchromatographischen Aufarbeitung ist möglich. Da das Produkt bisher nicht vollständig charakterisiert wurde, werden hier keine Daten aufgeführt.

Abschließend sind noch die IR- und NMR-spektroskopischen Daten des monomeren Carbonyls [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) in einer Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle 10. IR-, ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten (298 K, 400/101 MHz) von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**).

IR-Banden (CH_2Cl_2, $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}): 2018 (vs), 1954 (vs)							
^{1}H-NMR in C_6D_6				^{13}C-NMR in $CDCl_3$			
δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	Zuordnung	δ/ppm	Multiplizität	$^1J_{CH}$/Hz	Zuordnung
4.78	s, br	2H	Ring-C**H**	204.9	s	-	**CO**
4.77	s, br	1H	Ring-C**H**	97.7	s	-	Ring-**C**
1.20	s	18H	-Si(C**H**$_3$)$_3$	93.0	d	173	Ring-**C**H
				92.1	d	180	Ring-**C**H
				-0.1	q	119	-Si(**C**H$_3$)$_3$

5.3 *Umsetzungen von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (4c) mit weißem Phosphor*

Die thermischen Reaktionen von [Cp"$Co(CO)_2$] wurden von *M. Swarowsky* eingehend untersucht.[23] Im Falle des Cp"-Liganden gelang es jedoch nicht, geeignete Kristalle für Röntgenstrukturanalysen zu züchten. Einige photochemische Umsetzungen von [Cp"$Co(CO)_2$] und P_4 wurden später von *M. Scheer* et al. publiziert.[44][45]

5.3.1 Cothermolysen mit [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) und weißem Phosphor

Die Thermolysechemie von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) und weißem Phosphor wird dominierend von der Verbindung [{$Cp^{Si2}Co$}$_4P_{10}$] (**22c**) geprägt. Diesem Vierkernkomplex kommt als „Stabilomer" in der P_n-Chemie des Cobalts und des Rhodiums eine entscheidende Bedeutung zu.

Unabhängig von der Stöchiometrie bilden sich thermisch ausschließlich die beiden Komplexe [{$Cp^{Si2}Co$}$_2$(μ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20c**) und [{$Cp^{Si2}Co$}$_4P_{10}$] (**22c**). Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur oder Verlängerung der Thermolysedauer läßt sich dabei **22c** selektiv herstellen. Seine Ausbeute kann so weit gesteigert werden, daß das Cobaltedukt **4c** quasi quantitativ genutzt wird. Komplex **20c** kann unter forcierter thermischer Belastung in **22c** umgewandelt werden. Diese Reaktion verläuft auch ohne den Zusatz von weißem Phosphor (orientierender Versuch, ^{31}P-NMR-Kontrolle).

Tabelle 11. Ausbeuten der Cothermolysen von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) und P_4. Stöchiometrie Co:P $\approx$ 1:9.

Bedingungen	[{$Cp^{Si2}Co$}$_2P_4$] (**20c**)	[{$Cp^{Si2}Co$}$_4P_{10}$] (**22c**)
Toluol, 80 h	20%	40%
Xylol, 6 h	21%	20%
Xylol, 72 h	-	87% (Optimum)
Decalin, 18h	Spuren	76%

Das Bild gleicht – bei besseren Ausbeuten – der Situation beim Cp"-Liganden. Hinweise auf die Existenz eines „[$Cp^{Si2}Co_3P_{12}$]“ wurden nicht gefunden. In orientierenden Versuchen (NMR-Reaktionskontrolle) wurde ausgeschlossen, daß ein Phosphorunterschuß ggü. dem {$Cp^{Si2}Co$}-Fragment oder eine kürzere Thermolysedauer (Toluol, 110 °C) ein anderes Produktbild ergeben.
Die beiden Verbindungen [{$Cp^{Si2}Co$}$_2$(μ,η$^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20c**) und [{$Cp^{Si2}Co$}$_4P_{10}$] (**22c**) konnten röntgenographisch untersucht werden. Die Diskussion ihrer Strukturen findet sich auf S. 41 bzw. auf S. 50.

5.3.2 Cophotolysen von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) und weißem Phosphor

Auch photolytische Umsetzungen von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) mit weißem Phosphor werden von den beiden Komplexen **4c** und **22c** dominiert. Sie sind ab 10fachem P-Atomüberschuß einziges Produkt. Eine Folgereaktion von [{$Cp^{Si2}Co$}$_2$(μ,η$^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20c**) zum Vierkernkomplex [{$Cp^{Si2}Co$}$_4P_{10}$] (**22c**) wie im thermischen Fall ist nicht zu beobachten. Beide Moleküle sind im Rahmen unserer Beobachtungen inert gegen photolytische Zersetzung.

Tabelle 12. Ausbeuten bei der Cophotolyse (THF, RT, Pyrex-Glas) von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) und P_4.

Stöchiometrie Co:P	[{$Cp^{Si2}Co$}$_3P_4$(CO)] (**25c**)	[{$Cp^{Si2}Co$}$_2P_4$] (**20c**)	„[{$Cp^{Si2}Co$}$_3P_8$]” (**21c**)	[{$Cp^{Si2}Co$}$_4P_{10}$] (**22c**)
1:10	-	15%	-	15%
1:6	Spuren	15%	Spuren	14%
1:1.2	30%	10%	-	Spuren

Unterhalb einer Stöchiometrie von {$Cp^{Si2}Co$}:P = 1:6 bilden sich Spuren eines Komplexes, der die Zusammensetzung „[{$Cp^{Si2}Co$}$_3P_8$]“ besitzen sollte (^{31}P-NMR-chemische Verschiebungen). Seine Isolierung steht derzeit noch aus. Reduziert man den Phosphoranteil weiter bis hinauf zu {$Cp^{Si2}Co$}:P = 1:1.2, so entsteht auf Kosten dieses „[{$Cp^{Si2}Co$}$_3P_8$]“ eine andere neue Verbindung, welche als [{$Cp^{Si2}Co$}$_3P_4$(CO)] (**25c**) identifiziert werden konnte. Ein Vergleich seiner ^{31}P-NMR- und IR-spektroskopischen Daten mit dem literaturbekannten Komplex [{Cp"Co}$_3P_4$(CO)] bringt einige Abweichungen von letzterem zu Tage, die in Kap. 8.3 ab S. 50 behandelt werden.

5.3.3 Orientierender Versuch

Der Vierkernkomplex **22c** ist im Rahmen der oben geschilderten Synthese nun im Grammaßstab synthetisierbar. Folgeumsetzungen mit **22c** als Edukt wären daher interessant. Weil der Komplex jedoch weder unter photochemischen noch unter forcierten thermischen Bedingungen weiter mit P_4 reagiert, wurde eine Oxidation von **22c** mit *cyclo*-S_8 untersucht. **22c** zersetzt sich bei Raumtemperatur in Toluol mit Schwefel innerhalb einer Woche weitgehend. Im ^{31}P-NMR-Reaktionsspektrum ist kein definiertes Produkt erkennbar. Eine Vielzahl schwacher Resonanzen im Bereich um ±150 ppm deutet auf seine Fragmentierung hin.
Neue Perspektiven könnten sich dagegen aus der Umsetzung mit heterometallischen Reagenzien ergeben. So wird z. B. eine Ummetallierung mit Cyclopentadienylmetallhalogeniden vorgeschlagen. Auch die Umsetzung mit [$Mo(CO)_3(an)_3$] (an = Acetonitril) könnte eine Fragmentierung und einen Clusterneuaufbau einleiten.

6 Cp^{Si3} – Eine Alternative zu Cp'''?

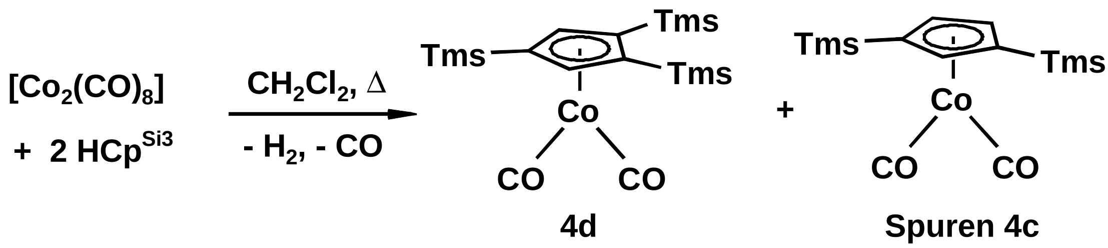
6.1 Ausgangslage

Die Zahl literaturbekannter Übergangsmetallkomplexe[46] mit einem Tris(trimethylsilyl)Cp-Liganden ist mit derjenigen mit Cp'''-Liganden vergleichbar. Dies dürfte nicht zuletzt auf die einfache Synthese des dreifach silylierten Cyclopentadiens nach *P. Jutzi*[107] zurückzuführen sein. Dennoch wurde bisher kein Cp^{Si3}-Cobaltcarbonyl bekannt. Das Hexakis(trimethylsilyl)-cobaltocenium $[Cp_2^{Si3}Co]^+[PF_6]^-$ und seine postulierte Vorstufe $[\{Cp^{Si3}Co(\mu\text{-}Cl)\}_2]$ beschreibt *J. Okuda.*[47]

Die Motivation, das $\{Cp^{Si3}Co\}$-Fragment in der Chemie „nackter" P_n-Liganden einzuführen, entstand vor allem aus der Überlegung, daß seine sterischen Eigenschaften denen des Cp'''-Systems nahe kommen sollten. Dies sollte neuen Aufschluß darüber geben, welche Faktoren die mögliche Bildung der Dreikernkomplexe $[\{Cp^RCo\}_3P_{12}]$ (**23**) kontrollieren. Der Cp^{Si3}-Ligand wäre dann eine interessante Alternative zu den schlecht kristallisierenden Cp'''Co-Verbindungen mit P_8-/P_{10}- oder P_{12}-Liganden.
Als problematisch erwies sich die säulenchromatographische Auftrennung der Reaktionsprodukte: Die dreifache Silylsubstitution verringert die Wechselwirkung mit der stationären Phase der Säule deutlich. Der Phosphor-Massenanteil wird in den einzelnen Komplexen gegenüber der recht großen Masse des $\{Cp^{Si3}Co\}$-Fragmentes klein. Zudem hat die Anzahl der Cp^{Si3}-koordinierten Metalle den entscheidenden Einfluß auf die Mobilisation des jeweiligen Komplexes. Die größeren P_n-Komplexe mit Cp^{Si3}-Liganden besitzen daher fast gleiche Laufeigenschaften.

6.2 Synthese von $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (4d)

Die Erfahrungen aus der Herstellung von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) lassen sich gut auf den Cp^{Si3}-Fall übertragen. Zunächst wurde der Weg der direkten Synthese von **4d** aus Octacarbonyldicobalt und dem Liganden HCp^{Si3} eingeschlagen. Dies stellt für Cp''' das effektivste Verfahren dar. Im Falle des Cp^{Si3}-Liganden entsteht dabei – ähnlich der Situation bei Cp$^{3/2}$ – ein Gemisch aus dem gewünschten Carbonyl $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**) und unverbrauchtem Liganden. Eine Optimierung scheint durch Erhöhung der Reaktionstemperatur[48] möglich, wurde bis dato jedoch nicht unternommen.



Schema 15

Einschränkend ist dazu auch festzustellen, daß man ^{1}H-NMR-spektroskopisch geringe Mengen von $[Cp^{Si2}Co(CO)_2]$ (**4c**) detektiert, was auf eine Silylgruppenabspaltung hindeutet, die bei höherer Temperatur u. U. begünstigt würde. Eine Spaltung der TmsCp-Bindung ist in der

Literatur z. B. für die Reaktion von TmsCp mit $[Mn_2(CO)_{10}]$[49] beschrieben. In der gleichen Mitteilung berichten *E. W. Abel* et al. auch über die Umsetzung von Me_3MCp (M = Si, Sn) mit Octacarbonyldicobalt. Während das Silanderivat zu $[\{Cp^{Si}Co(CO)_2]$ reagiert, erhält man im Falle des Stannans in guten Ausbeuten $[CpCo(CO)_2]$ und $Me_3SnCo(CO)_4$. Die Ergebnisse der Cothermolyse von HCp^{Si3} und $[Co_2(CO)_8]$ deuten darauf hin, daß die Aktivierungsenergie für eine Silylabstraktion durch die Mehrfachsubstitution erniedrigt wird.
Weil $NaCp^{Si3}$ (**6d**) im Gegensatz zum $NaCp^{3/2}$ (**6a**) gut verfügbar ist, wird in diesem Fall die Darstellung von $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**) mittels Disproportionierung von $[\{Cp^{Si3}Co(\mu\text{-}Br)\}_2]$ favorisiert.

6.2.1 Eigenschaften von $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (4d)

Der Carbonylkomplex **4d** liegt bei Raumtemperatur in Form dunkelroter, verfilzter Nadeln vor, die nach kurzer Zeit auch unter Inertgas klebrig werden. Er ist mäßig lichtempfindlich und scheint luftempfindlicher als das verwandte Bis(trimethylsilyl)-Derivat **4c**. Die IR-spektroskopischen Daten der gesamten Reihe von silylierten Cobaltcarbonylkomplexen **4b-d** kann man in Tabelle 13 miteinander vergleichen.

Tabelle 13. IR-spektroskopische Daten von $[Cp^RCo(CO)_2]$ (**4b-d**).

Komplex	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	Lösungsmittel	Lit.
$[Cp^{Si}Co(CO)_2]$ (**4b**)	2020 (vs) 1956 (vs)	CH_2Cl_2	-
	2025 1966	*c*-Hexan	39
	2030 1954	THF	40
$[Cp^{Si2}Co(CO)_2]$ (**4c**)	2018 (vs) 1954 (vs)	CH_2Cl_2	-
$[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**)	2016 (vs) 1954 (vs)	CH_2Cl_2	-

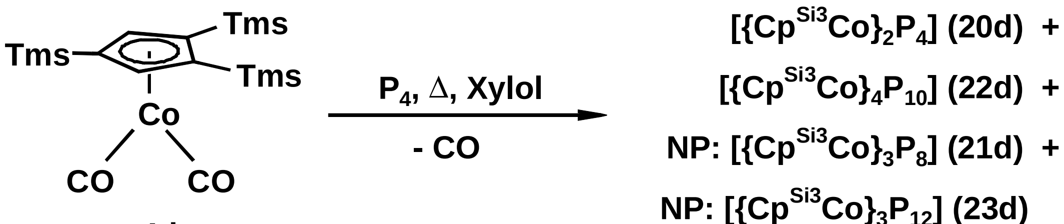
Die ^{1}H- bzw. ^{13}C-NMR-spektroskopischen Daten von **4d** werden in der nächsten Tabelle aufgeführt. Das Integrationsverhältnis der ^{1}H-NMR-Signale von 2:18:9 zeigt einen Cp^{Si3}-Liganden in spiegelsymmetrischer Umgebung an.
Das Produkt aus der Synthese von **4d** nach der Octacarbonyldicobalt-Methode (s. S. 10) ist kein Feststoff, sondern ein dunkelrotes Öl. Es enthält nicht umgesetzten Ligand HCp^{Si3}. Der Gehalt an $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**) in diesem Gemisch läßt sich durch Oxidation mit Iod gravimetrisch bestimmen. Die analytischen Daten des so erhaltenen Co(III)-Komplexes $[Cp^{Si3}Co(CO)I_2]$ (**5d**) finden sich im *Experimentellen Teil* (S. 103). Ebenso wie bei **5a** handelt es sich um einen violetten, völlig luftstabilen Feststoff, der sich erst in halogenierten Solvenzien gut löst. In seinem IR-Spektrum beobachtet man eine scharfe Bande bei 2060 cm^{-1} (vs).

Tabelle 14. ^{1}H-/^{13}C-NMR-spektroskopische Daten (C_6D_6, 298 K, 400/101 MHz) von [$Cp^{Si3}Co(CO)_2$] (**4d**).

^{1}H-NMR				^{13}C-NMR			
δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	Zuordnung	δ/ppm	Multiplizität	$^{1}J_{CH}$/Hz	Zuordnung
4.97	s	2H	Ring-C**H**	201.0	s	-	**C**O
0.29	s	18H	-Si(C**H**$_3$)$_3$	102.1	s	-	Ring-**C**
0.17	s	9H	-Si(C**H**$_3$)$_3$	99.0	s	-	Ring-**C**
				98.6	d	171	Ring-**C**H
				1.3	q	120	-Si(**C**H$_3$)$_3$
				0.6	q	119	-Si(**C**H$_3$)$_3$

6.3 Cothermolysen von [$Cp^{Si3}Co(CO)_2$] (4d) und weißem Phosphor

Die Umsetzungen von [$Cp^{Si3}Co(CO)_2$] (**4d**) mit weißem Phosphor zeigen eine hohe Ähnlichkeit mit der entsprechenden Chemie des $Cp^{3/2}$-Analogons von **4d**. Man erhält ein schwer trennbares Gemisch aus den zwei- bis vierkernigen P_4-, P_8-, P_{10}- und P_{12}-Komplexen. Die Bildung von [$\{Cp^{Si3}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2$] (**20d**) und [$\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}$] (**22d**) wird hierbei bevorzugt. Der Zweikernkomplex **20d** ist röntgenographisch untersucht worden. Die Komplexe [$\{Cp^{Si3}Co\}_3P_8$] (**21d**) und [$\{Cp^{Si3}Co\}_3P_{12}$] (**23d**) wurden wegen der schwierigen Abtrennbarkeit von [$\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}$] (**22d**) bisher nicht rein isoliert.



4d

Schema 16

Die Erhöhung der Reaktionstemperatur bis zum Siedepunkt des Decalins vereinfacht das Produktbild zu Gunsten der bisherigen Hauptprodukte **20d** und **22d**. Eine Selektivität bzgl. **22d** – wie Fall des Cp^{Si2}-Komplexes [$\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}$] (**22c**) – wird nicht erreicht.

Thermolysen mit einem stöchiometrischen Phosphorunterschuß, etwa Co:P = 1:0.7, geben grundsätzlich kein anderes Bild ab: Der Umsatz an **4d** verringert sich und man kann noch nach 24 Stunden Refluxdauer in Xylol Eduktreste finden. IR-spektroskopisch deutet sich bei 1784 cm^{-1} die Entstehung eines dimeren Cobaltcarbonyls [$\{Cp^{Si3}Co(\mu\text{-}CO)\}_2$] an. Als einziges Produkt ist im ^{31}P-NMR-Reaktionsspektrum [$\{Cp^{Si3}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2$] (**20d**) zu erkennen. Es gibt unter diesen Bedingungen keine Hinweise auf ein „[$\{Cp^{Si3}Co\}_4P_4$]“.

6.4 *Cophotolysen von [Cp^{Si3}Co(CO)$_2$] (4d) und weißem Phosphor*

Photolyseexperimente erbringen keinen Vorteil gegenüber den thermischen Umsetzungen. Man beobachtet auch hier die Bildung aller obengenannten Komplexe **20d** bis **23d**. Der Dreikernkomplex [{Cp^{Si3}Co}$_3$P$_8$] (**21d**) ist nur in Spuren angedeutet. Weil der Gesamtumsatz des Edukts **4d** schlechter ist als in der thermischen Variante und die Ansatzgröße beschränkt bleibt, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.
Die Untersuchung der Lösungen durch Aufnahme von NMR-Reaktionsspektren brachte kaum Aufschluß, weil die ^{1}H-NMR-Resonanzen sich zu stark überlappen und die ^{31}P-NMR-Spektren erst nach sehr langen Akkumulationszeiten die schwächeren Signale erkennen lassen soweit es sich nicht um Singuletts handelt. Auch bei diesem Ligandensystem ist der selektive photochemische Aufbau des P$_{12}$-Komplexes, wie man ihn bisher nur im Falle des [{Cp'''Co}$_3$P$_{12}$] kennt, nicht zu erreichen.
Photochemische Reaktionen von [Cp^{Si3}Co(CO)$_2$] (**4d**) mit einem stöchiometrischen Unterschuß an P$_4$ sind bisher nicht untersucht worden.

6.5 *Orientierender Versuch*

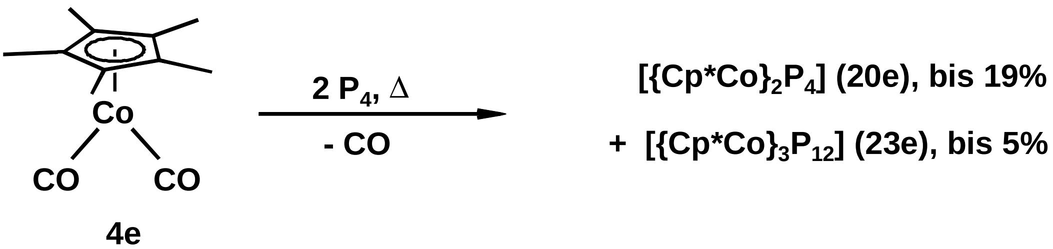
Wie gezeigt, war eine direkte Übertragung der Synthese von [{Cp'''Co}$_3$P$_{12}$] auf den neuen Liganden Cp^{Si3} nicht möglich. Da diese Cp^{Si3}-Photolysen den Beginn der Arbeiten mit silylierten Cp-Liganden markierten, war zunächst nicht klar, ob sich diese Differenzen auf sterische oder elektronische Ursachen zurückführen lassen würden.
Daher wurde HCp$^{Bu2/Si}$ = Di-*t*-butyl-cyclopentadienyltrimethylsilan[104] hergestellt und mit [Co$_2$(CO)$_8$] zum Edukt [Cp$^{2/1}$Co(CO)$_2$] (**4f**) umgesetzt. Dieser Cp$^{Bu2/Si}$-Ligand sollte die kleinste mögliche Veränderung gegenüber Cp''' bei vergleichbaren sterischen Eigenschaften darstellen. Cobaltverbindungen mit dem Cp$^{Bu2/Si}$-Liganden sind bisher nicht bekannt. *J. Okuda* beschreibt jedoch das Cobaltoceniumsalz [Cp$_2^{Bu/Si2}$Co][BF$_4$][50] (Cp$^{Bu/Si2}$ = *t*-Butyl-bis(trimethylsilyl)cyclopentadien.
Obwohl das ^{1}H-NMR-Spektrum von **4f** auf das 1-Trimethylsilyl-2,4-di-*t*-butyl-Produkt hindeutete, gab es schon bei dem Komplex „[{Cp$^{Bu2/Si}$Co}$_2$P$_4$]“ Probleme mit verschiedenen Isomeren (drei verschiedene Singuletts im ^{31}P-NMR-Spektrum). Da das Produktspektrum der Thermolyse dem von Cp^{Si3} weitgehend entsprach, wurde die Idee des sukzessiven Austauschs von *tert*-Butylgruppen gegen Trimethylsilylgruppen nicht mehr weiter verfolgt.

7 Cp* – P_n-Chemie in „zweiter Instanz“

Die Reaktivität der beiden Carbonyle [Cp*Co(CO)$_2$] (**4e**) und [{Cp*Co(μ-CO)}$_2$] (**10e**) gegenüber weißem Phosphor war bereits Gegenstand verschiedener Untersuchungen. Hierbei sind vor allen die Arbeiten von *M. Swarowsky*[23],[34] aus dem Arbeitskreis von *O. J. Scherer* und die von *L. F. Dahl* und Mitarbeitern zu nennen.
Nach den Versuchen, welche in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden, stellte sich uns die Frage, warum gerade bei Cp*-Edukten kaum größere P_n-Komplexe (n > 4) gebildet werden sollten. Bei dem sehr ähnlichen Ethyltetramethyl-Cp-Liganden wurde der Komplex [{Cp^{MeEt}Co}$_4$P$_{10}$][23] zweifelsfrei isoliert. Jedoch zeigt sein ^{1}H-NMR-Spektrum drei verschiedene Ligandenpositionen an. Eine analoge Cp*-P$_{10}$-Verbindung entsteht allenfalls[23] in Spuren. Zudem fanden wir bei *I. Bach*[51] Hinweise auf ein Molekül, dessen Zusammensetzung seinerzeit als „[{Cp*Co}$_3$P$_{11}$]“ postuliert wurde.

*7.1 Cothermolysen von [Cp*Co(CO)$_2$] (4e) und weißem Phosphor*

Die Experimente beschränken sich hier gezielt auf Bedingungen, die von *M. Swarowsky* in ihrer Dissertationsarbeit nicht untersucht wurden. Die praktisch selektive Herstellung von [{Cp*Co)$_2$P$_4$] durch Umsetzung von [Cp*Co(CO)$_2$] (**4e**) mit einem Phosphorüberschuß in siedendem Toluol war bereits bekannt.
Erhitzt man die Edukte dagegen in refluxierendem Xylol, so findet der Aufbau zur dreikernigen Verbindung [{Cp*Co}$_3$P$_{12}$] (**23e**) statt. Es handelt sich dabei um den bereits fast richtig als „[{Cp*Co}$_3$P$_{11}$]“ klassifizierten Komplex – wie eingangs erwähnt. Er fällt auch beim Cp*-Liganden nur in Ausbeuten bis 5% d. Th. an.



Schema 17

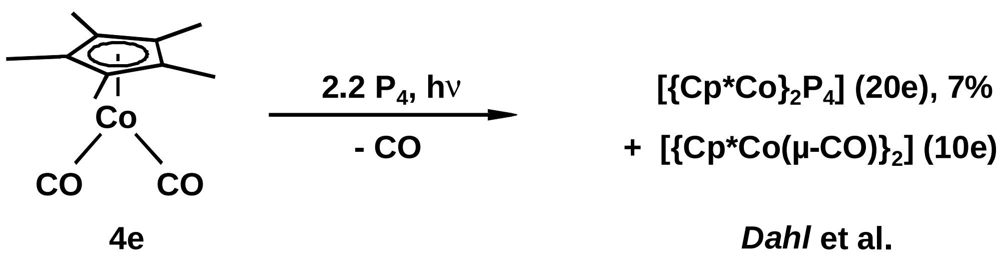
Gegenüber allen anderen hier untersuchten Komplexen erwiesen sich die Cp*-Vertreter als die thermisch labilsten: Thermolysen in siedendem Decalin sind hier nur für wenige Minuten möglich, da sonst Totalzersetzung aller Produkte eintritt. Lediglich Spuren von [{Cp*Co}$_2$(μ,η$^{2:2}$-P$_2$)$_2$] (**20e**) sind nach drei Stunden Reaktion in refluxierendem Decalin noch sichtbar. Der Typus des P$_{10}$-Komplexes, der sonst die stabilste Verbindung in diesem Kontext repräsentiert, trat unter keiner der untersuchten Bedingungen auf.
Von besonderem Interesse war der Befund von *I. Bach*, wonach sich der Zweikernkomplex **20e** durch Cothermolyse mit P$_4$ in immerhin 8%iger Ausbeute in „[{Cp*Co}$_3$P$_{11}$]“ (d. h. also in [{Cp*Co}$_3$P$_{12}$]) umwandeln lassen sollte. Dieses Ergebnis erschien möglich, da gerade im Fall des Cp*-Liganden die thermodynamische Senke eines „[{Cp*Co}$_4$P$_{10}$]“-Komplexes völlig fehlt (vgl. Cp^{Si2}).

$$[\{Cp^*Co\}_2P_4]\ (\mathbf{20e}) \xrightarrow[\text{Xylol}]{3\ P_4,\ \Delta} [\{Cp^*Co\}_3P_{12}]\ (\mathbf{23e}),\ \text{max. } 3\%$$

Unsere Versuche ergaben maximal 3%* des gewünschten Dreikernkomplexes **23e**. Immerhin bleibt der Befund einer Interkonversion durch die wohl unspezifische Zersetzung des Eduktkomplexes **20e**. Diese Interkonversionsreaktion zu einem P_{12}-Komplex ist bisher einmalig.

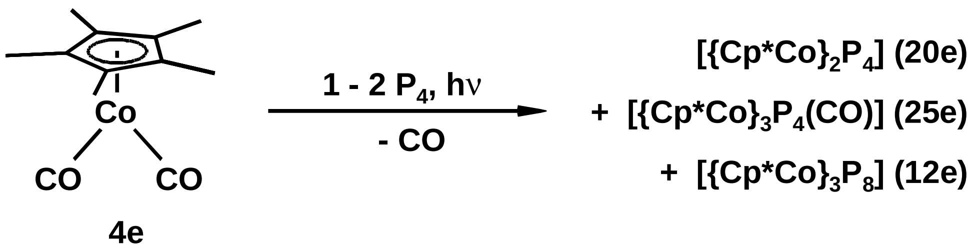
*7.2 Cophotolysen von [Cp*Co(CO)₂] (4e) und weißem Phosphor*

Photolytische Umsetzungen von [Cp*Co(CO)$_2$] (**4e**) waren erstmals 1991 Gegenstand einer Publikation. *L. F. Dahl*[52] et al. beschreiben werden dort nur Reaktionen mit einem Überschuß an P_4. Die Autoren isolieren [{Cp*Co}$_2$(μ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20e**) und das dimere Carbonyl [{Cp*Co(μ-CO)}$_2$] *(Co=Co)* (**10e**).
Unsere Umsetzungen zeigen auch unter den Bedingungen, wie *Dahl* sie nennt, deutliche NMR-spektroskopische Hinweise auf weitere P_n-Komplexe. Eine Reproduktion photochemischer Synthesen ist jedoch bei verschiedenen Lampentypen und -gefäßen oft schwierig.



Schema 18

Auch bei hohem Phosphorüberschuß treten die Signale von [{Cp*Co}$_3$P$_4$(CO)] (**25e**) als Spuren im ^{31}P-NMR-Reaktionsspektrum auf. Dessen Decarbonylierung findet in dieser Lösung auch nach fünfzehn Stunden nicht statt. Eine Isolierung von **25e** auf dem Wege der säulenchromatographischen Aufarbeitung wird möglich, wenn man weniger als den vierfachen P-Atomüberschuß einsetzt.



Schema 19

Auch der im Falle des Cp*-Liganden bisher nicht bekannte carbonylfreie Dreikernkomplex [{Cp*Co}$_3$P$_8$] (**21e**) entsteht nur bei der Cophotolyse der Edukte **4e** und P_4. Der charakteristische Habitus seines ^{31}P-NMR-Spinsystems läßt keinen Zweifel an seiner Identität. Dagegen wird der P_{12}-Dreikernkomplex [{Cp*Co}$_3$P$_{12}$] (**23e**) überhaupt nicht detektiert. Analog allen

* Die absolute Ausbeute *I. Bachs* betrug nur 10 mg, so daß der Wägefehler recht groß gewesen sein könnte.

thermischen Experimenten mit **4e** und P_4 bleibt es bei der bemerkenswerten Feststellung, daß sich keine Spuren eines „[{Cp*Co}$_4$P$_{10}$]“ beobachten lassen.

7.3 Orientierender Versuch

In einem orientierenden Versuch wurde die thermische Umsetzung der Cobalt-Cobalt-Doppelbindung in Form von [{Cp*Co(μ-CO)}$_2$] *(Co=Co)* (**10e**) mit weißem Phosphor untersucht. Auch hier kann man wieder die Verbindungen [{Cp*Co}$_2$(μ,η$^{2:2}$-P$_2$)$_2$] (**20e**) und [{Cp*Co}$_3$P$_{12}$] (**23e**) isolieren. Da die Ausbeuten jedoch noch ungünstiger sind als bei der direkten Umsetzung des monomeren Carbonyls **4e** mit P_4, ist der Zusatzaufwand für die Synthese des Zweikerneduktes **10e** nicht zu rechtfertigen.

8 Eigenschaften der P_n-Komplexe

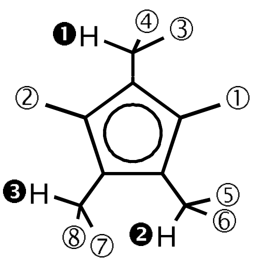
8.1 Zur ^{1}H-NMR-Spektroskopie von $Cp^{3/2}$-Komplexverbindungen

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Diskussionen von verschiedenen ^{1}H-NMR-Spektren seien zwei Symmetriesituationen für den η^5-$Cp^{3/2}$-Liganden hier behandelt. Der $Cp^{3/2}$-Ligand bietet im Gegensatz zu den weiteren hier verwendeten silylierten oder alkylierten Cp^R-Liganden (Cp*, Mono-, Bis-, und Tris(trimethylsilyl)Cp) die besondere Eigenschaft, in seinen NMR-Spektren differenziertere Informationen über seine stereochemische Umgebung zu enthalten.

Die chemischen Verschiebungen der drei Methylgruppen einer *tert*-Butylgruppe mitteln sich auch in asymmetrischer Umgebung aus, wenn die *tert*-Butylgruppe frei rotieren kann.[53] Sinngemäß gleiches gilt für die Trimethylsilylsubstitution an einem Cp-Ring oder den Cp*-Liganden.

Im Falle eines $\{Cp^{3/2}M\}$-Fragmentes können die Methylfragmente der drei Isopropylgruppen je nach Molekülsymmetrie und -konformation enantiotop oder diastereotop sein. Dies kommt bei den zeichnerisch vereinfachten Skelettformeln, welche die Isopropylgruppen koplanar mit dem Ringsystem darstellen, nicht korrekt zum Ausdruck. Bei den zu behandelnden P_n-Komplexen treten die folgenden beiden „Grenzfälle“ auf:

- Lokale C_1-Symmetrie: In einer völlig asymmetrischen Umgebung erhält man insgesamt 11 Resonanzsignale: Sechs Dubletts für die 6 Methylgruppen der Isopropylfragmente und zwei Singuletts für die Ringmethylgruppen. Die Methinprotonen werden durch die



①... Methylgruppen

❶... Methinprotonen

max. 11 ^{1}H-Signale des asymm. Liganden

  Kopplung mit den geminalen Methylgruppen zu Quadrupel-Quartetts aufgespalten. Da diese $^3J_{HH}$-Kopplungskonstanten in der Regel annähernd gleich groß sind, beobachtet man je Methinproton ein pseudo-Septett. Das ^{1}H^{1}H-COSY-NMR-Spektrum weist – bei Gewichtung auf den $^3J_{HH}$-Kopplungen – 6 Kreuzsignale auf: Jedes Septett koppelt mit je zwei Dubletts.

- Lokale C_s-Symmetrie: In der höchsten möglichen Symmetrie befindet sich die Achse vom Metall zum Ligandenzentroiden in einer Spiegelebene des Komplexes: Die beiden vicinalen 1,2-Isopropylgruppen sind chemisch gleich. Sie weisen jeweils diastereotope Methylgruppen auf, welche also zwei Signale geben. Bei ähnlicher Größe der $^3J_{HH}$-Kopplungskonstanten beobachtet man für ihr Methinproton ein pseudo-Septett. Die einzeln stehende Isopropylgruppe besitzt enantiotope Methylgruppen, die ein gemeinsames Resonanzsignal geben. Ihr Methinproton spaltet zum Septett auf. Im ^{1}H^{1}H-COSY-NMR-Spektrum reduziert sich die Anzahl der Kreuzsignale auf insgesamt drei.

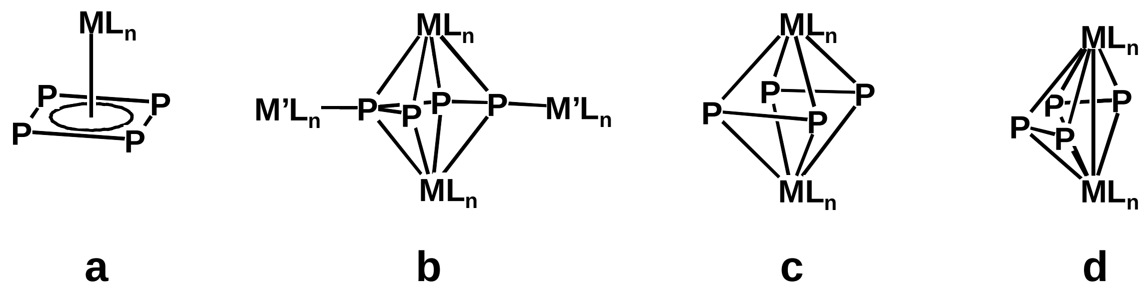
Das $^1H^1H$-COSY-NMR-Experiment liefert somit nur die Information, welche Dubletts mit welchen Septetts koppeln. Befinden sich aber in einem Molekül mehrere nicht äquivalente $Cp^{3/2}$-Liganden, so kann nur direkt entschieden werden, welche Gruppen zu jeweils einem $Cp^{3/2}$-Ring gehören, wenn *long-range*-Kopplungen ablesbar sind. Wenn die skalaren $^1H^1H$-Kopplungen diese Informationen nicht liefern, kann man mit 1D- oder 2D-NOE-Experimenten räumlich benachbarte Gruppen als solche identifizieren.
Häufig wird die Interpretation durch zufällige Isochronien erschwert, da sich die ^1H-NMR-chemischen Verschiebungen der Ringsubstituenten hier auf das enge „Fenster“ des aliphatischen Bereichs beschränken.

8.2 Komplexe mit dem $(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2$-Liganden (20a-d)

Unter den allgemeinen Eigenschaften der Komplexe **20a-d** ist zu vermelden, daß es sich um intensiv violette, kristalline Feststoffe handelt. Allein das Triisopropyldimethyl-Derivat **20a** ist merklich blaustichiger*, was insbesondere bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung gut zu erkennen ist. Alle Komplexe sind bereits in *n*-Hexan gut löslich, **20d** sogar sehr gut. Die Umkristallisation und Züchtung von Einkristallen für röntgenographische Untersuchungen gelingt durch langsames Abkühlen gesättigter *n*-Hexan-Lösungen. Nur Verbindung **20b** kristallisierte bisher stets in Form verwachsener „Kristalligel".

8.2.1 Struktur der Komplexe **20a,c,d**

Fehlordnungsprobleme erschwerten die Interpretation der ersten Strukturen von $[\{Cp^RCo\}_2P_4]$-Komplexen ($Cp^R = Cp^*$, Cp^{MeEt}). Schließlich konnte entschieden werden, daß es sich dort nicht um 32 VE-Tripeldecker mit einem *cyclo*-P_4-Mitteldeck handelt.[52][54] Die Kristallstrukturanalyse von $[\{Cp'''Co\}_2P_4]$[24] bestätigte das Vorliegen diskreter P_2-Einheiten ebenso beim Cp'''-Liganden. In dieser Hinsicht brachte auch die röntgenographische Charakterisierung der Verbindungen **20a,c,d** keine Überraschungen. Es finden sich deutlich tetragonal verzerrte Co_2P_4-Oktaeder als Schweratomgerüste.
Der Typus des „$[\{ML_n\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$"-Komplexes ist weitverbreitet. Die P_2-Moleküle fungieren als verbrückende Vierelektronenliganden. Die 18-VE-Konfiguration am $\{Cp^RM\}$-Fragment wird durch Carbonylliganden oder eine Metall-Metall-Bindung (Metalle M aus geradzahligen Gruppen) erreicht. Als Beispiele seien $[\{Cp^*Mo(CO)\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$[55], $[\{Cp^*Fe\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$[52], $[\{Cp''Ta(CO)\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$[61] oder die Serie $[\{Cp^RM\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (Cp^RCo = Cp*, Cp^{MeEt}, Cp''[23], Cp'''[56]; Cp^RRh = Cp*, Cp^{MeEt}[57], Cp'', Cp'''[63]; Cp*Ir[64]) genannt. Auch heterometallische Komplexe wie $[\{Cp''Ta(CO)\}\{Cp^*Co\}(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$[61] oder $[\{Cp^{R1}Fe\}(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2\{Cp^{R2}Mo(CO)\}]$ (Cp^{R1}/Cp^{R2} = Cp*/Cp'''[58], Cp*/Cp*, Cp^{MeEt}/Cp*, Cp*/(C_5Et_5)[59]) wurden bekannt.



Schema 20

Ein substituentenfreier *cyclo*-P_4-Ligand (Typ *a*, Schema 20) konnte bisher allein mit ML_n= $Cp^*Nb(CO)_2$[60], $Cp''Ta(CO)_2$[61] in Form von $[ML_n(\eta^4\text{-}P_4)]$ realisiert werden. Dagegen sind mehrere Rhodium- und Cobaltkomplexe des Typs $[Cp^RM(\eta^4\text{-}P_4)\{Cr(CO)_5\}_n]$[62a,b] ($Cp^RM$= $(C_5H_4(t\text{-}Bu))Rh$, n=4; Cp''Rh, n=3; Cp'''Co, n=3) röntgenographisch charakterisiert. Derzeit ist unbekannt, ob die Komplexierung für die Bildung des *cyclo*-P_4-Liganden verantwortlich ist, oder nur die Folgereaktion zu Molekülen des Typs *c* aus Schema 20 durch Blockierung der *lone-pairs* verhindert. Die zweifache Komplexierung von $[\{Cp'''Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ durch $\{W(CO)_5\}$-Fragmente zu Verbindung $[\{Cp'''Co\}_2(\mu_4,\eta^{4:4:1:1}\text{-}P_4)\{W(CO)_5\}_2]$ bewirkt bereits

* *G. Berg* (a.a.O.) berichtet ähnliches über das Tetraisopropyl-Derivat von **20**.

eine Veränderung der Struktur vom Typ *c* zu Typ *b* aus Schema 20, d. h. die Schließung einer Kante unter Bildung eines offenkettigen P_4-Liganden.

Wie eingangs erwähnt, sind die Verbindungen [{Cp^RCo}$_2$P$_4$] **20a,d,c** Vertreter des Typ *c*, d. h. sie enthalten zwei diskrete P_2-Liganden. Alle drei Komplexe kristallisieren in zentrosymmetrischen Raumgruppen: **20a** und **d** monoklin in $P2_1/c$ bzw. $P2_1/n$, **20c** triklin in $P\bar{1}$. Das Inversionszentrum befindet sich jeweils zwischen den beiden Cobaltatomen. Eine trapezoide Verzerrung der gedachten P_4-Fläche ist somit aus Symmetriegründen ausgeschlossen. Möglich wäre dagegen eine Verdrillung der P_2-Einheiten um die Achse, die jeweils ihre Mittelpunkte schneidet, was nicht beobachtet wird. Die besten P_4-Ebenen enthalten bei allen drei Verbindungen präzise die P_2-Einheiten und die Winkelsummen im gedachten P_4-Ring betragen 360.0°. Rautenförmige Verzerrungen sind praktisch vernachlässigbar. Kein P-P-P-Winkel weicht um mehr als 0.4° vom rechtem Winkel ab.
Auf den Seiten 44 bis 46 finden sich Abbildungen der Komplexe **20a,c,d** und ihrer Ligandensphären (Blick in Richtung der Co-Co-Achse) sowie Tabellen mit ausgewählten Winkeln und Abständen in diesen Molekülen. Alle weiteren Daten und Angaben zu den vermessenen Kristallen sind im Anhang A13.1.1 bis A13.1.3 ab Seite A2 beschrieben.
Die kurzen P-P-Abstände in **20a,c,d** streuen über den engen Bereich von 2.054 bis 2.064 Å. Dies steht in gutem Einklang mit einer Beschreibung der P_2-Liganden als zwei *side-on*-koordinierte P≡P-Moleküle. Analoge literaturbekannte Komplexe decken den Bereich von 2.02 bis 2.15 Å ab[3e]. Die langen P···P-Abstände in **20a,c,d** sind ebenso wie die Co···Co-Distanzen als nichtbindend einzustufen.
Vergleicht man röntgenographisch untersuchte Cobaltkomplexe dieses Strukturtyps, so sind die beobachteten Unterschiede sehr gering. Der bindende Abstand *d*(P-P) ist weitgehend unabhängig von der Substitution am Cp-Ring. Der Wertebereich für die Abstände der alkylierten Vertreter (Cp*, Cp''', $Cp^{3/2}$ (**20a**)) steckt die Grenzen ab, innerhalb derer sich die beiden Verbindungen mit silylierten Cp-Liganden (Cp^{Si2} (**20c**), Cp^{Si3}(**20d**)) finden. Ein Austausch der Cp^R-Liganden macht sich am deutlichsten in den nichtbindenden Distanzen bemerkbar. Die P···P-Kontakte der beiden koordinierten P_2-Liganden und der Co···Co-Abstand verändern sich dabei erwartungsgemäß gegensinnig.

Tabelle 15. Vergleich ausgewählter Abstände in den Schweratomgerüsten von [{Cp^RCo}$_2$(μ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$].

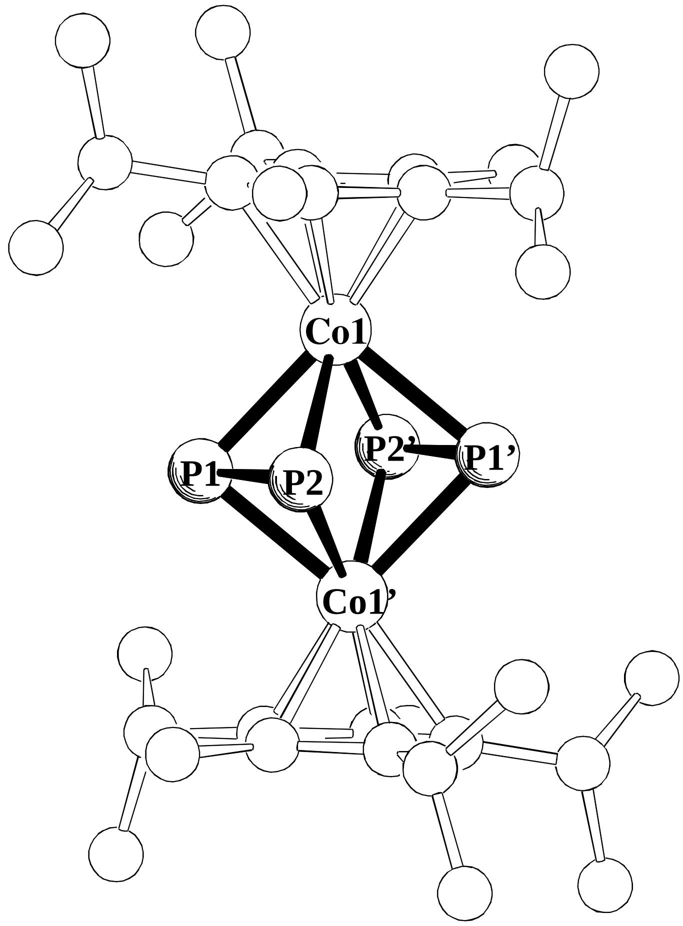
[{Cp^RCo}$_2$(μ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$]	Abstände/Å			
	P-P	P···P	Co···Co	Co-Cp^R-Zentr.
Cp^{Si2} (**20c**)	2.054	2.713	3.127	1.702
Cp^{Si3} (**20d**)	2.058	2.679	3.151	1.706
$Cp^{3/2}$ (**20a**)	2.064	2.683	3.161	1.707
Cp*[52]	2.053	2.705	3.102	k. A.
Cp'''[56]	2.052	2.663	3.164	1.705

Auch der Übergang zu den schweren Homologen Rhodium und Iridium manifestiert sich bei den [{Cp^RM}$_2$(μ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$]-Komplexen vor allem bei den Beträgen der nichtbindenden P···P- und M···M-Abstände. In Verbindung [{Cp^{MeEt}Rh}$_2$(μ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] findet man *d*(P-P)= 2.052 Å bzw. d(P···P)= 2.845 Å. Das isostrukturelle $[\{Cp^*Ir\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$[64] weist d(P-P)= 2.070 Å und d(P···P)= 2.835 Å auf.

Die Ligandensphären der Komplexe $[\{Cp^RCo\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a,c,d**) werden durch die jeweils annähernd parallele Stellung der besten Cp-Ringebene zur Ebene des gedachten P_4-Rings charakterisiert.
Im Fall des Cp^{Si3}-Liganden stellt sich durch die Inversionssymmetrie der beiden $\{Cp^{Si3}Co\}$-Fragmente ein idealisiert gestaffelte Anordnung der sechs Tms-Gruppen ein. Das gleiche Bild bietet sich bei Verbindung $[\{Cp'''Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$, die ebenfalls ein Inversionszentrum in der Co-Co-Achse aufweist. Kalottenmodelle (*SCHAKAL*[96]) der beiden Komplexe zeigen, daß sterische Wechselwirkungen zwischen den Liganden im Molekül gering sind, so daß die Konformation der Cp^R-Liganden vor allem von Packungseffekten bestimmt sein dürfte. Analoges gilt für die Tms-Gruppen in Verbindung $[\{Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20c**). Die Siliziumatome der Tms-Gruppen in **20c,d** liegen 0.11 bis 0.15 Å oberhalb der besten Cp-Ringebene auf derjenigen Seite, welche dem Metall abgewandt ist. Die Abstände der Ring-Kohlenstoffatome vom jeweiligen Ligandenzentrum teilen sich in zwei Gruppen. Sie betragen in den $Cp^{Si2/Si3}$-Komplexen **20c,d** 1.20 Å (Mw.) bzw. 1.24 Å (Mw.) an der Stelle der Tms-Substitution.
Die zwei benachbarten Isopropylgruppen in Komplex $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**) stellen sich „schaufelradartig“ ein. Die Konformation der dritten, einzeln stehenden Isopropylgruppe in Bezug zur Laufrichtung dieses „Rades“ dürfte vor allem von Packungseffekten bestimmt sein (Abb. 2, Seite 44). Die Vollalkylierung des Cp-Rings in **20a** macht sich durch annähernd gleiche Abstände der Ring-Kohlenstoffatome vom Ligandenzentrum bemerkbar. Die Werte schwanken zwischen 1.21 und 1.22 Å. Die Abweichung der Methin-Kohlenstoffatome aus der besten Ebene der Ringatome beträgt für die einzeln stehende Isopropylgruppe (Atom C9) und die eine der beiden vicinalen Gruppen (Atom C7) 0.08 Å (Mw.). Das Methin-Kohlenstoffatom der anderen Isopropylgruppe (Atom C6) weicht um 0.21 Å aus dieser Ebene ab. Alle befinden sich auf der Seite der Ebene, welche dem Metall abgewandt ist.

Tab. 16. Ausgewählte Abstände/Winkel in $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**).

Atome	Abstand/Å
P1-P2	2.0636(17)
P1···P2'	2.6830(14)
Co1-P1	2.3119(11)
Co1-P1'	2.3151(11)
Co1-P2	2.3148(11)
Co1-P2'	2.3203(11)
Co1-$Cp^{3/2}$-Zentr.	1.707
Co ··· Co	3.161
Atome	**Winkel/°**
P1-Co1-P2	52.98(4)
P1-Co1-P2'	70.79(5)
P2-Co1-P1'	70.83(4)
P2'-Co1-P1'	52.87(4)
P1-P2-P1'	89.80(5)
P2-P1-P2'	90.19(5)
Ebenendefinition	**Winkel/°**
E1: P1/2/1'/2'	
E2: Cp-Ring	
E1 vs. E2	5.0



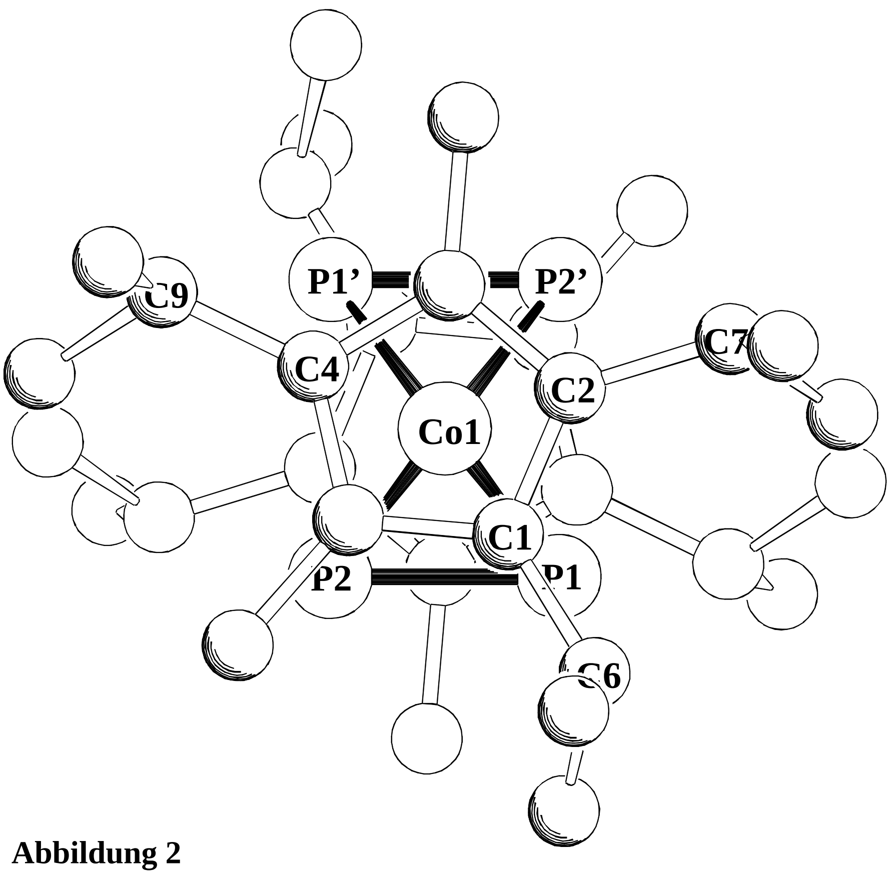
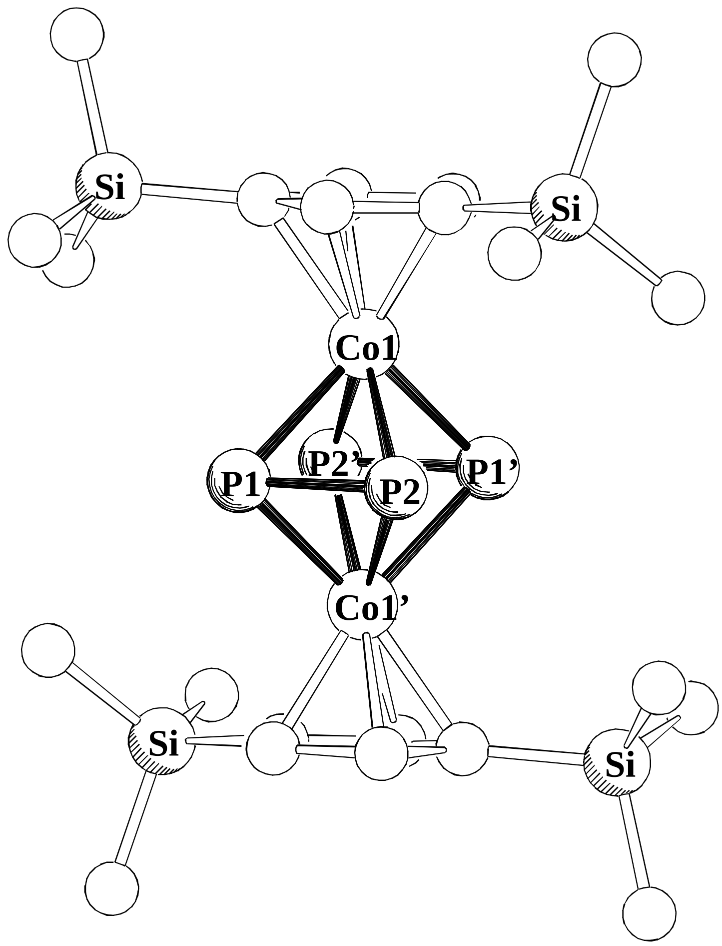


Abbildung 2

Tab. 17. Ausgewählte Abstände/Winkel in $[\{Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20c**).

Atome	Abstand/Å
P1-P2	2.0538(15)
P1···P2’	2.713
Co1-P1	2.3069(10)
Co1-P1’	2.3162(10)
Co1-P2	2.3050(10)
Co1-P2’	2.3164(10)
Co1-Cp^{Si2}-Zentr.	1.702
Co ··· Co	3.127
Atome	**Winkel/°**
P1-Co1-P2	52.89(4)
P1-Co1-P2'	71.87(4)
P2-Co1-P1'	71.90(4)
P2'-Co1-P1'	52.63(4)
P1-P2-P1'	90.04(4)
P2-P1-P2'	89.96(4)
Ebenendefinition	**Winkel/°**
E1: P1/2/1'/2' E2: Cp-Ring	
E1 vs. E2	2.0



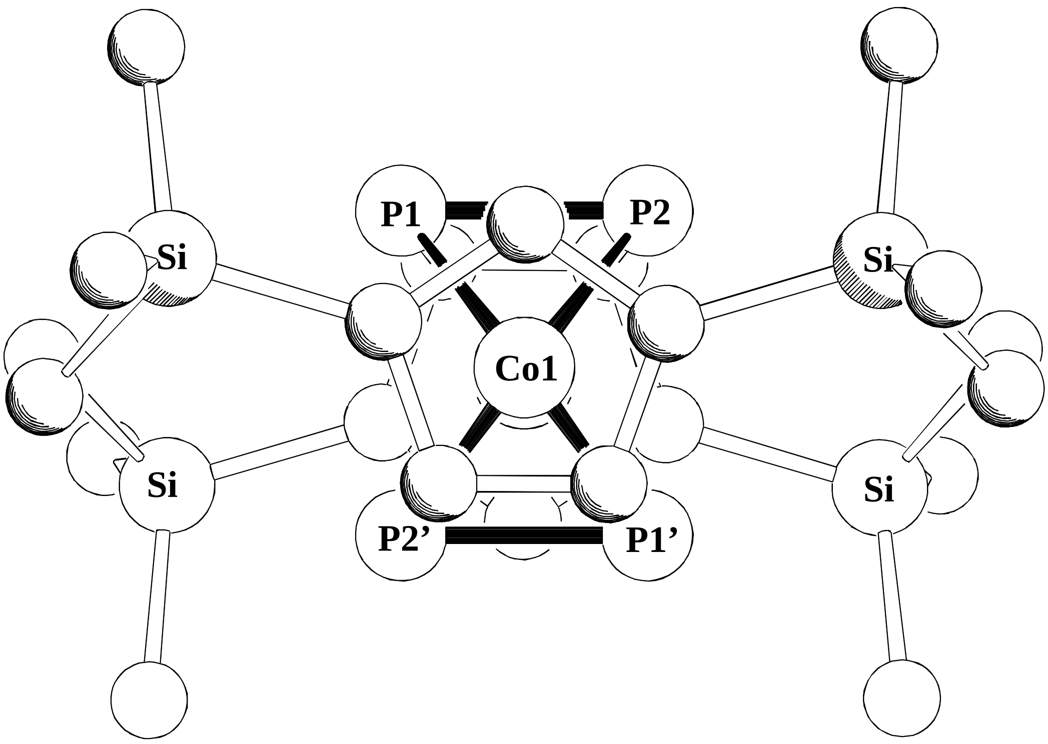
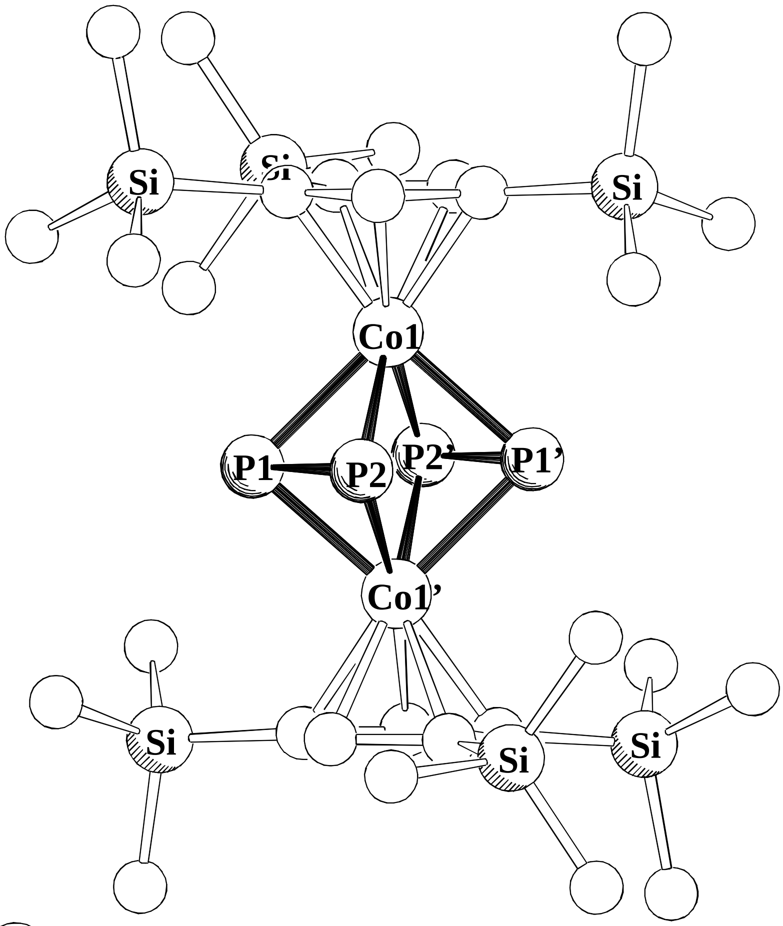


Abbildung 3

Tab. 18. Ausgewählte Abstände/Winkel in $[\{Cp^{Si3}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20d**).

Atome	Abstand/Å
P1-P2	2.0583(9)
P1···P2’	2.6787(8)
Co1-P1	2.2973(5)
Co1-P1’	2.3145(5)
Co1-P2	2.3166(5)
Co1-P2’	2.3112(6)
Co1-Cp^{Si3}-Zentr.	1.706
Co ··· Co	3.151
Atome	**Winkel/°**
P1-Co1-P2	52.99(2)
P1-Co1-P2'	71.07(2)
P2-Co1-P1'	70.68(2)
P2'-Co1-P1'	52.85(2)
P1-P2-P1'	90.39(2)
P2-P1-P2'	89.61(2)
Ebenendefinition	**Winkel/°**
E1: P1/2/1'/2'	
E2: Cp-Ring	
E1 vs. E2	1.3



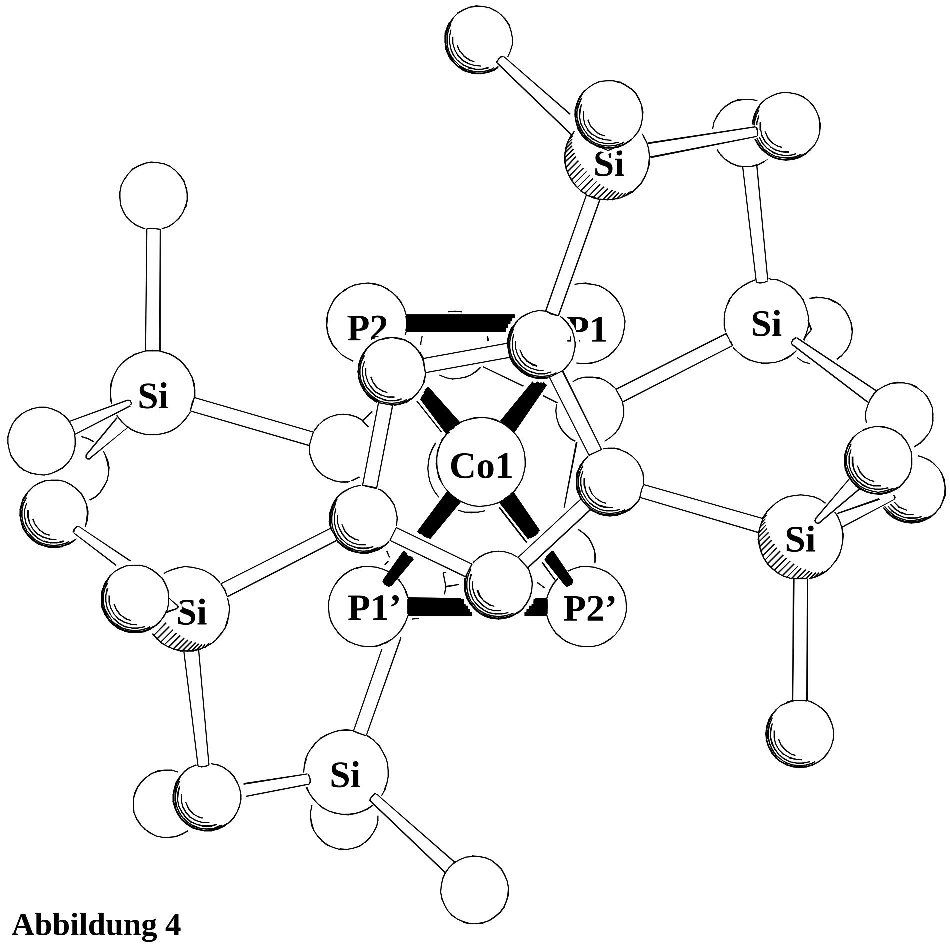


Abbildung 4

8.2.2 NMR-spektroskopische Eigenschaften von **20a-d**

Die ^{1}H-NMR- und ^{31}P-NMR-spektroskopischen Befunde spiegelsymmetrischer Cp^R-Liganden stehen im Einklang mit der Pseudosymmetrie der Schweratomgerüste im Kristall. Beim Übergang in die Lösung erhöht sich die NMR-spektroskopisch detektierbare Symmetrie von C_i nach D_{2h}. An der Struktur des Tris(trimethylsilyl)-Derivates **20d**, dem sterisch wohl anspruchsvollsten Vertreter, ist zu erkennen, daß alle Liganden frei um die Zentroid-Metall-Achse rotieren können.
Beim monosilylierten **20b** findet man ein ^{1}H-NMR-Integralverhälnis von 4:4:18, das Bis(trimethylsilyl)-Derivat ergibt 4:2:36. In beiden Spektren werden die Kopplungen der Ringprotonen nicht aufgelöst. Die Zweitsubstitution am Ring gibt nur geringen Anlaß zur Änderung der ^{1}H-NMR-chemischen Verschiebungen. Erst die Einführung einer dritten Silylgruppe manifestiert sich in einem Tieffeldshift der Ringprotonen.
Vergleicht man die chemische Verschiebung mit den Daten der entsprechenden Cp'' und Cp'''-Komplexe, findet man gute Übereinstimmung: $[\{Cp''Co\}_2P_4]$ weist wegen Isochronie ein gemeinsames Signal für die Ringprotonen bei 4.2 ppm[23] auf. Der Übergang zur Tri-*t*-butyl-Cp-Verbindung resultiert in einer Tieffeldverschiebung um den etwa gleichen Betrag zu 4.45 ppm.

Tabelle 16. ^{1}H- und ^{31}P-NMR-Daten (C_6D_6, 298 K, 400/162 MHz) der Komplexe $[\{Cp^RCo\}_2P_4]$ (**20b-d**).

Kern	$[\{Cp^{Si}Co\}_2P_4]$ (**20b**)	$[\{Cp^{Si2}Co)_2P_4]$ (**20c**)	$[\{Cp^{Si3}Co\}_2P_4]$ (**20d**)	Zuordnung
	δ/ppm (Mult., rel. Int.)	*δ*/ppm (Mult., rel. Int.)	*δ*/ppm (Mult., rel. Int.)	
^{1}H	4.64 (m, br, 4H)	4.54 (s, br, 4H)	4.80 (s, 4H)	Ring-C**H**
	4.27 (m, br, 4H)	4.36 (s, br, 2H)		
	0.40 (s, 18H)	0.47 (s, 36H)	0.52 (s, 18H)	Tms-C**H₃**
			0.51 (s, 36H)	
^{31}P	-38.4 (s)*	-36.3 (s)	-34.8 (s)	$(\mu,\eta^{2:2}$-**P**$_2)_2$

Bei Verbindung $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**) beobachtet man im ^{1}H-NMR-Spektrum in Deuterobenzol sechs Resonanzen im Integralverhältnis von 4:2:12:12:12:12. Das ^{1}H^{1}H-COSY-NMR-Spektrum zeigt, daß es sich bei den äußeren beiden Dubletts und dem Septett bei tiefstem Feld um die Signale der zwei vicinalen *iso*-Pr-Gruppen handelt. Entsprechend weisen das verbleibende Dublett (1.43 ppm) und das Septett im passenden Integralverhältnis ein Kreuzsignal auf und repräsentieren die isoliert stehende *iso*-Pr-Gruppe. Das qualitativ gleiche Bild ergibt sich in Deuterotoluol.
In $CDCl_3$ bei Raumtemperatur findet man für **20a** nur zwei Dubletts im Integralverhältnis 24:12. Das ^{1}H^{1}H-COSY-Experiment (s. Tabelle 18, folgende Seite) in $CDCl_3$ zeigt jedoch, daß es sich um eine zufällige Isochronie zweier Signale handelt: Das größere Dublett koppelt direkt mit beiden Septetts, was nur durch eine Signalüberlagerung zu erklären ist. Daher kann

* Große Halbwertsbreite von $W_{½}$ = 45 Hz.

das Septett bei 2.71 ppm und eines der Dubletts bei 1.35 ppm der einzeln stehenden *iso*-Pr-Gruppe zugeordnet werden. Somit konnte auf ein Tieftemperaturspektrum in $CDCl_3$ verzichtet werden.

Tabelle 17. ^{1}H-/^{31}P-NMR-Daten (298 K, 400/162 MHz) von $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**).

^{1}H-NMR in C_6D_6				^{1}H-NMR in $CDCl_3$				
δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^3J_{HH}$/Hz	δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^3J_{HH}$/Hz	Zuordnung
2.96	sept	4H	7.11	2.84	sept	4H	7.16	-**CH**Me_2
2.85	sept	2H	7.17	2.71	sept	2H	7.16	-**CH**Me_2
1.81	s	12H	-	1.67	s	12H	-	Ring-**CH$_3$**
1.52	d	12H	7.11	1.35	d	24H	7.16	-CH(**CH$_3$**)$_2$
1.43	d	12H	7.17	1.26	d	12H	7.13	-CH(**CH$_3$**)$_2$
1.32	d	12H	7.11					-CH(**CH$_3$**)$_2$
^{31}P-NMR in C_6D_6, δ/ppm: -32.1 (s, ($\mu,\eta^{2:2}$-**P$_2$**))								

Tabelle 18. Lösungsmittelabhängige ^{1}H^{1}H-COSY90-NMR-Spektren (298 K, 400 MHz) von Verbindung $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**). Matrix der Kreuzsignale.

C_6D_6						$CDCl_3$				
δ/ppm	2.96	2.85	1.52	1.43	1.32	δ/ppm	2.84	2.71	1.35	1.26
2.96			●		●	2.84			●	●
2.85				●		2.71			●	
1.52	●					1.35	●	●		
1.43		●				1.26	●			
1.32	●									

Von Verbindung **20a** wurde in Deuterobenzol auch ein ^{13}C-NMR-Spektrum aufgenommen. Es steht im Einklang mit der Symmetrie der ^{1}H-NMR-Daten. Man beobachtet Resonanzen in vier Verschiebungsbereichen: Aus der ersten Gruppe, den Ring-Kohlenstoffatomen, weicht ein Signal zu deutlich höherem Feld ab. Dieses Verhalten korrespondiert gut mit den Daten (Lösungsmittel: $CDCl_3$, NMR-Daten **4a**: S. 13) des Carbonyleduktes $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**). Die chemischen Verschiebungen gleichen sich in **20a** jedoch mehr an. Die gleiche Annäherung ist auch in den beiden Gruppen der Isopropyl-Kohlenstoff-Signale zu sehen. Die Resonanzlage der Ringmethylgruppen ändert sich gegenüber dem Edukt **4a** kaum.

^{13}C-NMR-Daten von anderen Komplexen des Typus $[\{Cp^RCo\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ liegen nur für Cp*, (η^5-C_5EtMe_4) und (η^5-C_5Bz_5) vor[23]. In Tabelle 19 (folgende Seite) werden deren Daten – soweit hier relevant – denjenigen von **20a** gegenübergestellt.

Tabelle 19. ^{13}C-NMR-Daten (298 K, 101 MHz) von [{$Cp^{3/2}Co$}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20a**) sowie Vergleichssubstanzen.

^{13}C-NMR von **20a** in $CDCl_3$				δ/ppm von [{Cp^RCo}$_2P_4$] in C_6D_6		
δ/ppm	Mult.	$^1J_{CH}$/Hz	Zuordnung	Cp^R = Cp*	= (η^5-C_5EtMe_4)	= (η^5-C_5Bz_5)
104.6	s	-	Ring-**C**	93.8	93.4	101.1
103.7	s	-	Ring-**C**		94.4	
91.7	s	-	Ring-**C**		99.1	
26.4	d	125	-**C**HMe_2			
26.2	d	126	-**C**HMe_2			
24.0	q	125	-CH(**C**H_3)$_2$			
23.5	q	128	-CH(**C**H_3)$_2$			
23.0	q	126	-CH(**C**H_3)$_2$			
10.4	q	127	Ring-**C**H_3	9.62	9.7 oder 9.9	

Abschließend ermöglicht Tabelle 20 den Vergleich der ^{31}P-NMR-chemischen Verschiebungen diverser [{Cp^RM}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$]-Komplexe aus der 9. Gruppe. Ein einfacher Zusammenhang zwischen der elektronischen/sterischen Wirkung der Substitution am Cp-Ring und der ^{31}P-NMR-chemischen Verschiebung δ ist schwer erkennbar. Beim Übergang zu den 4d- und 5d-Homologen der 9. Gruppe ist ein deutlicher Hochfeldshift festzustellen.
Auffällig bei den Cobaltkomplexen sind die geringen Unterschiede der Werte für Cp''' und Cp'' bzw. Cp^3 = C_5H_2(*i*-Pr)$_3$-1,2,4 und Cp^4 = C_5H(*i*-Pr)$_4$. Die chemische Verschiebung des Komplexes [{$Cp^{3/2}Co$}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20a**) nimmt eine Mittelstellung zwischen den Werten der Cp*- und Cp^3-Derivate ein. Es sei auf den schwachen Trend in der Reihe der silylierten Vertreter hingewiesen: Die Entschirmung der P_2-Einheiten geht mit zunehmender Silylsubstitution einher.

Tabelle 20. Vergleich ^{31}P-chemischer Verschiebungen von [{Cp^RM}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$]-Komplexen (M = Co, Rh, Ir).

Metall	^{31}P-NMR-chemische Verschiebung/ppm										
	Cp*	Cp^{MeEt}	Cp''	Cp'''	Cp^3	Cp^4	**$Cp^{3/2}$**	**Cp^{Si}**	**Cp^{Si2}**	**Cp^{Si3}**	Cp^{Bz}
Co[23,24]	-14.3	-15.6	-46.8	-46.9	-41.4	-41.4	-32.1	-38.4	-36.3	-34.8	-2.6
Rh[23,63]	-37.5	-40.4	-76.5	-69.4							
Ir[64]	-169										

8.2.3 Strukturvorschlag für [{$Cp^{Si}Co$}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20b**)

Wie aufgezeigt wurde, ordnen sich die spektroskopischen Daten von **20b** gut in die Reihe der röntgenographisch charakterisierten Komplexe **20a,c,d** ein. Daher wird für Komplex [{$Cp^{Si}Co$}$_2P_4$] (**20b**) ebenso der Typus „[{Cp^RCo}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$]“ als Struktur vorgeschlagen.

8.3 Komplexe mit einem (μ_3-P)(μ,$\eta^{2:3}$-P_3)-Liganden (25b,c,e)

Dunkelrote Kristalle aus Verbindung **25c** mit dem bewährten Bis(trimethylsilyl)Cp-Liganden erwiesen sich als geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse. Deren Ergebnis sei auch als Paradigma der Strukturvorschläge für **25b,e** diskutiert.
Einige Daten des bereits veröffentlichten, isostrukturellen [{Cp''Co}$_3$P$_4$(CO)][45] scheinen uns vor dem Hintergrund dieser Serie **25b,c,e** als recht unwahrscheinlich.

8.3.1 Struktur des Komplexes 25c

Komplex **25c** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit vier Formeleinheiten je Elementarzelle. Angaben zum vermessenen Kristall, die Atomkoordinaten und die Parameter der Temperaturfaktoren finden sich im Anhang A13.1.4.
Das bestimmende Strukturmotiv in **25c** ist ein verzerrter P$_4$-Ring, der von einer {Cp^{Si2}Co}-Einheit überkappt wird und an ein {Cp^{Si2}Co(μ-CO)CoCp^{Si2}}-Fragment koordiniert ist. Dieses Schweratomgerüst läßt sich aus zwei Blickwinkeln beschreiben.

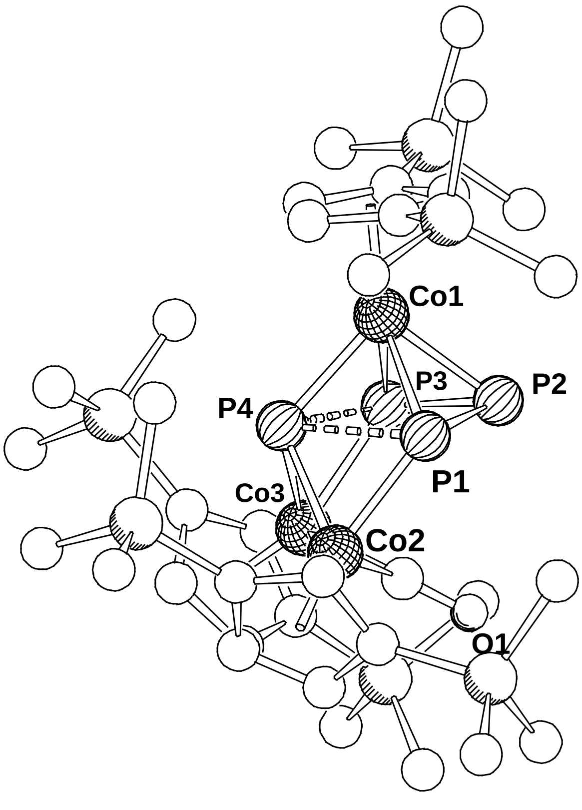


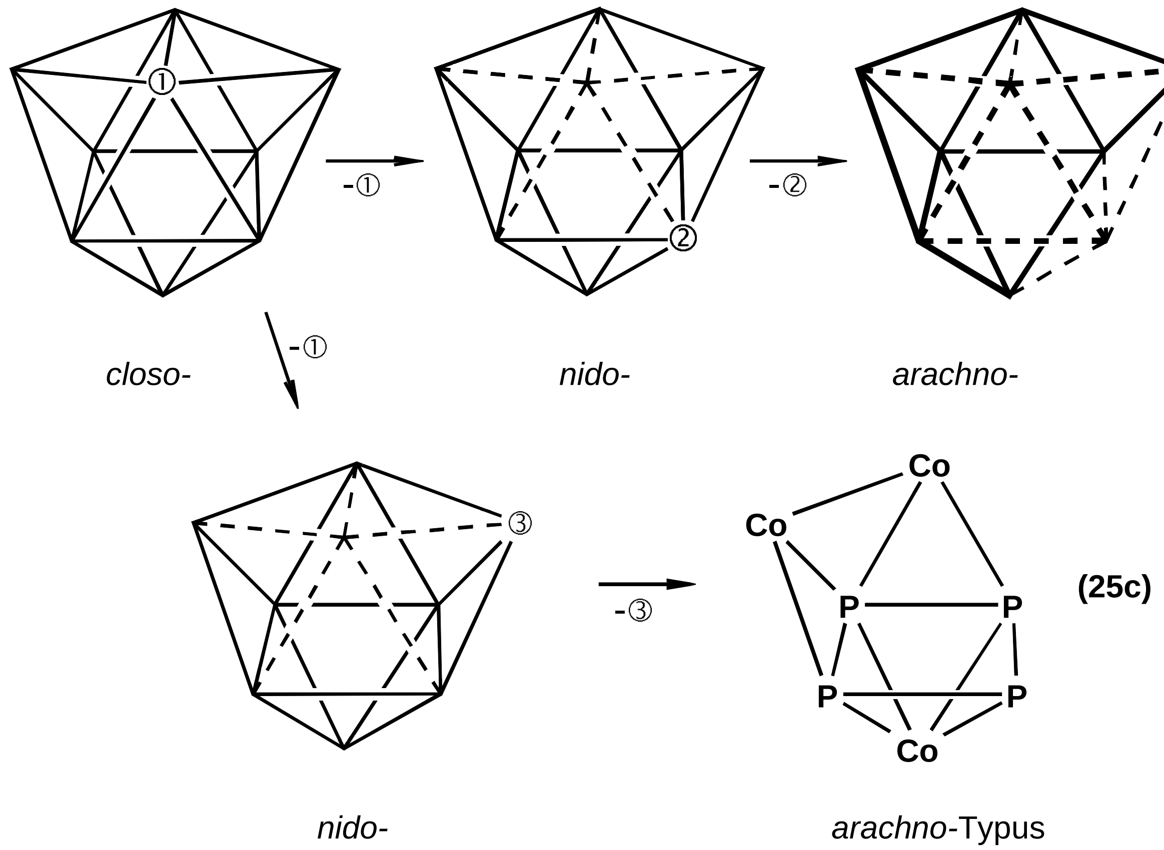
Abbildung 2. Gesamtansicht von [{Cp^{Si2}Co}$_3$P$_4$(CO)] (**25c**) ohne Wasserstoffatome.

Läßt man eine bindende Wechselwirkung zwischen den Atomen P4 und P3/P1 außer Acht, so ist Komplex **25c** als eine elektronenpräzise Verbindung zu bezeichnen. Die trivalenten Phosphoratome erfüllen die 8 VE-Regel, die Übergangsmetallfragmente die 18 VE-Regel. Man zählt (4 x 5 + 3 x (9 + 5) + 2) = 64 VE. Die räumliche Nähe der genannten Phosphoratome erklärt sich in diesem Bild nur topologisch, d. h. als eine mögliche Anordnung, bei der alle Valenzen regelgetreu gesättigt sind. Die Beschreibung lokalisierter 2c2e-Bindungen ist insofern unzufriedenstellend, als der Phosphor-Phosphor-Abstand von 2.462(2) Å, den *Ginsberg*

et al. bei der *side-on*-Koordination einer P_4-Tetraederkante in $[(Ph_3P)_2Rh(Cl)(\eta^2\text{-}P_4)]$[65] röntgenographisch feststellen konnten, als obere Grenze einer Phosphoreinfachbindung akzeptiert wird. Diesem Wert kommt der P4-P1-Abstand in **25c** mit 2.4879(8) Å sehr nahe. Er liegt auch deutlich unter dem langen P-P-Abstand von 2.634(3) Å in $((^iPr_2N)CP_2)_2$,[66] den *G. Bertrand* als Beispiel einer neuen „Einelektronenbindung“ zwischen Radikalen diskutiert.
Eine einheitlichere Sicht auf **25c** als das VB-Modell gewährt daher die Betrachtung der Gerüstelektronenpaare nach den Regeln[67a,b] von *Wade* und *Mingos*. Die drei $\{Cp^{Si2}Co\}$-Fragmente sind mit 14 VE isolobal zu BH:

$$14\text{ VE},\ \{Cp^{0/2}Co\} \longleftrightarrow \{C\} \longleftrightarrow \{BH\},\ 4\text{ VE, 1 GEP}$$

Entsprechend sind die Phosphoratome isolobal zu {CH} bzw. $\{BH^-\}$ und stellen dem Cluster drei Gerüstelektronen, d. h. 1.5 GEP, zur Verfügung. Das verbrückende Carbonyl liefert ein weiteres Elektronenpaar. Insgesamt kommt man auf (3 x 1 GEP) + (4 x 1.5 GEP) + 2 = 10 GEP. Da Verbindung **25c** sieben Ecken (n = 7) und damit (n + 3) GEP besitzt, sagen die Regeln *Wades/Mingos‘* ein *arachno*-Polyeder als Struktur voraus, das sich vom dreifach überkappten trigonalen Prisma ableitet. Das Schema 21 (nach *R. W. Rudolph*[68], dort am Beispiel der Borane) verdeutlicht die sukzessive Entfernung zweier Polyederecken (zuerst ①, dann Ecke ② oder ③). Sobald sich das Polyedergerüst aus verschiedenen Atomsorten konstituiert, können sich die Regeln für die Reihenfolge der Entfernung von Eckpunkten ändern.



Schema 21

Das Schweratomgerüst von $[\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25c**) kommt diesem *arachno*-Idealtypus recht nahe, doch sind einige Abweichungen zu verzeichnen. Auf den nächsten beiden Seiten finden sich ausgewählte Geometrieparameter von **25c** und Ansichten des Schweratomgerüsts.

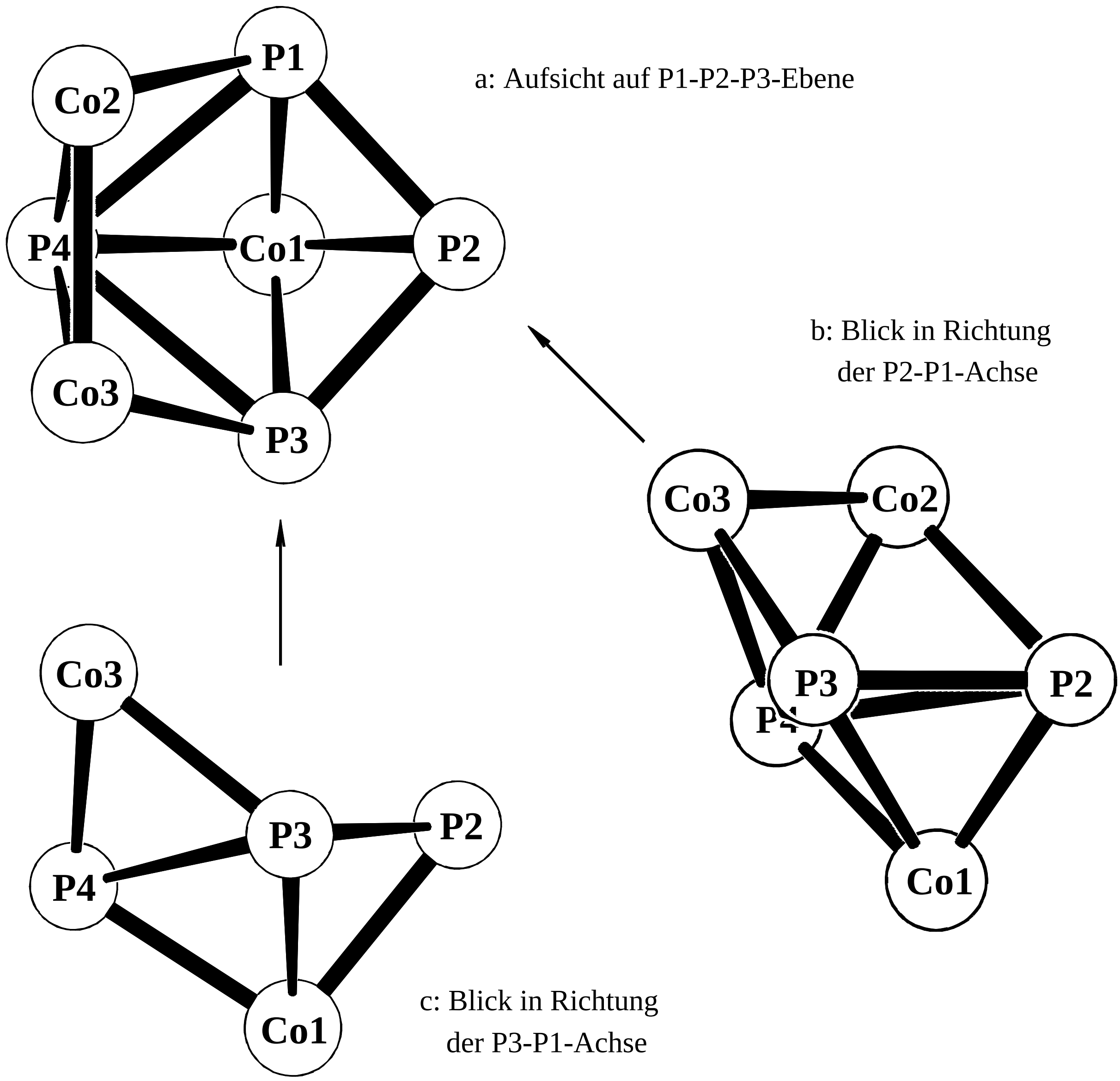


Abbildung 3. Ansichten des Schweratomgerüsts von $[\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25c**).

Tabelle 21. Bindungsabstände in der $\{Co_3P_4(CO)\}$-Einheit.

Atome	d/Å	Atome	d/Å
P1-P2	2.1609(10)	Co1-P1	2.3099(6)
P2-P3	2.1585(9)	Co1-P2	2.2706(7)
P3–P4	2.5237(9)	Co1-P3	2.3207(7)
P4–P1	2.4879(8)	Co1-P4	2.2711(7)
		Co2-P1	2.2714(7)
Co2-Co3	2.4485(5)	Co2-P4	2.2483(6)
Co2/3-C	1.890(2)	Co3-P3	2.2787(7)
C=O	1.176(3)	Co3-P4	2.2290(7)

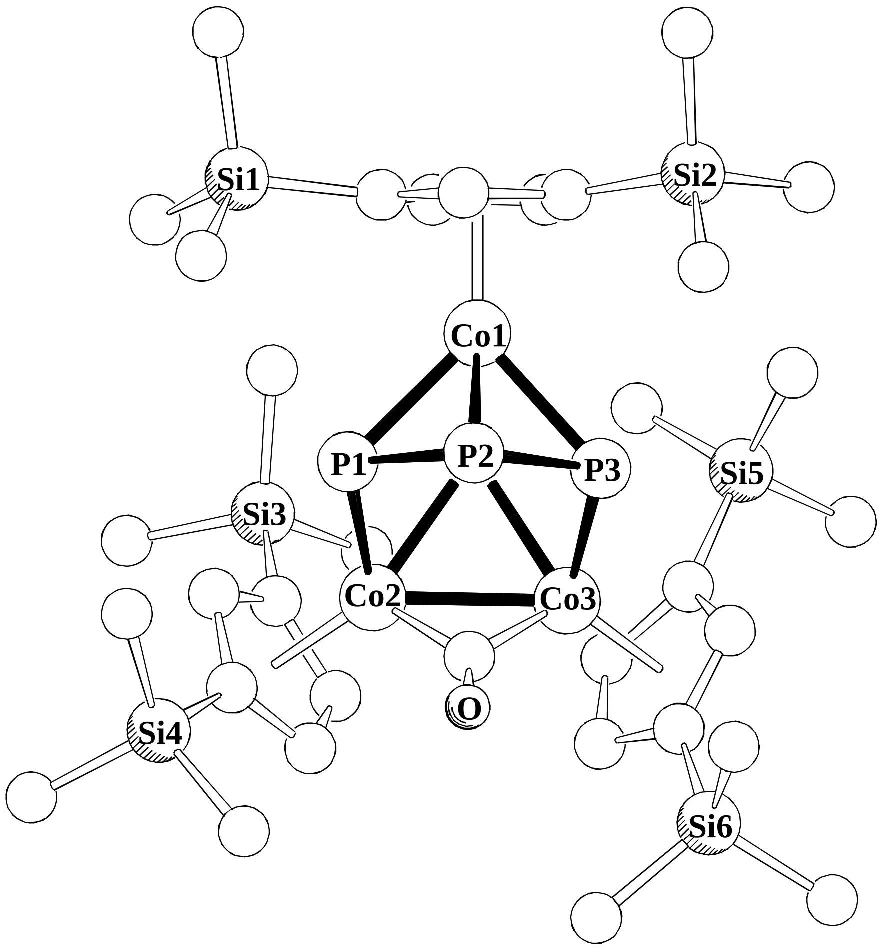


Abbildung 4. Blick in Richtung der P2-P4-Achse: „Innenseite“ des *arachno*-Clusters **25c** mit Ligandensphäre.

Tabelle 22. Weitere Abstände und Winkel in [{$Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)$] (**25c**).

<table>
<tr><th>Abstände</th><th>d/Å</th><th colspan="3">Ebenendefinition</th><th colspan="3">mittlere Abweichung/Å</th></tr>
<tr><td>Cp^{Si2}(Zentr.)-Co1</td><td>1.728</td><td colspan="3">E1: Cp-Ring an Co1</td><td colspan="3">0.0019</td></tr>
<tr><td>Cp^{Si2}(Zentr.)-Co2</td><td>1.751</td><td colspan="3">E2: Cp-Ring an Co2</td><td colspan="3">0.0118</td></tr>
<tr><td>Cp^{Si2}(Zentr.)-Co3</td><td>1.740</td><td colspan="3">E3: Cp-Ring an Co3</td><td colspan="3">0.0081</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td colspan="3">E4: P1, P2, P3, P4</td><td colspan="3">0.0726</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td colspan="3">E5: Co2, Co3, P4</td><td colspan="3">-</td></tr>
<tr><td></td><td></td><td colspan="3">E6: Co2, Co3, C34</td><td colspan="3">-</td></tr>
<tr><th>Atome</th><th>Winkel/°</th><th colspan="6">Matrix: Ebenenwinkel zwischen Ebenen E1 bis E6/°</th></tr>
<tr><td>P1-P4-P3</td><td>78.93(3)</td><td></td><td>E1</td><td>E2</td><td>E3</td><td>E4</td><td>E5</td></tr>
<tr><td>P2-P1-P4</td><td>93.02(3)</td><td>E2</td><td>118.3</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>P2-P3-P4</td><td>92.09(3)</td><td>E3</td><td>119.0</td><td>90.3</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>P3-P2-P1</td><td>95.03(4)</td><td>E4</td><td>2.6</td><td>120.6</td><td>119.3</td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>Co2-P4-Co3</td><td>66.30(2)</td><td>E5</td><td>101.6</td><td>55.1</td><td>50.7</td><td>103.8</td><td></td></tr>
<tr><td>Co2-C34-Co3</td><td>80.75(3)</td><td>E6</td><td>147.5</td><td>48.1</td><td>46.0</td><td>149.7</td><td>45.9</td></tr>
</table>

Augenscheinliche Eigenschaft des P_4-Ringes ist eine drachenförmige Verzerrung. Obgleich seine Winkelsumme um weniger als 1° vom idealen 360°-Wert abweicht, weist er eine deutliche Faltung auf. Spannt man eine Ebene durch die Atome P1/P2/P3 auf, so liegt P4 um 0.34 Å oberhalb dieser Ebene in Richtung der Viererkappe versetzt. Die Ebenen P1/P2/P3 und P3/P4/P1 schneiden sich im Winkel von knapp 10 Grad.
In der Geometrie eines idealen trigonalen Prismas findet man als Stirn gleichseitige Dreiecksflächen und drei tetragonale Seiten mit 90°-Winkeln zu diesen Dreiecken. Durch Überkappung der Vierecke gelangt man zu jenem 9-Ecken-Polyeder, das formal die Stammgeometrie von **25c** darstellt. Es sei allerdings angemerkt, daß dieser Grundkörper bereits bei homoleptischen Verbindungen, z. B. dem *closo*-Boran $B_9H_9^{2-}$[69], vom Idealbild abweichen kann: Die Symmetrie ist im Falle des $B_9H_9^{2-}$ von D_{3h} nach C_{2v} erniedrigt, d. h. die Dreiecksflächen des überkappten Prismas sind nur noch gleichschenklig.
Abbildung 3b (S. 52) gewährt den Blick in die P1-P2-Achse und auf die Dreiecksseite des unvollständigen Prismas im Gerüst von **25c**. Der Diederwinkel P2-P3-P4-Co2 kommt mit 60.7° dem Idealwert sehr nahe, während er für die Sequenz P3-P2-P1-Co2 nur 46.7° beträgt.
Auf die Gegenüberstellung mit [{Cp"Co}$_3$P$_4$(CO)] wird verzichtet, da dessen Gerüst an keiner Stelle um mehr als 0.01 Å vom hier beschriebenen abweicht[45]. Der einzige Unterschied besteht darin, daß **25c** in den Abständen P1-P3/P1-P4 leicht asymmetrisch ist. In [{Cp"Co}$_3$P$_4$(CO)] beschreiben die Autoren dort Spiegelsymmetrie. Die Mittelwerte dieser Bindungen in **25c** sind wieder identisch mit dem Abstand in [{Cp"Co}$_3$P$_4$(CO)]. Um so erstaunlicher sind die spektroskopischen Differenzen, von denen Kap. 8.3.2 berichtet.
Zur Bewertung der Abstände im Schweratomgerüst von **25c** bieten sich zunächst die Komplexe [{Cp^{Si2}Co}$_2$(μ,η$^{2:2}$-P$_2$)$_2$] (**20c**) und [{Cp^{Si2}Co}$_4$P$_{10}$] (**22c**) zum Vergleich an, da hier das identische Metall-Ligandenfragment {Cp^{Si2}Co} an ein P_n-Gerüst gebunden ist.
In **20c** findet man zwei diskrete P_2-Einheiten *side-on* koordiniert. Da sich die Abstände dort sterisch ungehindert einstellen können, ist der Cobalt-Phosphorabstand von 2.31 Å ein Modellwert für die *side-on*-Koordination eines P≡P-Moleküls an das {Cp^{Si2}Co}-Zentrum. Er beläuft sich in **20c** auf 2.05 Å. Im Vierkernkomplex **22c** liegt dagegen ein *cyclo*-P_5-Ligand in *envelope*-Konformation vor. Die η^4-koordinierenden Phosphoratome weisen Distanzen von 2.16, 2.47 und 2.16 Å auf (s. a. Diskussion Kap. 8.5.1). Die Bindungen zur Cobaltkappe sind 2.31 bis 2.38 Å lang. Diese Co-P-Bindungslänge deckt den gleichen Bereich ab, den man in den Komplexen [Cp"Co(η^4-P$_4$){Cr(CO)$_5$}$_3$][70] bzw. [Cp"Co(η^4-P$_4$){Cr(CO)$_5$}$_4$][71] findet. Dort mißt man einen mittleren P-P-Abstand von 2.14 Å.
Einen offenkettigen η^4-P_4-Liganden enthält die *nido*-pentagonale Bipyramide [{Cp'''Co}$_2$(η^4-P$_4$){M(CO)$_5$}][24] (M = Mo, W). Die Co-P-Abstände* zu den terminalen Phosphoratomen betragen 2.30 Å und 2.34 Å zu den internen Phosphoratomen.
Schließlich steckt der Komplex [Cp*Co(CO)(η$^{1:1}$-P$_4$)][34] das Feld nach unten ab: Sein Co-P-Abstand von 2.26 Å ist ein guter Anhaltswert für die Länge einer σ-Bindung zwischen Cobalt und Phosphor. Im Hinblick darauf sind zwei der Bindungen in der Cp^{Si2}Co-Kappe von **25c** mit 2.27 Å recht kurz. Die beiden anderen Bindungen liegen mit 2.31 bzw. 2.32 Å am unteren Ende der Abstände in der Cp^{Si2}Co-Kappe des Vierkernkomplexes [{Cp^{Si2}Co}$_4$P$_{10}$] (**22c**). Abbildung 3a/c (S. 52) gibt die Verhältnisse in der Kappe trefflich wieder.
Das Motiv einer Co-Co-Einheit ist auch in den Clustern [{Cp^{R}Co}$_4$P$_4$] (Cp^R = Cp[72], Cp', Cp"[76], Cp^{Si†}) belegt, die annähernd dreiecksdodekaedrische Schweratomgerüste besitzen.

* NB: Die Komplexierung hat hier wesentlichen Einfluß auf die „lange“ P-P-Bindungslänge.
† Diese Arbeit.

Ihre nächsten Phosphorkontakte sind im Mittel kürzer, während die Co-Co-Bindungen dort mit 2.51 Å länger sind als in **25c**. Der Effekt der Verkürzung einer Metall-Metall-Bindung durch µ-Koordination von Kohlenmonoxid ist literaturbekannt. Der Cluster[73] $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$ enthält drei Typen von Kanten: Unverbrückte (2.556 Å), asymmetrisch CO-verbrückte (2.527 Å) und symmetrisch CO-verbrückte Kanten (2.484 Å). Insgesamt resultiert eine deutliche Elongation in der Richtung einer C_2-Achse, die das quadratische Antiprisma (D_{4d}) näherungsweise zu einem zweifach überkappten trigonalen Prisma verzerrt, dessen tetragonale Grundfläche eine ähnliche, drachenartige Verzerrung aufweist wie diejenige in **25c**.

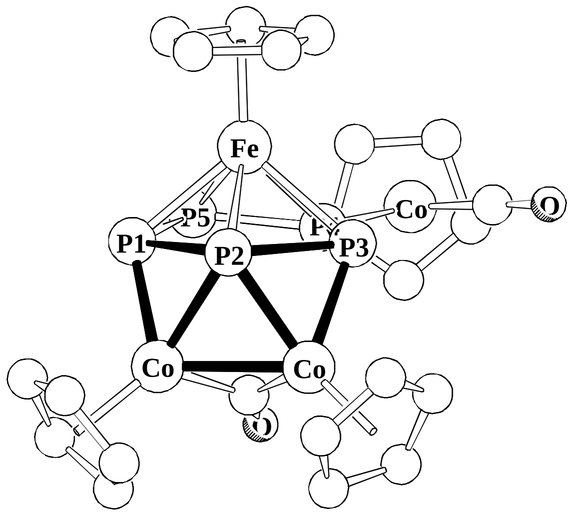


Abbildung 5. $[\{Cp^{MeEt}Fe\}P_5\{Cp''Co\}_3(CO)_2]$, Cp^R-Liganden ohne Ringsubstitution dargestellt.

Ein weiteres Beispiel für die Koordination eines P_n-Ringes an ein $\{Cp^RCo(\mu\text{-}CO)CoCp^R\}$-Fragment stellt der Komplex $[\{Cp^{MeEt}Fe\}P_5\{Cp''Co(CO)\}\{Cp''Co(\mu\text{-}CO)CoCp''\}]$[74] dar, der von *S. Weigel* in unserem Arbeitskreis dargestellt wurde. Dort sind der Co-Co-Abstand (2.48 Å) und die Co-P-Abstände (2.29 Å, Mittelwert) etwas größer als in **25c**. Im P_5-Ring selbst findet man an der Koordinationsstelle der Co-Co-Einheit eine deutliche Aufweitung der P-P-Abstände auf 2.35 Å. Auf Grund seines aromatischen Charakters wird auf den Vergleich des Ringes mit der P_4-Einheit in Verbindung **25c** verzichtet.

Abschließend ist nun die Ligandensphäre von Komplex $[\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25c**) zu diskutieren. Wie schon im Schweratomgerüst liegt annähernd C_s-Symmetrie vor (vgl. Abbildung 4, S. 53). Die Ausgleichsebene durch den Cp^{Si2}-Liganden an Atom Co1 ist auf 2.6° genau parallel zur Ebene der Phosphoratome. Die mittleren Ebenen durch die Cp^{Si2}-Liganden der Co-Co-Einheit schneiden sich rechtwinklig.

Der Ringzentrum-Cobalt-Abstand in der Viererkappe entspricht mit 1.72 Å genau den Abständen in den Cp^{Si2}-Verbindungen $[\{Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20c**) bzw. $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**). Etwas längere Abstände findet man mit 1.75 Å (Mittelwert) in der Co-Co-Einheit. Alle Siliziumatome der Tms-Gruppen liegen auf der „Komplexaußenseite“ um 0.2 Å (Mittelwert) über den besten Ebenen durch die Ring-Kohlenstoffatome. Die Abstände dieser Ringatome von ihren Ringzentren gliedern sich in drei kürzere (1.90 Å) und zwei längere Werte (1.24 Å, Mittelwerte). Letztere werden jeweils an der Position der Tms-Substitution gefunden.

Der Co2-C(O)-Co3-Winkel liegt mit 81° im typischen Bereich[75] einer µ-Verbrückung. Der C-O-Abstand sowie die Wellenzahl der IR-Bande von 1.174 Å/1808 cm^{-1} korrespondieren sinnvoll mit den jeweiligen Werten der Komplexe $[\{Cp'''Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ (1.193 Å, Mw.[76]/ 1767 cm^{-1}[77]) und $[\{Cp^4Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ (1.182 Å/1762 cm^{-1}).

8.3.2 Spektroskopie der Komplexe **25b,c,e**

IR-spektroskopisch detektiert man in erster Linie die intensive Bande des verbrückenden Carbonyls. Ihre Frequenz liegt im Vergleich zum Komplex $[\{Cp^{R}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ jeweils etwa 25 Wellenzahlen höher. Allerdings ist die Existenz von $[\{Cp^{Si}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ bisher fraglich (vgl. 4.1, Seite 21). Neben den Daten der drei Komplexe **25b,c,e** findet sich in Tabelle 23 der Wert der Cp''-Verbindung gemäß *Scheer* et al., der unerwartet kurzwellig scheint. Eigene Messungen an dieser Verbindung $[\{Cp''Co\}_3P_4(CO)]$ ergaben einen Wert von 1793 cm^{-1}.

Tabelle 23. IR-spektroskopische Daten verschiedener $[\{Cp^{R}Co\}_3P_4(CO)]$-Komplexe.

Komplex	$\tilde{\nu}$ /cm^{-1}	Lösungsmittel	Lit.
$[\{Cp^{Si}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25b**)	1802 (s)	THF	-
$[\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25c**)	1808 (s)	THF	-
$[\{Cp^{*}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25e**)	1774 (s)	THF	-
	1776 (s)	Xylol	
	1770 (s)	CH_2Cl_2	
$[\{Cp''Co\}_3P_4(CO)]$	1934 (br)	CH_2Cl_2	45
	1793 (s)	CH_2Cl_2	-

Die Verbindungen **25b,c,e** weisen alle auf der Zeitskala der NMR-Experimente eine effektive Spiegelebene durch Co1, P2 und P4 auf. Dieses Ebene, welche die Kappe über der P_4-Einheit bzw. die Achse der Cobalt-Cobalt-Bindung halbiert, deutet sich bereits in der Kristallstruktur von **25c** als Pseudosymmetrie an. Die ^{1}H-NMR-Spektren von **25b,c,e** weisen daher zwei Gruppen von Resonanzen auf: Die Signale der vierfach überkappenden $\{Cp^{R}Co\}$-Einheit und diejenigen des $\{Cp^{R}Co(\mu\text{-}CO)CoCp^{R}\}$-Fragmentes.

Tabelle 24. ^{1}H-NMR-spektroskopische Daten der Komplexe $[\{Cp^{R}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25b,c,e**).

Zuordnung	δ/ppm (Multiplizität, rel. Integral)		
	$[\{Cp^{Si}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25b**)	$[\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25c**)	$[\{Cp^{*}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25e**)
Ring-C**H**	5.42 (m, br, 2H) 5.33 (m, br, 2H) 5.10 (m, br, 2H) 4.96 (m, br, 2H) 4.85 (m, br, 2H) 4.77 (m, br, 2H)	5.89 (s, br, 2H) 5.77 (s, br, 1H) 5.05 (s, br, 6H)	
Ring-Si(C**H$_3$**)$_3$	0.42 (s, 18H) 0.33 (s, 9H)	0.49 (s, 18H) 0.45 (s, 18H) 0.32 (s, 18H)	
Ring-C**H$_3$**			1.95 (s, 15H) 1.66 (s, 30H)

Beim Cp*-Komplex **25e** beträgt daher das Integralverhältnis 15:30. Im Falle des Cp^{Si}-Liganden (Verbg. **25b**) findet man 2:2:2:2:2:2:18:9, da sich jedes der vier Ringprotonen am $\{Cp^RCo(\mu\text{-}CO)CoCp^R\}$-Teil in chemisch unterschiedlicher Umgebung befindet und zwei spiegelbildlich gleiche Sätze von Cp^{Si}-Liganden existieren. Eine Zuordnung der Resonanzen zu den einzelnen Liganden ist ohne ein $^{13}C^1H$-COSY-NMR-Spektrum nicht möglich. Für die Cp^{Si2}-Verbindung **25c** vereinfacht sich das erwartete Integralverhältnis von 2:2:2:18:18/1:2:18 durch annähernde Isochronie in der Praxis zu 2:1:6:18:18:18. Bei beiden silylsubstituierten Komplexen **25b,c** findet man verbreiterte Ringprotonensignale, die keine Kopplungskonstanten auflösen.

Auf Grund der C_s-Symmetrie beobachtet man im ^{31}P-NMR-Spektrum der Komplexe **25b,c,e** ein einfaches AX_2Y-Spinsystem, das sich gut als System erster Ordnung beschreiben läßt. Die Resonanz bei niedrigstem Feld ist dem Kern P_A zuzuordnen, der μ_3-verbrückend koordiniert ist. Man verzeichnet beim Übergang vom monosilylierten **25b** zum disilylierten **25c** nur geringe Änderungen der ^{31}P-NMR-chemischen Verschiebungen. Speziell die Verschiebung der „P_1-Einheit“, die an immerhin drei Übergangsmetallfragmente gebunden ist, ändert sich hierbei kaum. An dieser „P_1-Einheit“ macht sich entsprechend der Übergang zum elektronenreicheren Cp*-Liganden am deutlichsten bemerkbar: Eine Änderung um ca. 60 ppm zu höherem Feld scheint durch den „elektronendrückenden“ Effekt des vollalkylierten Cp*-Liganden erklärlich. Diese recht geringen Änderungen stehen in gutem Einklang mit der Situation bei anderen hier beschriebenen P_n-Komplexen mit Alkyl- bzw. Silylsubstitution.

Scheer et al. betonen beim $[\{Cp''Co\}_3P_4(CO)]$ ausdrücklich den ungewöhnlichen Wert der Verschiebung des μ_3-P-Atoms von δ = -399 ppm und begründen u. a. damit die Bindungssituation. Man würde mit Blick auf die Cp*- bzw. Cp^{Si2}-Derivate jedoch eine Verschiebung im Bereich δ > 400 ppm erwarten. Auf die hohe Ähnlichkeit der Kristallstrukturen von $[\{Cp''Co\}_3P_4(CO)]$ und $[\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25c**) wurde bereits hingewiesen. Um diesen Widerspruch aufzuklären, wurde der Komplex $[\{Cp''Co\}_3P_4(CO)]$ erneut untersucht. Die ^{31}P-NMR-chemische Verschiebung wurde dabei zu +414 ppm bestimmt und ordnet sich damit gut im Kontext der anderen $[\{Cp^RCo\}_3P_4(CO)]$-Komplexe ein. Der ebenso neu bestimmte Wert der IR-Bande wurde bereits oben erwähnt.

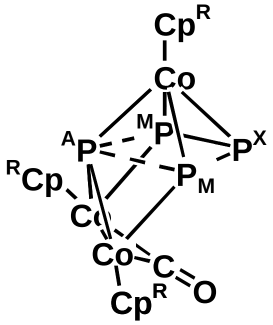
Tabelle 25. ^{31}P-NMR-spektroskopische Daten verschiedener $[\{Cp^RCo\}_3P_4(CO)]$-Komplexe im Vergleich.

	$[\{Cp^RCo\}_3P_4(CO)]$-Komplexe: δ/ppm (Multiplizität, rel. Integral, J_{PP}/Hz)		
Zuordnung	Cp^{Si} (**25b**)	Cp^{Si2} (**25c**)	Cp* (**25e**)
P_A	490.3 (t, 1P, 37)	487.8 (t, 1P, 43)	426.3 (t, 1P, 36)
P_M	244.5 (dd, 2P, -364, 37)	239.7 (dd, 2P, -364, 43)	293.6 (dd, 2P, -362, 36)
P_X	24.8 (t, 1P, -364)	22.0 (t, 1P, -364)	30.1 (t, 1P, -362)

Tabelle 26. ^{31}P-NMR-Daten (C_6D_6, 298 K, 162 MHz) von $[\{Cp''Co\}_3P_4(CO)]$.

Zuordnung	$[\{Cp''Co\}_3P_4(CO)]$, *Scheer* et al.[45]	$[\{Cp''Co\}_3P_4(CO)]$, eigene Messung
P···P_2P	-398.6 (t, 44)	413.8 (t, 44)
P···$\mathbf{P_2}$P	227.8 (dd, 360, 44)	227.5 (dd, 360, 44)
P···P_2**P**	9.9 (t, 360)	9.9 (t, 360)

Ein interessanter Aspekt einer Bewertung der Phosphorbindungssituation in **25** ist der Vergleich der Kopplungskonstanten J_{PP} verschiedener (μ_3-P)-Bausteine: Im Trinickela-pentaphosphacuban [{Cp*Ni}$_3$(μ_3-P)(P_4)][78] findet man ein AX_3Y-Spinsystem, in welchem der (μ_3-P)-Kern A über eine 16 Hz große Kopplung mit den restlichen Spins in Wechselwirkung tritt. In dem cubanartigen Cluster [{Cp^{MeEt}Fe}$_3$(μ_3-P)(P_4){Mo(CO)$_5$}][79], der zusätzlich Fe-Fe-Bindungen enthält, mißt man eine $^2J_{PP}$-Kopplungskonstante von 20 Hz. Und schließlich beträgt die $^2J_{PP}$-Kopplungskonstante im heterobimetallischen Cuban [{Cp*Fe}{Cp''Ta}$_2$(μ_3-P)(P_4)][42] nur 11 Hz. In allen drei Fällen läßt sich eine direkte P-P-Bindungsbeziehung zweifelsfrei ausschließen, so daß man diesen Wertebereich als typisch für metallvermittelte P-P-Kopplungen zu (μ_3-P)-Inkrementen ansehen darf. Die attraktive Wechselwirkung der Phosphoratome P4 und P3 resp. P1 in den Verbindungen **25** manifestiert sich bei Kopplungen bis 44 Hz mithin auch NMR-spektroskopisch.



AM$_2$X-Spinsystem

[{Cp^{R}Co}$_3$P$_4$(CO)] (25b,c,e)

Schema 22

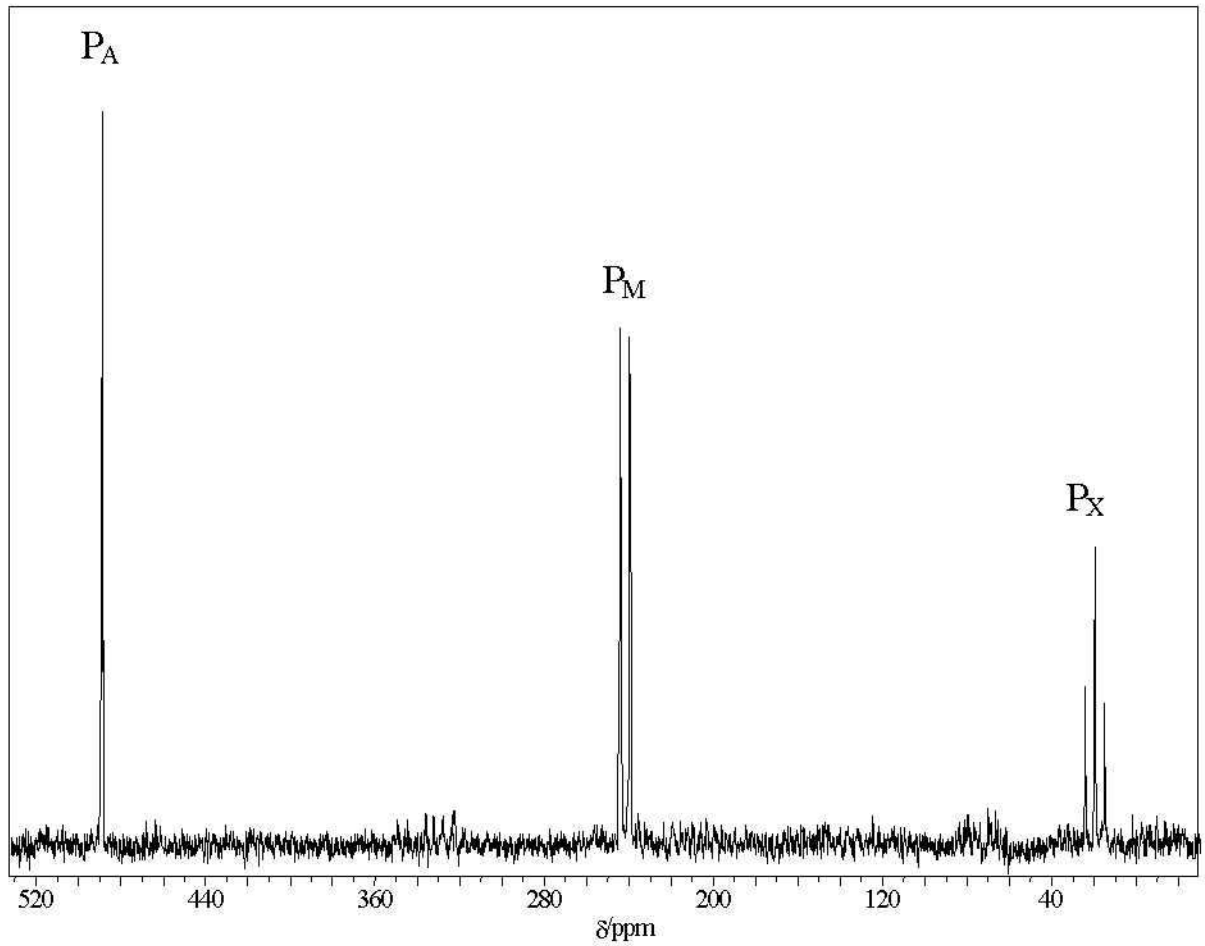


Abbildung 6. ^{31}P-NMR-Spektrum (C_6D_6, 298K, 162 MHz) von [{Cp^{Si}Co}$_3$P$_4$(CO)] (**25b**).

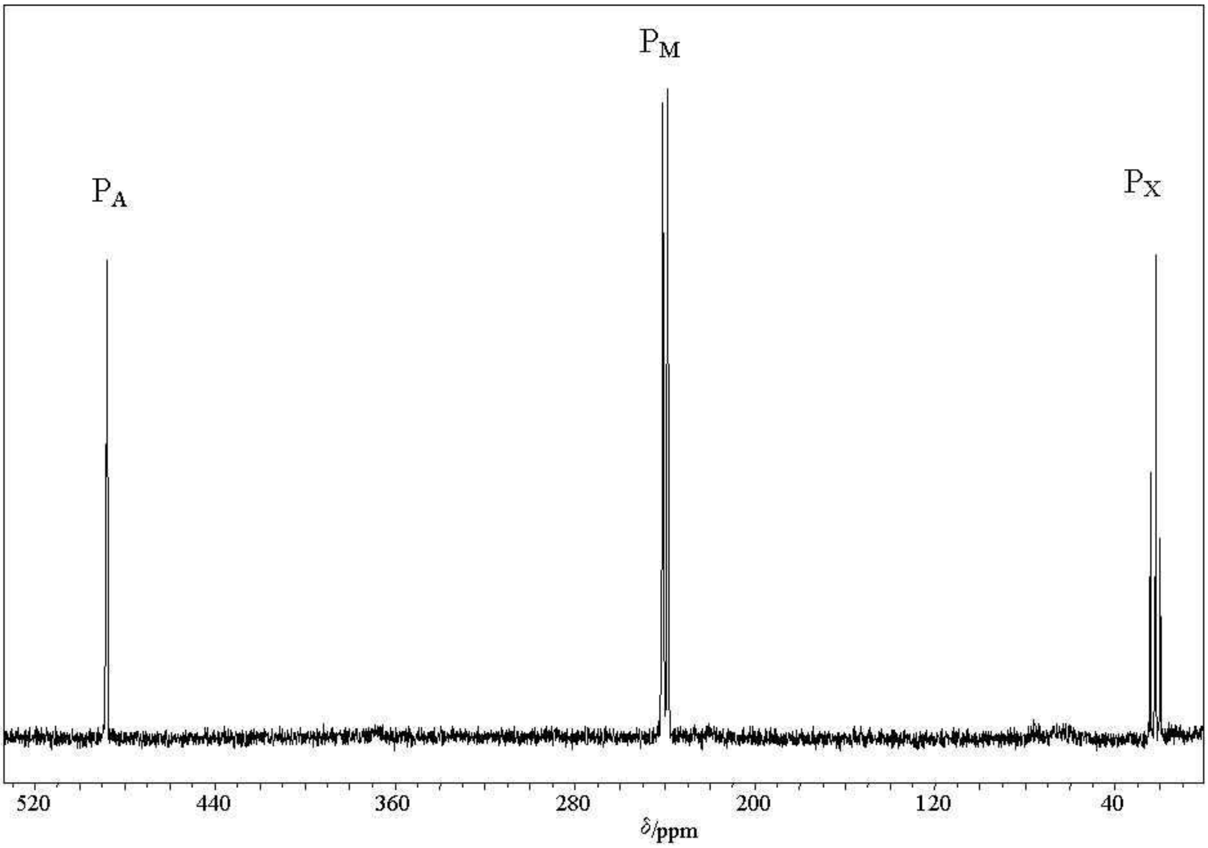


Abbildung 10. [31]P-NMR-Spektrum (C_6D_6, 298 K, 162 MHz) von $[\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25c**).

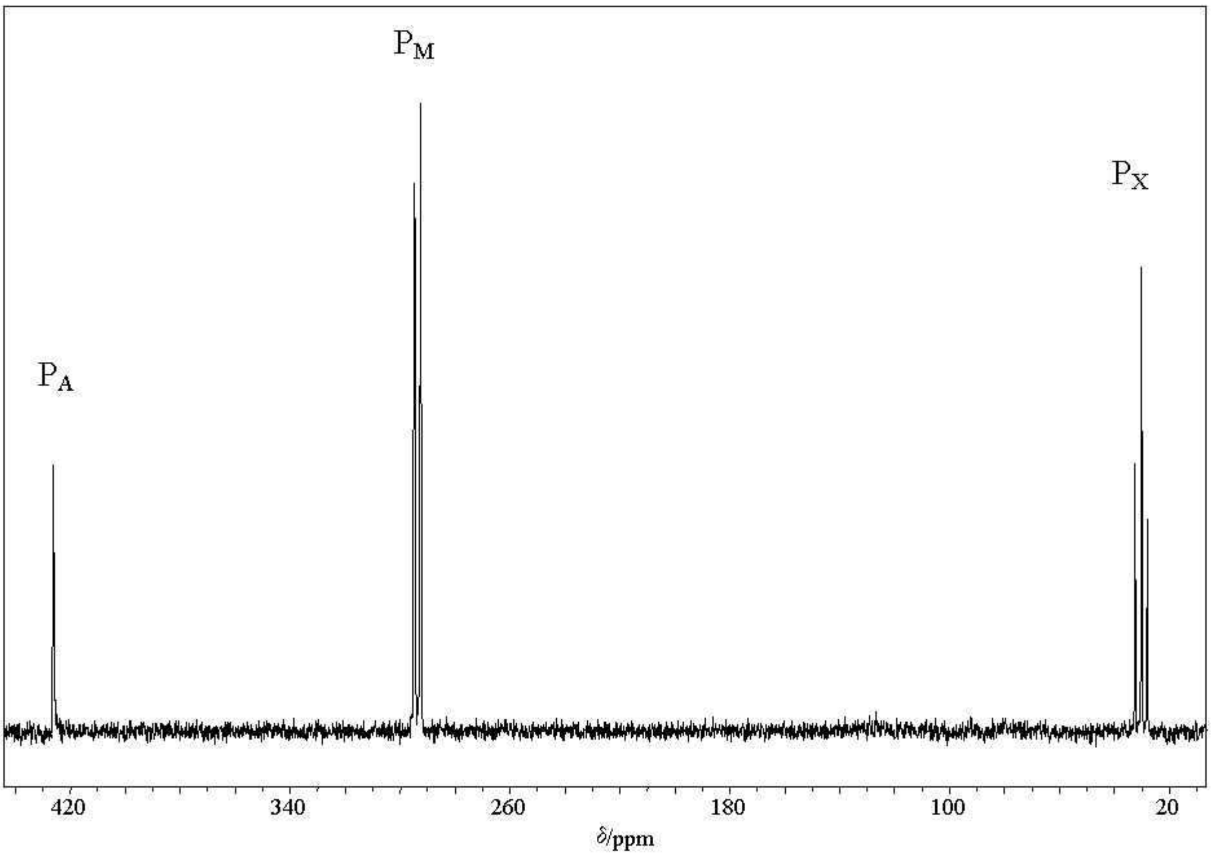
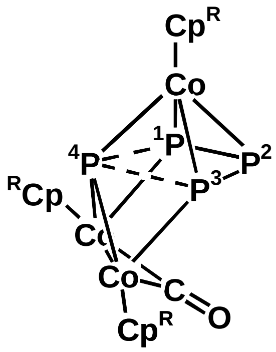


Abbildung 11. [31]P-NMR-Spektrum (C_6D_6, 298 K, 162 MHz) von $[\{Cp^*Co\}_3P_4(CO)]$ (**25e**).

8.3.3 Strukturvorschlag für $[\{Cp^RCo\}_3P_4(CO)]$ (**25b,e**)

Die Verbindungen $[\{Cp^{Si}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25b**) und $[\{Cp^*Co\}_3P_4(CO)]$ (**25e**) zeigen bezüglich ihrer Farbe, ihren chromatographischen Laufeigenschaften und allen spektroskopischen Daten gute Korrelation mit dem röntgenographisch untersuchten **25c**. Daher wird für sie eine analoge Struktur vorgeschlagen.



25b: $Cp^R = Cp^{Si}$

25c, $Cp^R = Cp^{Si2}$, RSA

25e, $Cp^R = Cp^*$

Schema 23. Strukturvorschlag für $[\{Cp^RCo\}_3P_4(CO)]$ (**25b,e**), $Cp^R = Cp^{Si}$ (**b**), Cp^* (**e**).

Die Kopplungskonstanten zwischen P4 und P1 bzw. P3 sind in den Komplexen **25b,e** kleiner als in den bereits strukturanalytisch charakterisierten Verbindungen $[\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25c**) bzw. $[\{Cp''Co\}_3P_4(CO)]$. Ob diese eine Entsprechung in längeren P4-P1- bzw. P4-P3-Kontakten findet, bleibt einer zukünftigen Röntgenstrukturanalyse dieser Cluster **25b,e** vorbehalten.

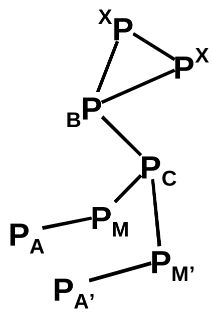
8.4 Komplexe mit einem P_8-Liganden (21a,e)

8.4.1 NMR-spektroskopische Daten von **21a,e**

Alle Dreikernkomplexe **21** sind braune Feststoffe, die sich mäßig in Aliphaten und gut in Aromaten lösen. Sie weisen ein sehr charakteristisches ^{31}P-NMR-Spinsystem auf. Sein X-Teil läßt sich nach Regeln erster Ordnung beschreiben. Wesentlich komplizierter ist das Subsystem der übrigen Kerne. Durch die Koordination des P_8-Liganden (= P_5-P_3) an Übergangsmetallfragmente {Cp^RCo} werden die zwei Paare symmetrieäquivalenter Positionen des Fünfringes magnetisch verschieden. Der P_8-Ligand behält dabei in allen Fällen seine C_s-Symmetrie. Allen P_8-Liganden gemeinsam ist eine große Linienbreite beim Signal desjenigen Atoms aus dem Phosphordreiring, welches die exocyclische Verknüpfung mit dem Fünfring herstellt (P_B in **21e**, P_A in **21a**). Wie auch bei den P_{10}- (= P_5-P_5) und P_{12}-Liganden (= P_5-P_7), die jeweils identische P_5-Baueinheiten besitzen, findet man diese Resonanz stets bei tiefem Feld. Mit zunehmender Größe des Liganden verschiebt sich seine Lage weiter zu tiefem Feld (P_8: ca. 90 ppm, P_{10}: ca. 250 ppm, P_{12}: ca. 400 ppm). Gleiches ist an den P_8- und P_{10}-Komplexen des homologen Rhodiums festzustellen.

[{Cp*Co}$_3$P$_8$] (21e)

[A]$_2$BC[M]$_2$X$_2$-System



Schema 24. Spinsystem des koordinierten P_8-Liganden in **21e**.

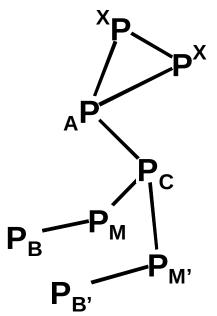
Verbindung [{Cp*Co}$_3$P$_8$] (**21e**) zeigt den Habitus eines [A]$_2$BC[M]$_2$X$_2$-Spinsystems. Die mittelgroße, positive Kopplung zwischen den Atomen P_A und $P_{A'}$ spricht für eine Öffnung dieser Kante. Die Größe der Kopplung $^2J_{MM'}$ kann der Simulation des Spinsystems nicht entnommen werden, da das berechnete Spektrum gegen Einführung kleiner M-M'-Kopplungen praktisch invariant ist. Das Spektrum ist in Abb. 13, Seite 64 dargestellt. Das Protonenspektrum zeigt erwartungsgemäß drei verschiedene Ligandenpositionen an.

Tabelle 27. ^{31}P- und ^{1}H-Daten (C_6D_6, 298 K, 162/400 MHz) von [{Cp*Co}$_3$P$_8$] (**21e**).

Kern	δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^nJ_{PP}$/Hz
^{31}P	127.8	P_A, pdd	2P	$^1J_{AM}$ = -375, $^2J_{AA'}$ = 105
[A]$_2$BC[M]$_2$X$_2$-	79.6	P_B, pdt	1P	$^1J_{BC}$ = -97, $^2J_{AB}$ = 25
System	74.7	P_C, pdt	1P	$^3J_{AC}$ = 12, $^1J_{CM}$ = -310
	-90.8	P_M, ptt	2P	$^2J_{AM'}$ = 16
	-138.3	P_X, d	2P	$^1J_{BX}$ = -221
^{1}H	1.78	s	15H	-
	1.75	s	15H	-
	1.67	s	15H	-

Geht man vom Cp*-Liganden in **21e** zum sterisch aufwendigeren $Cp^{3/2}$ in Verbindung $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**) über, ist eine Verbreiterung derjenigen ^{31}P-NMR-Signale festzustellen, welche die Kerne P_B und P_M repräsentieren, d. h. die Fläche des Allphosphapolyensystems im P_8-Liganden. Gleichzeitig ist im ^{1}H-NMR-Spektrum des Komplexes **21a** bei Raumtemperatur ein Koaleszenzphänomen zu beobachten. Dies deutet auf eine Verzahnung der $Cp^{3/2}$-Liganden an der Fünfringeinheit hin. Bei 343 K/400 MHz in C_6D_6 ist der Koaleszenzvorgang für die Signale der Isopropylgruppen abgeschlossen. Eine Interpretation der teils überlagerten Septettsignale gelingt durch ein ^{1}H^{1}H-COSY90-NMR-Spektrum bei 343 K (Tabelle 29 mit allen Daten auf S. 63). Die neun Kreuzsignale lassen den jeweiligen Kopplungspartner eindeutig auffinden. Im Einklang mit der Annahme dreier $Cp^{3/2}$-Liganden in jeweils verschiedener, spiegelsymmetrischer Umgebung detektiert man drei Septetts, die nur mit einem Dublett koppeln. Diese sind denjenigen Isopropylgruppen zuzuordnen, welche jeweils *vicinale* Methylgruppen am Cp-Ring besitzen. Die übrigen drei Septetts koppeln jeweils mit zwei Dublettsignalen. Es handelt sich daher um die Signale der beiden Isopropylgruppen, welche direkt benachbart am Cp-Ring stehen. Die Signale der Ringmethylgruppen sind auch bei 343 K verbreitert und weisen mit ihrem Integralverhältnis von 3:3:9:3 noch auf eine Asymmetrie hin. Die Verbreiterung der ^{31}P-NMR-Signale bleibt bei 343 K erhalten.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum weist eine charakteristische Verbreiterung des P_A-Pseudodoppeltripletts diesen Kern als die Verknüpfungsposition des Dreiringes aus. Die Simulation gelingt unter der Annahme eines $A[B]_2C[M]_2X_2$-Spinsystems mit den nachfolgend abgebildeten Konnektivitäten. Die Kopplung zwischen den Kernen P_B und $P_{B'}$ ist deutlich kleiner als der analoge Wert $^{2}J_{AA'}$ in Verbindung $[\{Cp^*Co\}_3P_8]$ (**21e**). Das ^{31}P-NMR-Spektrum findet sich auf Seite 64 abgebildet.



$[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (21a)

$A[B]_2C[M]_2X_2$-System

Schema 25. Spinsystem des koordinierten P_8-Liganden in **21a**.

Tabelle 28. ^{31}P-NMR-Daten (C_6D_6, 298 K, 162 MHz) von $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**).

	δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^{n}J_{PP}$/Hz
$A[B]_2C[M]_2X_2$-System	85.3	P_A, dt	1P	$^{1}J_{AC} = -91$, $^{1}J_{AX} = -216$, $^{2}J_{AB} = 27$, $^{2}J_{AM} = 28$
	76.7	P_B, pdd	2P	$^{1}J_{BM} = -413$, $^{2}J_{BB'} = 33$, $^{2}J_{BM'} = 81$
	69.8	P_C, pdt	1P	$^{1}J_{CM} = -321$,
	-69.0	P_M, pt	2P	$^{2}J_{MM'} = 50$
	-140.7	P_X, d	2P	$^{2}J_{CX} = 7$

Tabelle 29. ^{1}H-NMR-Daten (C_6D_6, 343 K, 400 MHz) von [{$Cp^{3/2}Co$}$_3P_8$] (**21a**).

δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^3J_{HH}$	Zuordnung
2.99	sept	2H	7.20	*vic*-**CH**Me$_2$
2.96	sept	2H	7.20	*vic*-**CH**Me$_2$
2.92	sept	1H	7.20	-**CH**Me$_2$
2.75	sept	2H	7.22	*vic*-**CH**Me$_2$
2.70	sept	1H	7.26	-**CH**Me$_2$
2.62	sept	1H	7.18	-**CH**Me$_2$
1.93	s	3H	-	Ring-C**H**$_3$
1.92	s	3H	-	
1.88	s	9H	-	
1.87	s	3H	-	
1.56	d	6H	7.20	-CH(C**H**$_3$)$_2$
1.54	d	12H	7.46	
1.53	d	6H	7.40	
1.36	d	6H	7.18	
1.32	d	6H	7.00	
1.25	d	6H	7.26	
1.23	d	6H	7.00	
1.21	d	6H	7.00	

Tabelle 30. ^{1}H^{1}H-COSY90-NMR (C_6D_6, 343 K, 400 MHz) von [{$Cp^{3/2}Co$}$_3P_8$] (**21a**). Matrix der Kreuzsignale.

δ/ ppm	2.99	2.96	2.92	2.75	2.70	2.62	1.56	1.54	1.53	1.36	1.32	1.25	1.23	1.21
2.99									●		●			
2.96								●						●
2.92							●							
2.75								●					●	
2.70												●		
2.62										●				
1.56			●											
1.54		●		●										
1.53	●													
1.36						●								
1.32	●													
1.25					●									
1.23				●										
1.21		●												

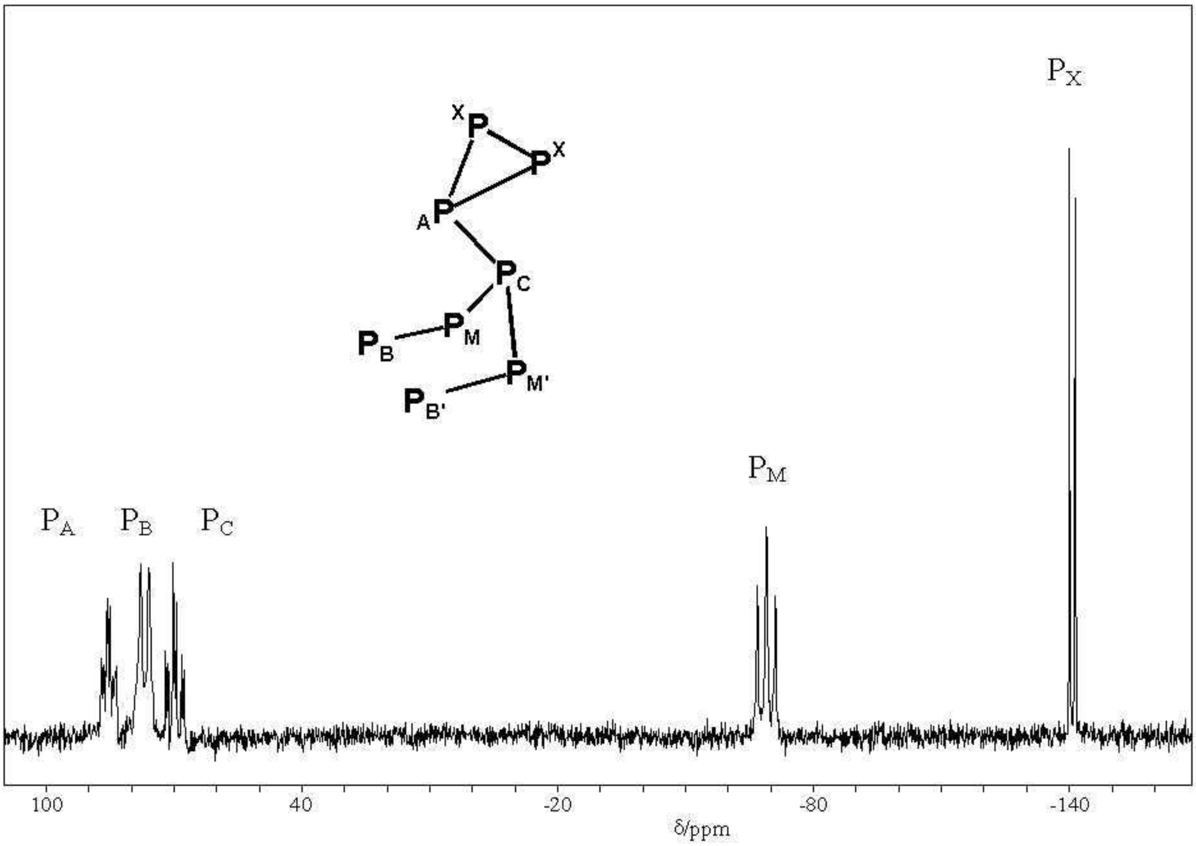


Abbildung 12. ^{31}P-NMR-Spektrum (C_6D_6, 298 K, 162 MHz) von [{$Cp^{3/2}$Co}$_3P_8$] (**21a**).

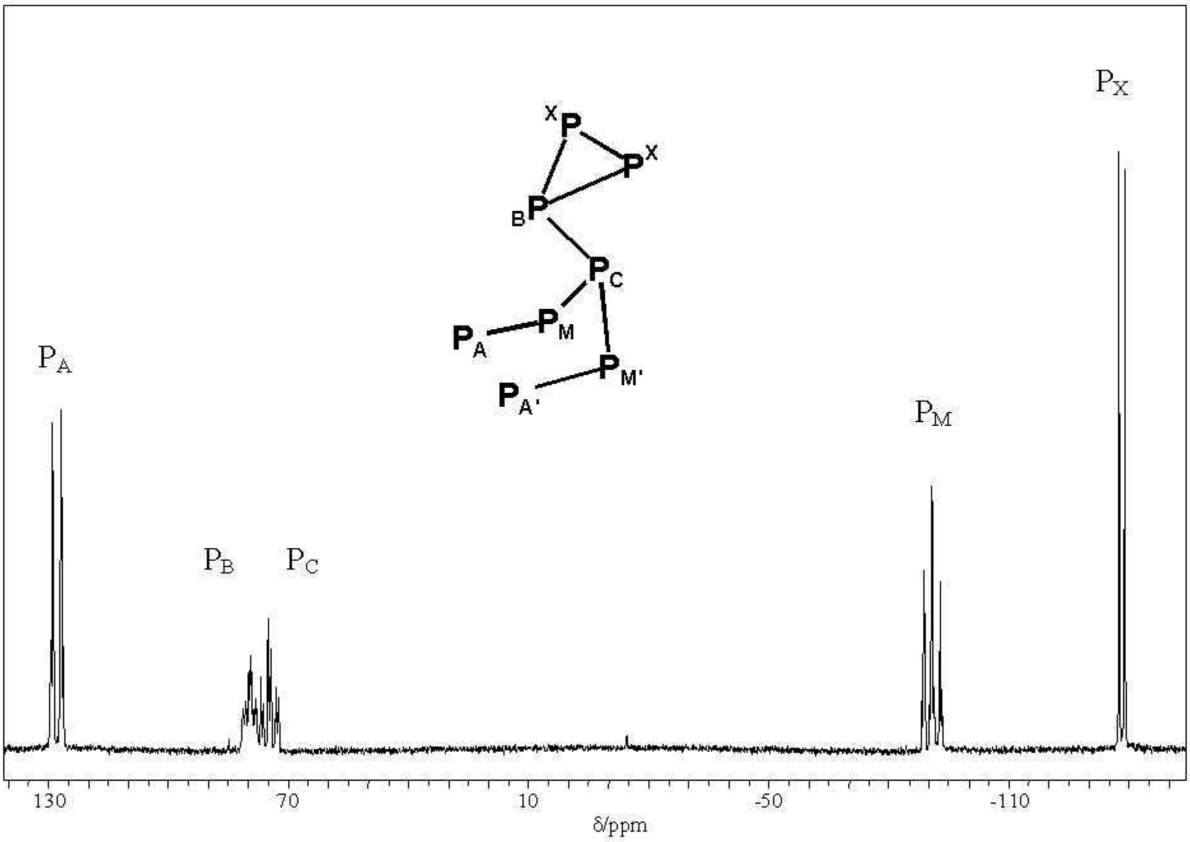
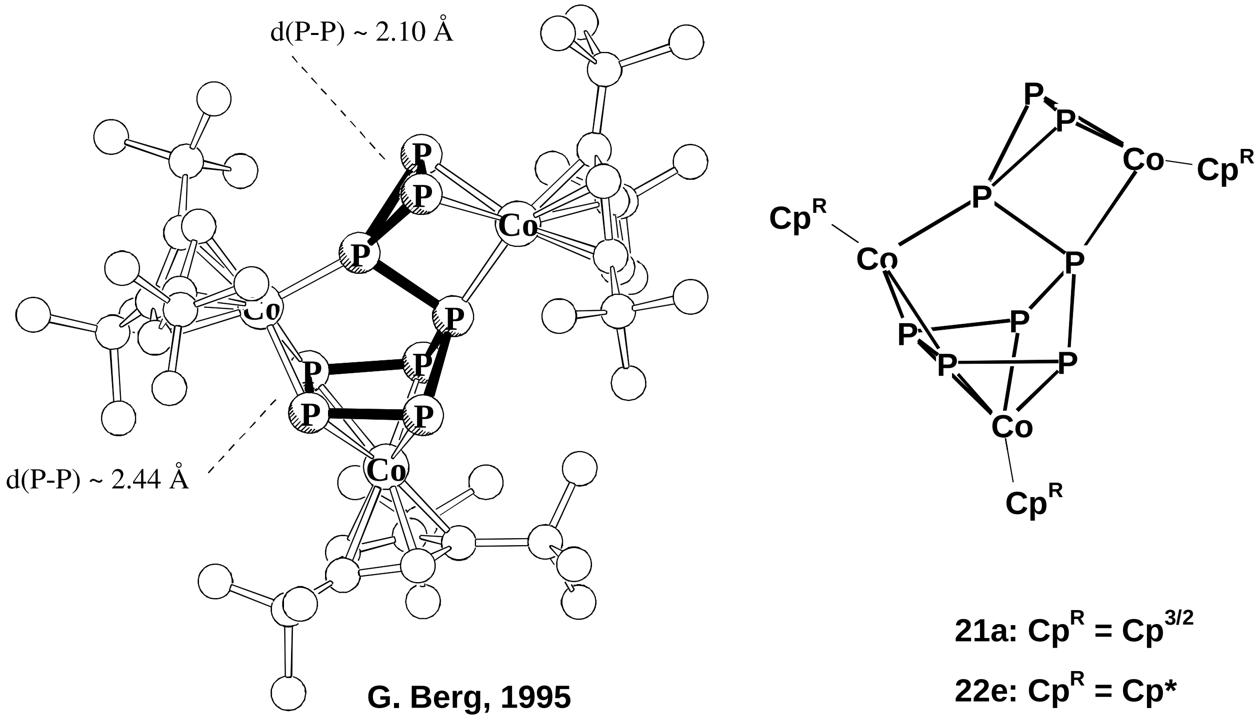


Abbildung 13. ^{31}P-NMR-Spektrum (C_6D_6, 298 K, 162 MHz) von [{Cp*Co}$_3P_8$] (**21e**).

8.4.2 Strukturvorschlag für **21a,e**

Alle untersuchten Komplexe **21a,c,d,e** zeigen sehr gute Übereinstimmung mit den Eigenschaften von [{Cp'''Co}$_3$P$_8$]. Vor allem das ^{31}P-NMR-Spinsystem dieser P$_8$-Komplexe ist von charakteristischer Erscheinung. Daher lehnt sich der Vorschlag für die Struktur der Dreikernkomplexe **21a,e** direkt an die Röntgenstruktur des [{Cp'''Co}$_3$P$_8$] an.
Diese Kristallstruktur von [{Cp'''Co}$_3$P$_8$][33] erlaubt nur die Bestimmung des Schweratomgerüsts. Sie konnte nicht verfeinert werden. Im Hinblick auf die noch folgende Strukturdiskussion von [{Cp^{Si2}Co}$_4$P$_{10}$] (**22c**) sei angemerkt, daß die Daten der Schweratomabstände[24] in [{Cp'''Co}$_3$P$_8$] trotz des schlechten *R*-Wertes sinnvoll erscheinen. Speziell die {Co$_2$P$_5$}-Baueinheit korreliert gut mit der analogen Einheit in [{Cp^{Si2}Co}$_4$P$_{10}$] (**22c**). Auch dort findet sich an der Kante des P$_5$-Rings ein P-P-Abstandswert an der oberen Grenze bindender P-P-Wechselwirkungen. Vergleicht man die ^{31}P-NMR-spektroskopischen Daten aller P$_8$-, P$_{10}$- und P$_{12}$-Komplexe miteinander, so fällt auf, daß die P$_8$-Komplexe durchweg die kleinsten $^1J_{PP}$-Kopplungen in der Bindung besitzen, welche die beiden Phosphorringe miteinander verknüpft. Dies spricht für eine optimale antiperiplanare Stellung der Phosphor-*lone-pairs*.



G. Berg, 1995

21a: Cp^R = Cp$^{3/2}$

22e: Cp^R = Cp*

Abbildung 7. Struktur von [{Cp'''Co}$_3$P$_8$] im Kristall und Strukturvorschläge für [{Cp^{R}Co}$_3$P$_8$] (**21a,e**) .

Auf Grund der ^{31}P-NMR-Rohdaten ist dieser Vorschlag auch für die Komplexe [{Cp^{R}Co}$_3$P$_8$] (**21c,d**) (**c**: Cp^R = Cp^{Si2}, **d**: Cp^R = Cp^{Si3}) adäquat, obwohl deren Isolierung in reiner Substanz noch aussteht. Um weitere Kristallstrukturanalysen von [{Cp^{R}Co}$_3$P$_8$]-Komplexen erhalten zu können, scheint ein besserer Zugang zu dem bisher nur in Spuren erhaltenen „[{Cp^{Si2}Co}$_3$P$_8$] (**21c**)“ vordringlich.

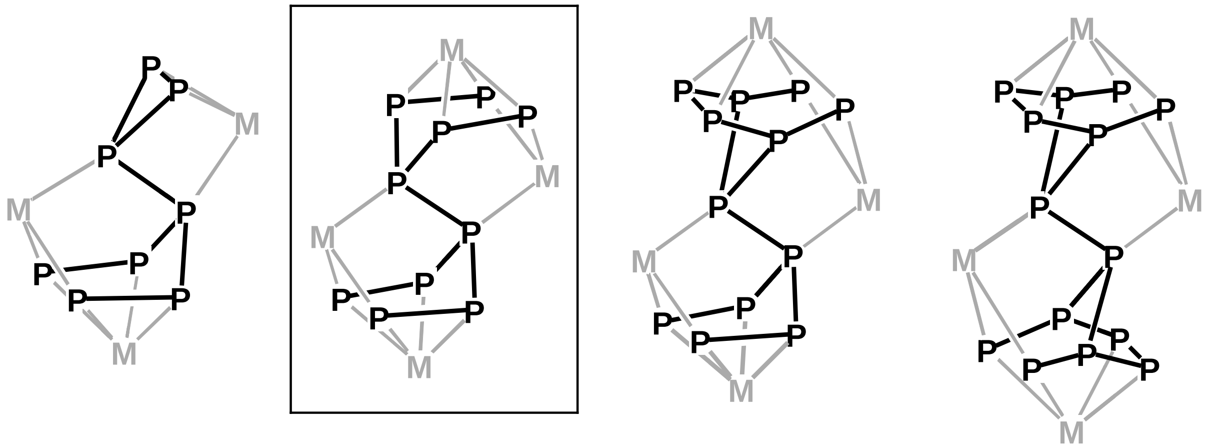
8.5 *Komplexe mit einem P_{10}-Liganden (22a-d)*

Alle Cobalt-P_{10}-Komplexe sind olivgrüne Feststoffe, die sich bereits in *n*-Hexan mäßig gut lösen. Konzentriertere Lösungen erhält man mit aromatischen oder halogenierten Solvenzien. Die Verbindung $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**) fällt direkt nach dem Entfernen des Lösungsmittels als mikrokristalliner Feststoff an.

Vierkernkomplexe des allgemeinen Typus $[\{Cp^RM\}_4E_{10}]$ (M = Co, Rh; E = P, As) konnten erstmalig von *M. Swarowsky* mit Cobalt und Phosphor synthetisiert werden. Die Bedeutung dieser Komplexe wurden durch Arbeiten von *B. Höbel* und *G. Berg* unterstrichen. So gelang die röntgenographische Charakterisierung der Rhodiumverbindungen $[\{Cp''Rh\}_4E_{10}]$ (**26a,b**: E = P, As). [63][80] Obwohl die elementaranalytischen und spektroskopischen Daten der verschiedenen Cobalt-P_{10}-Komplexe keinen Zweifel an deren Identität ließen, erschien eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eines Cobaltkomplexes von hohem Interesse: Im Fall des Cp^{MeEt}-Liganden deutet das ^{1}H-NMR-Spektrum drei verschiedene Ligandenpositionen an, obwohl ein rhodiumanaloger P_{10}-Komplex nur zwei verschiedenartige Positionen aufweist.

8.5.1 Struktur des Komplexes $[\{Cp^RCo\}_4P_{10}]$ (**22c**)

Auch bei dem P_{10}-Komplex war es wieder der Bis(trimethylsilyl)Cp-Ligand, der die Züchtung röntgentauglicher Einkristalle ermöglichte, nachdem analoge Bemühungen mit einer Vielzahl alkylierter Liganden bis dato gescheitert waren. $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ **22c**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Formeleinheit und einem Molekül *n*-Hexan je Zelle. Die vollständigen Angaben zur Strukturlösung, -verfeinerung sowie die Atomkoordinaten und anisotropen Auslenkungsparameter finden sich im Anhang, Kap. 14.1.5 ab Seite A24.



M_3P_8 **M_4P_{10}** **M_3P_{12}/M_4P_{12}** **M_4P_{14}**

Schema 26. **P_n**-Komplexe (n = 8, 10, 12, 14) mit denkbaren Koordinationspositionen.

Das Schweratomgerüst von $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**) konstituiert sich aus einem Dekaphosphadihydrofulvalen (P $\leftarrow\!\circ\!\rightarrow$ CH), das als 16-Elektronendonor an vier Cp^{Si2}-Cobaltfragmente koordiniert ist. Diese formale Ableitung der Struktur allein ausgehend vom Phosphorgerüst hat insbesondere vom heuristischen Standpunkt ihren Wert (Schema 26). So war nach den Arbeiten *G. Bergs* eine Reihe von P_n-Liganden erkennbar, deren Bauprinzip die exocyclische Verknüpfung zweier P_n-P_m-Ringe darstellt (n+m= 8, 10, 12). Dabei wird die Verknüpfungsposition durch eine *trans*-ständige Koordination der *lone-pairs* stabilisiert. Bisher sind nur Ringe von ungerader Größe *n* bzw. *m* gefunden worden. Die nächste Fortsetzung dieser Reihe ist ein P_{14}-Ligand, der inzwischen bekannt wurde (vgl. Kap. 3.3 bzw. Lit.[35,36,37]).

In Komplex [$\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}$] (**22c**) findet man nach der formalen Absättigung der Phosphorvalenzen Doppelbindungen zwischen den Atomen P4 und P5 bzw. zwischen P2 und P3. Diese Doppelbindungen koordinieren *side-on* an Cobaltatom Co2, welches damit eine 18 VE-Konfiguration erreicht. Durch Insertion in die Kante P3-P4 und Ausbildung einer koordinativen Bindung vom Phosphoratom P1 zählt man auch am zweiten Cobaltatom, Co1, 18 Valenzelektronen. Dies spiegelt sich in den Bindungsabständen des Phosphorgerüstes nur teilweise wider. Mit 2.1573(14) Å für die kurzen Bindungen zwischen P2/3 bzw. P4/5 und 2.1948(14) bzw. 2.1985(14) Å für die Einfachbindungen zwischen P1′/P2 bzw. P1′/P5 sind die Unterschiede gering. Die Länge der Einfachbindung, die als Brücke (P1-P′) zwischen den Ringsystemen fungiert, beträgt nur 2.1793(18) Å. Besonders auffällig ist auch der kurze Abstand in der „koordinativen" Co1-P1-Bindung von 2.1311(11) Å. Um diesen Wert einordnen zu

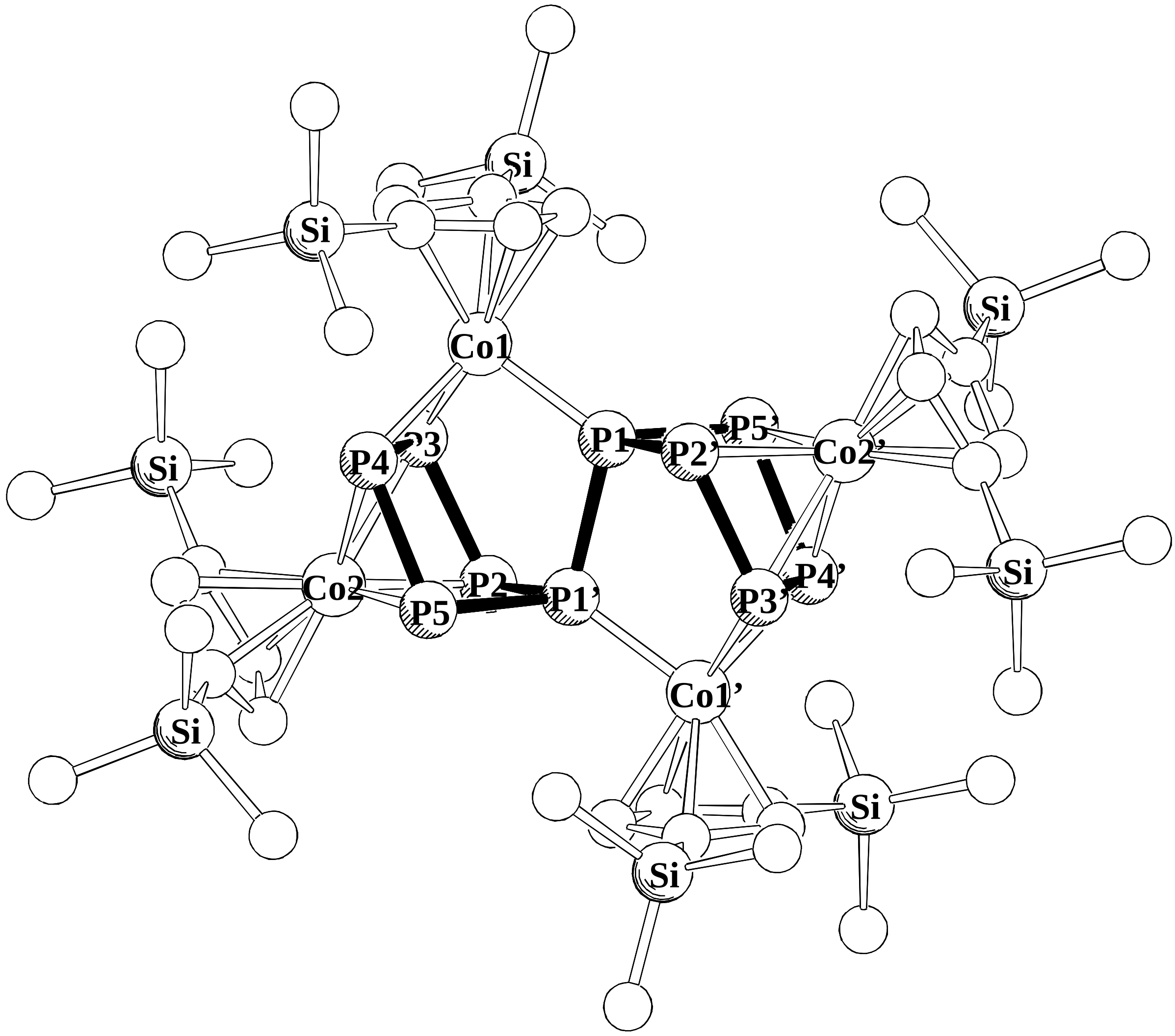
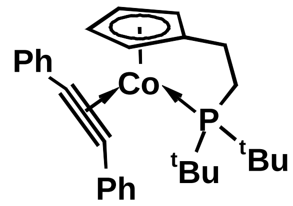


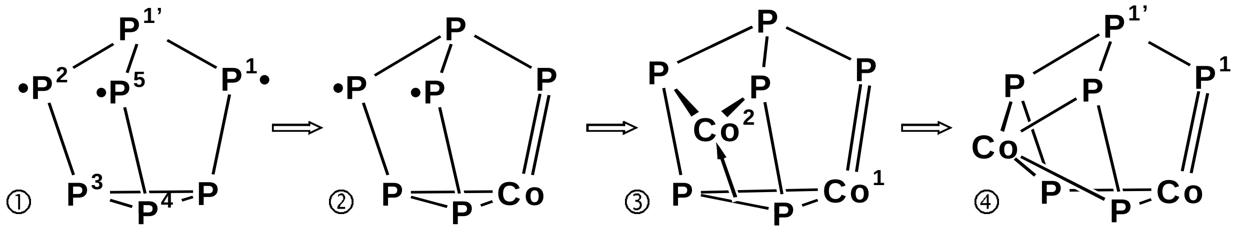
Abbildung 8. Molekülstruktur von [$\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}$] (**22c**) im Kristall (ohne Wasserstoffatome und Solvensmoleküle). P-P-Bindungen hervorgehoben.

können, seien drei Vergleichswerte aufgeführt. Im Cobalt(II)-Komplex $[Co(N(SiMe_3)_2)_2$-$(PPh_3)]$[81] beträgt der Co-P-Abstand 2.48 Å. Der kürzlich von *R. Krammer* charakterisierte Phosphankomplex $[Cp^4CoCl(PMe_3)]$[29] weist einen Co-P-Abstand von 2.2070(9) Å auf. Einen nächsten Anhaltswert für Cobalt(I)-Komplexe gibt der abgebildete Alkinkomplex, dessen Wert *Butenschön* et al. mit 2.203(2) Å bestimmt haben[82]. Der Bindungsmodus in der recht kurzen Co1-P1-Bindung von **22c** sollte daher anders beschrieben werden.



Schema 27. Struktur von $[(\eta^5,\kappa^1\text{-}Cp(CH_2)_2P(t\text{-}Bu)_2)Co(Ph_2C_2)]$.

Ein weiterer, auffälliger Wert in $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**) ist die Länge der „geöffneten" Kante P3-P4. Die dort gemessenen 2.4743(15) Å liegen nur wenig über dem P-P-Abstand in $[(Ph_3P)_2Rh(Cl)(\eta^2\text{-}P_4)]$[65] von 2.462(2) Å, der als obere Grenze einer Phosphoreinfachbindung akzeptiert ist. Diese Befunde an **22c** werden verständlicher, wenn man den Vierkernkomplex $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**) alternativ als Cluster beschreibt, denn **22c** weist interessante Parallelen zur wohlbekannten Struktur des Heptaphosphids P_7^{3-} auf (Abbildung 9[83]). Damit wird die Bedeutung des $[\{Cp^RM\}_4P_{10}]$-Komplextypus als ein wichtiges Bindeglied zwischen der Festkörperchemie der Phosphide und den molekularen Phosphanen unterstrichen.
Um die Verhältnisse in **22c** nachzubilden, muß man formal die drei negativen Ladungen entfernen (①) und ein basales Phosphoratom gegen ein Cobaltfragment austauschen. Man gelangt dann zu einer Absättigung der Valenzen, indem man eine formale Doppelbindung zwischen P1 und Co1 (②) und zwei σ-Bindungen zum Atom Co2 einführt. Dieses Metallatom



Schema 28.

erreicht eine 18 VE-Konfiguration durch die *side-on*-Koordination an eine basale P-P-Bindung (③). Der letzte Schritt ist eine formale Insertion in diese Kante (④), was letztlich der Koordination an ein gedachtes π-System der Phosphoratome P2/3, P4/5 entspricht. Reale Systeme liegen zwischen diesen beiden Formen ③ und ④. Um schließlich das gesamte Schweratomgerüst von $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**) zu erhalten, verbindet man zwei „Co_2P_6"-Bausteine mit einer gemeinsamen Kante (P1-P1').
Nach diesen beiden idealisierten Ableitungen „komplexiertes Phosphorpolyen" bzw. „Metallaheptaphosphid" soll nun die Geometrie des realen Bausteins $\{Co_2P_6\}$ diskutiert werden. Die folgende Tabelle gibt Winkel, Abstände und Ebenenrechnungen an diesem Fragment wieder.

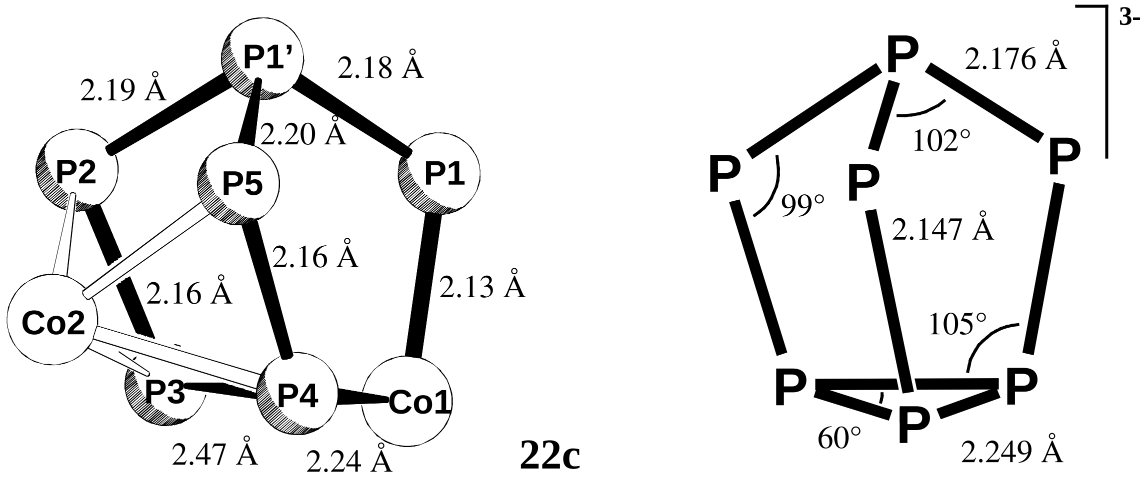


Abbildung 9. Käfige von **22c** (Co_2P_6-Ausschnitt) und Li_3P_7 (Mw., idealisiert: C_{3v}-Symmetrie) im Vergleich.

Tabelle 31. Ausgewählte Abstände, Winkel und Ausgleichsebenen in $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**).

Atome	Abstände/Å	Atome	Winkel/°
P1-P1′	2.1793(18)	P1-Co1-P3	93.95(4)
P2-P1′	2.1948(14)	P1-Co1-P4	93.44(4)
P2-P3	2.1573(14)	P3-Co1-P4	66.96(4)
P3-P4	2.4743(15)	Co1-P1-P1′	111.43(6)
P4-P5	2.1573(14)	P2-P1′-P1	100.11(7)
P5-P1′	2.1985(14)	P5-P1′-P1	101.18(6)
Co1-P1	2.1311(11)	P2-P1′-P5	90.82(5)
Co1-P3	2.2405(11)	P3-P2-P1′	99.52(5)
Co1-P4	2.2446(11)	P2-P3-Co1	116.02(5)
Co2-P2	2.3108(12)	P2-P3-P4	98.86(5)
Co2-P5	2.3196(12)	Co1-P3-P4	56.60(4)
Co2-P3	2.3355(11)	Co1-P4-P3	56.44(4)
Co2-P4	2.3753(11)	P5-P4-Co1	117.08(5)
Cp^{Si2}-Zentr.-Co1	1.720	P5-P4-P3	98.58(5)
Cp^{Si2}-Zentr.-Co2	1.721	P4-P5-P1′	98.88(5)

Ebenendefinition	Beschreibung	Matrix: Winkel zwischen Ebenen E1 bis E9/°								
E1: C1-C5	Cp^{Si2}-Ring-Co2		E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
E2: C6-C10	Cp^{Si2}-Ring-Co1	E2	119							
E3: P2/P3/P4/P5	Polyenfläche	E3	4	115						
E4: P1/2/5	Querschnittsebene	E4	72	47	68					
E5: Co1/P3/P4	Basisfläche	E5	68	51	64	4				
E6: P2/P5/P1′	*envelope*-Spitze	E6	117	3	113	45	49			
E7: Co1/P1/P2/P3	Seitenfläche	E7	117	66	117	89	91	69		
E8: Co1/P1/P4/P5	Seitenfläche	E8	119	71	117	90	91	69	121	
E9: P4/P3/P1	Koord.-fläche Co1	E9	114	5.2	110	42	46	3	70	70

Der Vergleich der beiden Gerüste P_7^{3-} und $\{CoP_6\}$ zeigt zunächst gute Übereinstimmung der Käfige. Der deutliche Unterschied tritt im basalen Dreiring zu Tage. Dieser im P_7^{3-} gleichschenklige Ring erfährt im Cobaltkomplex **22c** durch die angedeutete Insertion des Cobaltatoms in die P3-P4-Kante eine starke Aufweitung auf 2.4743(15) Å. Die Reaktion bleibt quasi auf halbem Wege zwischen den Stufen ③ und ④ aus Schema 28 stehen. Die konsequente Fortsetzung ist schließlich die formale Bildung eines C_{2v}-symmetrischen Phosphanorbornadiens, wenn man sich Cobaltatom Co1 durch Phosphor ersetzt denkt.
Nach diesen Überlegungen ist auch der Vergleich mit dem homologen Vierkernkomplex $[\{Cp''Rh\}_4P_{10}]$ (**26a**)[80] hilfreich. Der Kovalenzradius von Rhodium ist mit 1.25 Å[84] um 0.09 Å größer als derjenige des Cobalts. Daher sollte eine allgemeine Aufweitung des P_{10}-Gerüstes beim Übergang von Cobalt zu Rhodium zu verzeichnen sein.

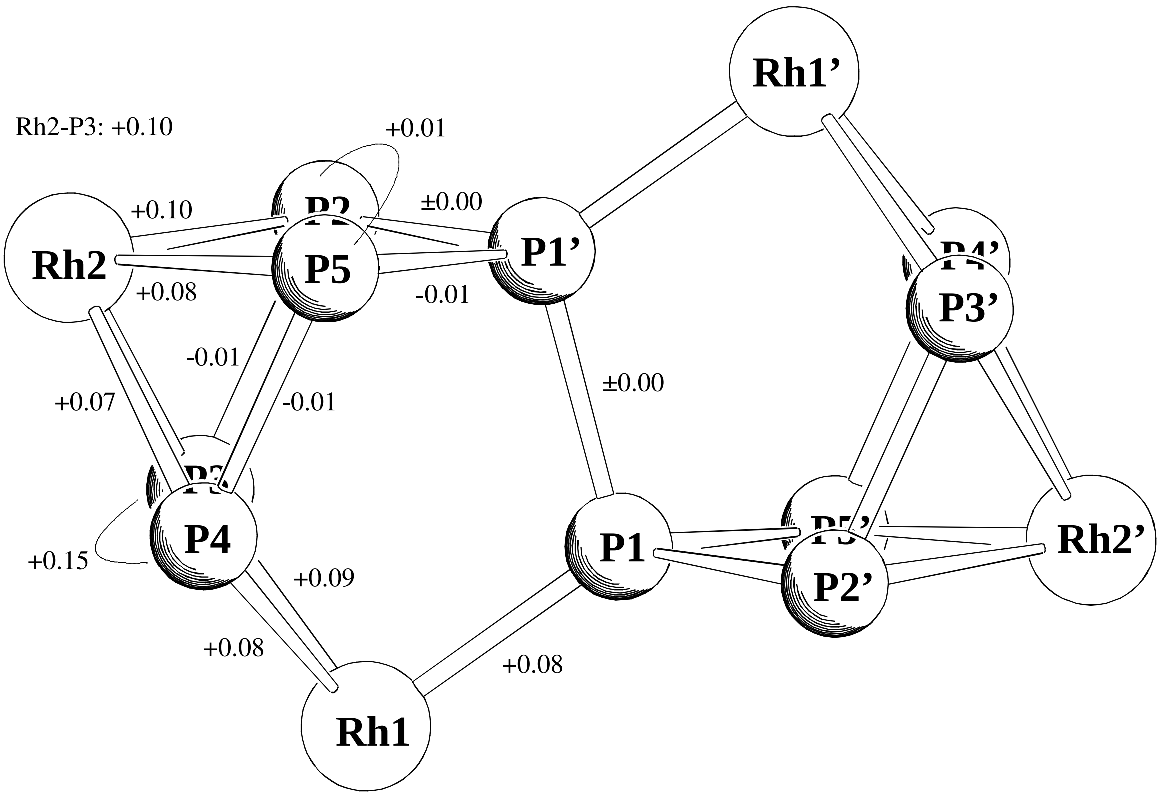
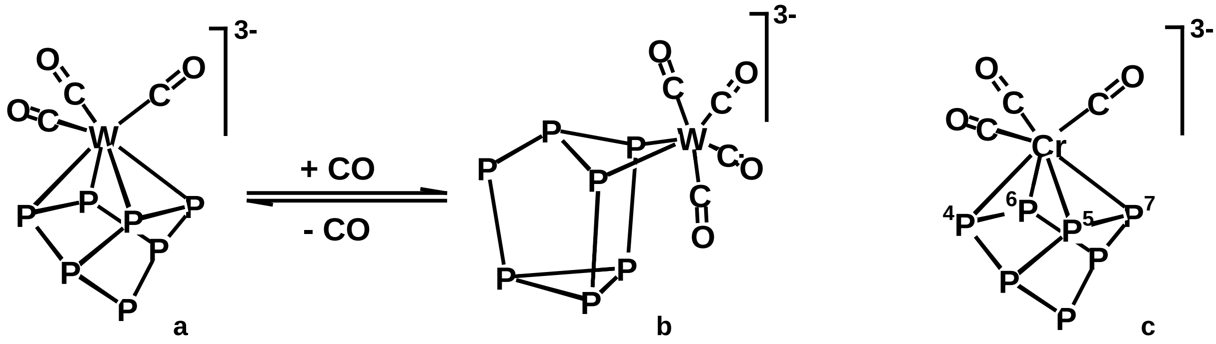


Abbildung 10. Schweratomgerüst von $[\{Cp''Rh\}_4P_{10}]$ (**26a**). Alle Maße in Å *relativ* zu den Abständen in **22c**.

Wie die Abbildung zeigt, verlängern sich die Rhodium-Phosphorabstände gegenüber der Vergleichsverbindung recht genau um die Differenz der Kovalenzradien. Jedoch bleibt der nichtbindende Abstand P2···P5 bei einem Wert von 3.13 Å und die kurzen Abstände P2/3 bzw. P4/5 verkürzen sich schwach. Deutlich aufgeweitet ist der Abstand in der Kante P3···P4 mit 2.624(2) Å. Offensichtlich ist die Bindungssituation beim Rhodiumkomplex dem Stadium ④ aus Schema 28 ähnlicher, welches die π-Koordination darstellt.
Dieses Phänomen am MP_6-Gerüst von **22c** findet auch bei Molekülen mit einer P_7-Einheit in der Literatur seine Entsprechung. *B. W. Eichhorn* et al. beschreiben mit $[\eta^4\text{-}P_7W(CO)_3]^{3-}$ einen Komplex, bei dem das Gleichgewicht zwischen der η^4- und der η^2-Koordinationsform des P_7-Käfigs durch Aufpressen oder Entfernen von Kohlenmonoxid beeinflußt werden kann[85] (vgl., a $\rightleftharpoons$ b) Beide Formen wurden röntgenographisch charakterisiert. Das Gerüst von

$[\eta^2\text{-}HP_7W(CO)_4]^{2-}$ (an Stelle des empfindlicheren $[\eta^2\text{-}P_7W(CO)_4]^{3-}$ untersucht) weist die kaum verzerrte Geometrie des Eduktes K_3P_7 auf. Auch die η^4-Form des Trianions $[\eta^4\text{-}P_7Cr(CO)_3]^{3-}$ verleugnet ihre Entstehung[86] aus dem Nortricyclangerüst des K_3P_7 nicht: Die Fläche P4/5/6/7 (Schema 29c) ist kein Parallelogramm, sondern trapezoid verzerrt. Die Abstände von 2.114(8) Å und 2.128(9) Å liegen im Bereich einer koordinierten Doppelbindung, die nicht-bindenden Abstände betragen 3.071(8) (P6···P7)und 2.825(8) Å (P4···P5).



Schema 29

Die Autoren konnten mit *Fenske-Hall*-MO-Rechnungen zeigen, daß eine σ-artige Wechselwirkung über die P4···P5-Kante (Schema 29c) bei allen $[M(CO)_3E_7]^{3-}$-Komplexen eine energetische Stabilisierung (*Jahn-Teller*-Effekt zweiter Ordnung) gegenüber einer unverzerrten Form zur Folge hat. In gleiche Richtung gehen die Ergebnisse der *EHT*-Rechnungen von *Bolle* und *Tremel*[87] an den beiden Systemen $[Cr(CO)_3As_7]^{3-}$ und $[Mo(CO)_3Sb_7]^{3-}$, bei denen die Autoren eine verschieden starke Orbitalüberlappung als Ursache für das Ausmaß dieser trapezoiden Verzerrung ausmachen.
Ein interessanter Cluster, der eine komplexchemisch stabilisierte P_{10}-Einheit mit dem Norbornanmotiv enthält, wurde von *L. Y. Goh* vorgestellt. Dieses $[\{CpCr(CO)_2\}_5P_{10}]$[88] enthält allerdings keine Phosphorbindungen mit Mehrfachbindungsanteil. Zum Vergleich mit diesem Molekül bietet sich vielmehr das bemerkenswerte Polyphosphid P_{11}^{3-} (*H. G. v. Schnering*: „Ufosan“) an[89].

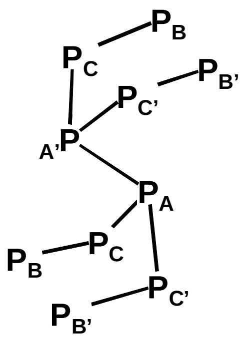
Auf die sehr kurze Metall-Phosphorbindung M-P1 (M = Rh, Co) in den Vierkernkomplexen $[\{Cp^RM\}_4P_{10}]$ wurde schon voranstehend hingewiesen. Die Werte unterschreiten die Summe der Kovalenzradien deutlich, so daß die Annahme einer formalen Metall-Phosphor-Mehrfachbindung gerechtfertigt scheint. Betrachtet man nur die „Hälfte“ des Moleküls (M_2P_6), so ist Position P1 mit einem Phosphiniden zu vergleichen, wie es sich zum Beispiel im Tantalcluster $[\{Cp''Ta\}_3(\mu_3\text{-}P_2)(\mu_4\text{-}P_4)\{Fe(CO)_4\}]$[90a] findet. Fügt man gedanklich zwei (M_2P_6)-Bausteine über eine gemeinsame Kante P1-P1' zum Komplex $[\{Cp^RM\}_4P_{10}]$ zusammen, erhält man dort zwei σ^4-λ^5-Phosphoratome. Das ^{31}P-NMR-Signal dieser Brücke findet sich bei allen Komplexen $[\{Cp^RM\}_nP_m]$ bei zum Teil deutlich tiefstem Feld. Dies erinnert an den charakteristischen Tieffeldshift der ^{31}P-NMR-Signale[90b] gewinkelter Phosphinidenatome. Die weiteren NMR-spektroskopischen Eigenschaften der Vierkernkomplexe **22** werden im folgenden Kapitel behandelt.

8.5.2 NMR-spektroskopische Eigenschaften von **22a-d**

Die ^{31}P-NMR-Spektren der vier Komplexe **22a-d** weisen fast identische chemische Verschiebungen auf. Sie korrespondieren gut mit den Daten der schon bekannten Vierkernkomplexe des gleichen Typs. In der Reihe ist ein klarer Trend festzustellen: Mit zunehmender Substitution am Cp-Ring wird das Phosphorgerüst asymmetrischer. Die ^{31}P-/^{1}H-NMR-Spektren unterliegen einer Dynamik bzw. Signalverbreiterungen.

Im Cp^{Si}-Komplex $[\{Cp^{Si}Co\}_4P_{10}]$ (**22b**) findet man einen inversionssymmetrischen P_{10}-Liganden. Durch die Koordination der vier Übergangsmetallfragmente werden die symmetrieäquivalenten Positionen magnetisch verschieden und man erhält im ^{31}P-NMR-Spektrum ein $[A]_2[B_2]_2[C_2]_2$-Spinsystem. Die Simulation des Spektrums ergibt für die Kopplung der Kerne P_C und $P_{C'}$ praktisch Null. Eine Abbildung findet sich auf Seite 76.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **22b** zeigt sechs Signale im Integrationsverhältnis von 4:4:4:4:9:9, was auf zwei verschiedene Ligandenpositionen in jeweils symmetrischer Umgebung hinweist. Kopplungen der Ringprotonen werden bei Raumtemperatur nicht aufgelöst.



$[\{Cp^{Si}Co\}_4P_{10}]$ (22b)

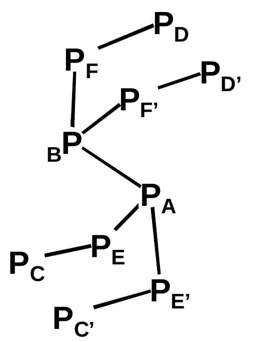
$[A]_2[B_2]_2[C_2]_2$-System

Schema 30

Tabelle 32. ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Daten (C_6D_6, 298 K, 162/400 MHz) von $[\{Cp^{Si}Co\}_4P_{10}]$ (**22b**).

Kern	δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^{n}J_{PP}$/Hz
^{31}P-NMR	271.1	P_A, ptt	2P	$^1J_{AA'} = -185$, $^1J_{AC} = {}^1J_{AC'} = {}^1J_{A'C'} = {}^1J_{A'C} = -310$
$[A]_2[B_2]_2[C_2]_2$-System	72.1	P_B, dd	4P	$^2J_{A'B} = {}^2J_{A'B'} = {}^2J_{AB} = {}^2J_{AB'} = 17$, $^2J_{BB'} = 65$
	-148.6	P_C, ptt	4P	$^1J_{BC} = {}^1J_{B'C'} = -362$, $^2J_{BC'} = 51$
^{1}H	5.55	m, br	4H	-
	5.18	m, br	4H	-
	4.91	m, br	4H	-
	4.44	m, br	4H	-
	0.67	s	18H	-
	0.30	s	18H	-

Bei der Einführung einer weiteren Silylgruppe am Cp-Ring, Komplex $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**), beobachtet man im NMR-Spektrum, daß die P_5-Einheiten chemisch verschieden werden. Auf der Zeitskala einer ^{31}P-NMR-Messung detektiert man bei 340 K in C_6D_6 für jede einzelne P_5-Einheit eine pseudo-C_S-Symmetrie. Bei einer Meßfrequenz von 200 MHz ist diese Spiegelsymmetrie im Protonenspektrum schon bei 298 K realisiert. Die relativen Integrale von 4:2:4:2:36:36 zeigen zwei verschiedene Cp^{Si2}-Positionen in symmetrischer Umgebung an. Es resultiert so ein $AB[C]_2[D]_2[E]_2[F]_2$-Spinsystem für das gesamte Phosphorgerüst. Im Vergleich zu den $[\{Cp^RCo\}_3P_8]$-Komplexen beobachtet man eine relativ große Kopplung in der Verknüpfungsposition der beiden kantengeöffneten Fünfringe ($^1J_{AB}$ in **22c**, $^1J_{AA'}$ in **22b**). Dies spricht für eine Abweichung der beteiligten *lone-pairs* aus der antiperiplanaren Position.



$[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (22c)

$AB[C]_2[D]_2[E]_2[F]_2$-System

Schema 31

Tabelle 33. ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Daten (C_6D_6, 340/298 K, 162/200 MHz) von $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**).

Kern	δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^nJ_{PP}$/Hz
^{31}P-NMR	269.6	P_A, m	1P	$^1J_{AB}$ = -205, $^1J_{AE}$ = -311, $^2J_{AD}$ = 33
	268.7	P_B, m	1P	$^1J_{BF}$ = -307, $^2J_{BC}$ = 6
$AB[C]_2[D]_2[E]_2[F]_2$-	74.4	P_C, pdd	2P	$^1J_{CE}$ = -359, $^2J_{CC'}$ = 79,
System	70.7	P_D, pdd	2P	$^1J_{DF}$ = -358, $^2J_{DD'}$ = 75,
	-137.2	P_E, m	2P	$^2J_{CE'}$ = 34
	-139.6	P_F, m	2P	$^2J_{DF'}$ = 46
^{1}H-NMR	5.63	s, br	4H	-
	5.09	s, br	2H	-
	5.05	s, br	4H	-
	4.71	s, br	2H	-
	0.67	s	36H	-
	0.34	s	36H	-

Ein Kalottenmodell (SCHAKAL) von $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**) zeigt, daß sich jeder Cp^{Si2}-Ligand in **22c** mit seinen beiden benachbarten Liganden verzahnen muß. Völlig asymmetrische P_{10}-Gerüste beobachtet man schließlich bei den sterisch sehr aufwendig substituierten Komplexen $[\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}]$ (**22d**) und $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**). Auch durch Variation der

Temperatur über weite Bereiche (188 K bis 353 K) können hier keine scharfen Resonanzsignale erreicht werden. Die Abb. 20 auf Seite 77 zeigt die Andeutung des asymmetrischen Tieftemperaturfalls von Verbindung $[\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}]$ (**22d**) bei 198 K in d_8-Toluol. Gleiches gilt für das Derivat $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**). Unterhalb von 200 K in d_8-Toluol werden die Signale von **22d** sogar wieder eher breiter; vermutlich weil die Lösung dann zunehmend Feststoff enthält.
Von Komplex $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**) wurde ein $^1H^1H$-COSY90-NMR-Spektrum bei 353 K aufgenommen. Auch bei dieser Temperatur bleibt der asymmetrische Habitus erhalten. Eine präzise Zuordnung der koppelnden Septett- und Dublettpaare ist nicht mehr möglich, weil sich die Resonanzen von 108 Protonen in einem engen Bereich der chemischen Verschiebung z. T. mehrfach überlagern. Auf eine Tabelle mit den Kreuzsignalen wird daher verzichtet. Von den maximal 24 möglichen Kreuzsignalen lassen sich nur 16 klar identifizieren. Der Bereich der Methinprotonen- und Ringmethylgruppenresonanzen zeigt noch deutliche Signalverbreiterungen. Teilweise läßt sich die Lage und Aufspaltung der pseudo-Septetts nur durch die Kreuzsignale interpolieren. Die relativen Integralwerte werden korrekt erhalten.
Im Protonenspektrum der Verbindung $[\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}]$ (**22d**) beobachtet man im Ringprotonenbereich noch bei 198 K Verbreiterungen (bei RT nur breite Signale). Das Integralverhältnis von 2:2:2:2:54:54 deutet eine Symmetrie an oder entsteht durch zufällige Isochronie. Die „Singulettsignale“ der Tms-Protonen weisen beide eine Schulter auf, die wohl durch die Überlagerung zweier Singuletts im relativen Integralverhältnis von 1:2 entsteht. Insgesamt scheinen auch bei tiefer Temperatur nur zwei verschiedene Ligandenpositionen in **22d** zu existieren, obwohl das ^{31}P-NMR-Spektrum bei gleicher Temperatur den Anschein eines asymmetrischen P_{10}-Bausteins erweckt.

Tabelle 34. $^{31}P/^1H$-NMR-Daten (C_7D_8, 198 K, 162/400 MHz) von $[\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}]$ (**22d**).

Kern	δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral
^{31}P	286 – 255	m, br	2P
	61 – 83	pdd, br	4P
	-128 – (-143)	pq, br	4P
^1H	5.71	s, br	2H
	5.25	s, br	2H
	5.16	s, br	2H
	4.83	s, br	2H
	0.83	s, sh	54H
	0.51	s, sh	54H

Tabelle 35. ^{31}P-NMR-Daten (C_6D_6, 298 K, 162 MHz) von $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**).

δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral
254.4	m, br	2P
90 – 50	m, br	4P
-136.8	pq, br	4P

Tabelle 36. [1]H-NMR-spektroskopische Daten (C_6D_6, 353 K, 400 MHz) von [{$Cp^{3/2}Co$}$_4P_{10}$] (**22a**).

δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^3J_{HH}$/Hz	Zuordnung
3.37	sept	1H		-C**H**(CH_3)$_2$
3.30	sept	1H		
3.27	sept	1H	jeweils	
3.21	sept	1H	ca. 7 Hz.	
3.12	sept	1H		
3.06	sept	1H	nicht	
3.03	sept	1H	genauer	
2.98	sept	1H	bestimmbar	
2.94	sept	1H		
2.92	sept	1H	wegen	
2.88	sept	1H	Überlagerungen	
2.76	sept	1H		
2.51	s	3H	-	Ring-C**H**$_3$
2.41	s, br	3H	-	
2.38	s, br	3H	-	
2.34	s, br	3H	-	
1.99	s	3H	-	
1.98	s	3H	-	
1.94	s	3H	-	
1.87	d	3H	7.09	-CH(C**H**$_3$)$_2$
1.73	d	3H	7.50	
1.724	s, br	3H	-	Ring-C**H**$_3$
1.72	d	3H	7.03	-CH(C**H**$_3$)$_2$
1.68	d	3H	7.10	
1.672	d	3H	6.80	
1.666	d	3H	7.03	
1.59	d	3H	7.03	
1.58	d	3H	7.03	
1.57	d	3H	7.17	
1.53	d	3H	7.10	
1.48	d	3H	7.10	
1.43	d	6H	7.03	
1.39	d	6H	7.03	
1.345	d	3H	6.81	
1.341	d	3H	7.10	
1.31	d	3H	7.61	
1.29	d	6H	7.32	
1.273	d	6H	7.17	
1.265	d	3H	7.03	
1.12	d	3H	6.88	

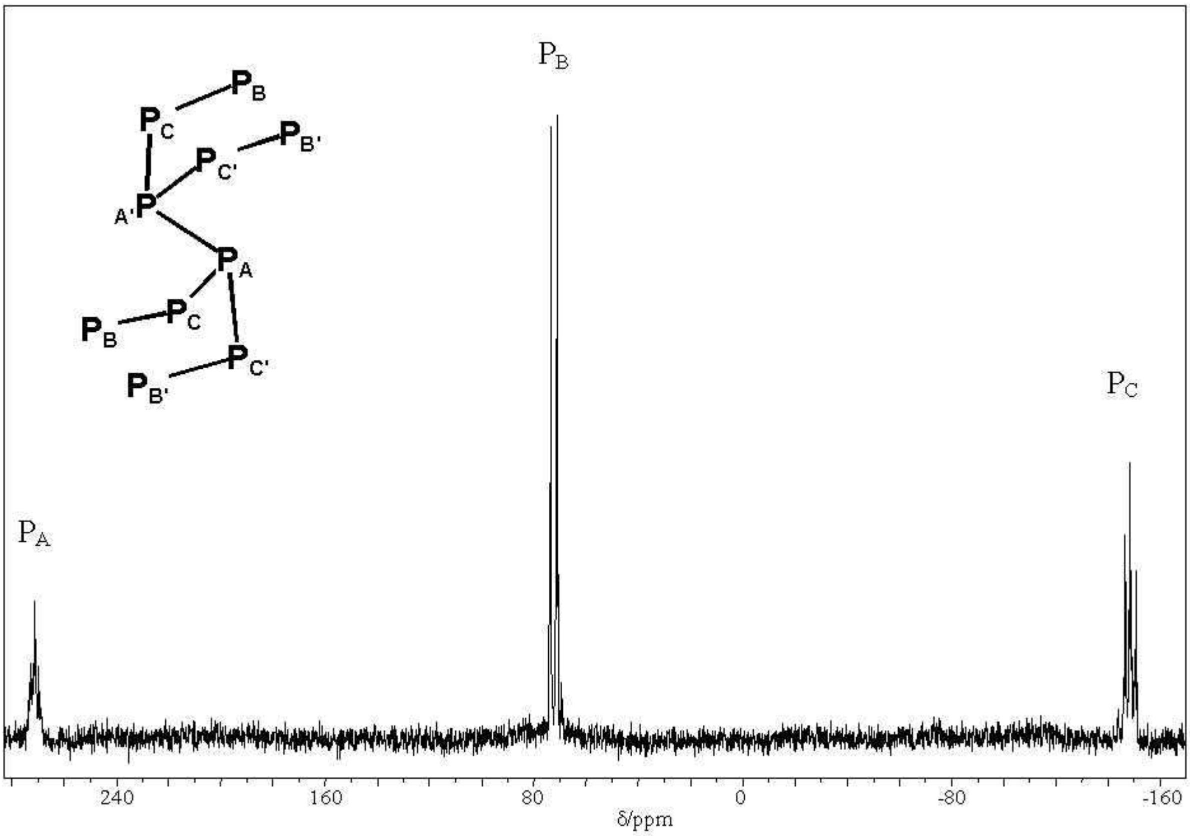


Abbildung 18. ^{31}P-NMR-Spektrum (C_6D_6, 298 K, 162 MHz) von $[\{Cp^{Si}Co\}_4P_{10}]$ (**22b**).

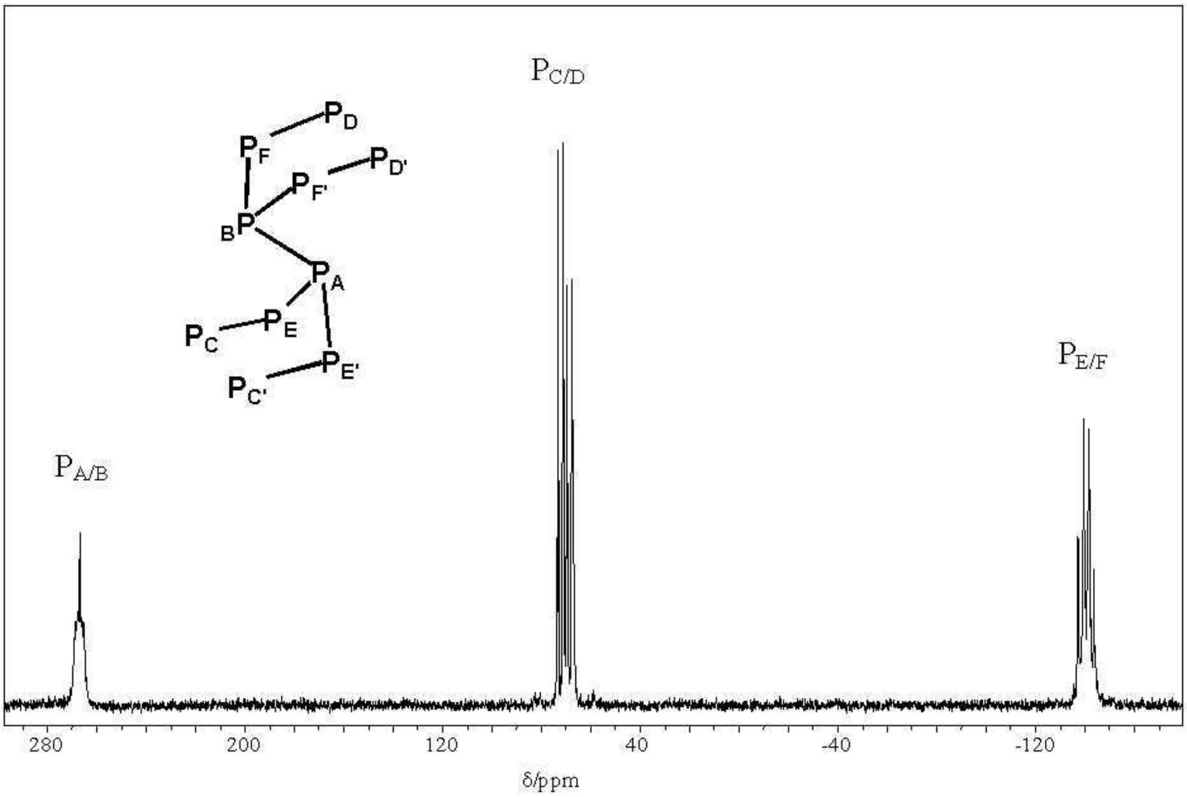


Abbildung 19. ^{31}P-NMR-Spektrum (C_6D_6**,** 340 K, 162 MHz) von $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**).

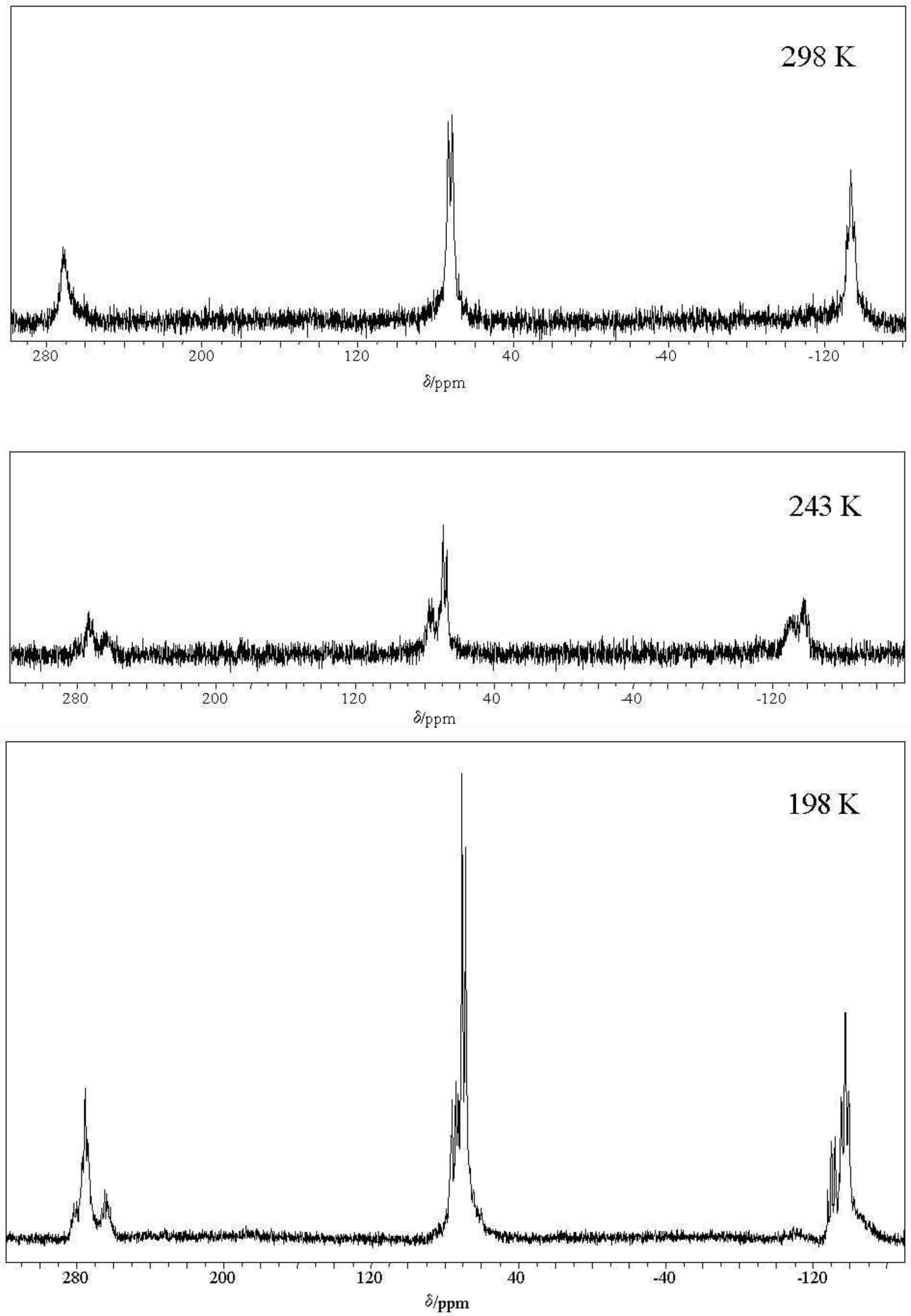


Abbildung 20. ^{31}P-NMR-Spektren (C_7D_8, 162 MHz) von $[\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}]$ (**22d**). a) 298 K, b) 243 K, c) 198 K.

8.5.3 Strukturvorschlag für **22a,b,d**

Die analytischen Eigenschaften der Komplexe **22a,b,d** lassen keinen Zweifel daran, daß es sich hier um Vierkernkomplexe vom strukturellen Typus der röntgenographisch untersuchten Verbindung **22c** handelt. Daher wird auch für **22a,b,d** ein Gerüst aus zwei formal kantenverknüpften nortricyclanartigen $\{(Cp^RCo)_2P_6\}$-Einheiten vorgeschlagen.
Die Röntgenstruktur von **22c** rechtfertigt auch im nachhinein den Vorschlag *G. Bergs* für $[\{Cp'''Co\}_4P_{10}]$. Gleiches gilt für die Struktur des Komplexes $[\{Cp''Co\}_4P_{10}]$, für den *M. Swarowsky* ursprünglich einen anderen, „symmetriegerechten“ Vorschlag favorisierte[23][91].

22a: $Cp^R = Cp^{3/2}$

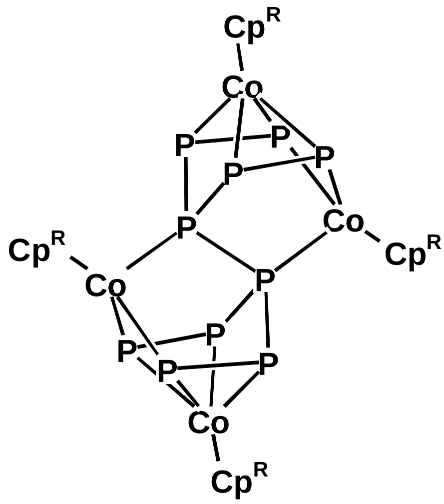
22b: $Cp^R = Cp^{Si}$

22c: $Cp^R = Cp^{Si2}$ (RSA)

22d: $Cp^R = Cp^{Si3}$

Cp^R = Cp”, M. Swarowsky, 1985

Cp^R = Cp”’, G. Berg, 1995



Schema 32. Strukturvorschläge für **22a,b,d**.

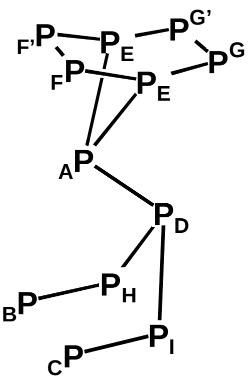
Für die Verbindungen mit Cp^{Si3}- bzw. $Cp^{3/2}$-Liganden sollte dieser $\{(Cp^RCo)_2P_6\}$-Käfig eine deutliche Verzerrung aufweisen. Dies ergibt sich aus den ^{31}P-NMR-spektroskopischen Befunden und deutet sich auch schon in der Struktur von **22c** an.

8.6 *Komplexe mit einem P_{12}-Liganden (23a,e)*

Die Komplexe $[\{Cp^RCo\}_3P_{12}]$ (**23a,d,e**) sind schwarzgrüne Feststoffe. Die Verbindungen **23a,e** sind in *n*-Hexan nur schwach, Komplex **23d** bereits mäßig löslich. Konzentriertere Lösungen von $[\{Cp^RCo\}_3P_{12}]$ (**23**) erhält man mit halogenierten Solvenzien. Das Tris(trimethylsilyl)-Derivat **23d** wird bisher nur im Gemisch mit dem Vierkernkomplex $[\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}]$ (**22d**) erhalten. Seine Daten werden daher nicht beschrieben.

8.6.1 NMR-spektroskopische Eigenschaften von **23a,e**

Die Cp*-Verbindung $[\{Cp^*Co\}_3P_{12}]$ (**23e**) zeigt bei Raumtemperatur auf der Zeitskala der ^{31}P-NMR-Messung eine C_s-Pseudosymmetrie. Geht man bei der Simulation dieses Spektrums zunächst vom allgemeinen Fall eines ABCDEFGHIJKL-Spinsystems aus, findet man für die norbornadienartige P_7-Baueinheit eine Vereinfachung zum $AE_2[F]_2[G]_2$-System. Das P_5-Inkrement bleibt geringfügig asymmetrisch. Die Kerne B/C bzw. H/I sind fast isochron.



$[\{Cp^*Co\}_3P_{12}]$ (23e)

$ABCDE_2[F]_2[G]_2HI$-System

Schema 33

Tabelle 37. ^{31}P- und ^{1}H-NMR-Daten (CH_2Cl_2/C_6D_6-Kap., 298 K, 162/400 MHz) von $[\{Cp^*Co\}_3P_{12}]$ (**23e**).

Kern	δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^nJ_{PP}$/Hz
^{31}P	388.2	P_A, m	1P	$^1J_{AD}$ = -233, $^1J_{AE}$ = -327
	127.7	P_B, pdd	1P	$^1J_{BH}$ = -335, $^2J_{BC}$ = 114
$ABCDE_2$	127.6	P_C, pdd	1P	$^1J_{CI}$ = -335, $^2J_{CH}$ = 38
$[F]_2[G]_2HI$-	64.1	P_D, pq	1P	$^1J_{DH}$ = -194, $^1J_{DI}$ = -192
System	-34.0	P_E, m	2P	$^1J_{EF}$ = -233, $^1J_{EG}$ = -246
	-58.7	P_F, pdd	2P	$^1J_{FF'}$ = -219
	-101.6	P_G, pdt	2P	$^1J_{GG'}$ = -236, $^3J_{DG}$ = 61
	-132.7	P_H, m	1P	$^2J_{HI}$ = 7
	-132.7	P_I, m	1P	$^2J_{BI}$ = 39
^{1}H	1.93	s	15H	-
	1.62	s	15H	-
	1.31	s	15H	-

Die positive Kopplung zwischen den Atomen P_B und P_C deutet auf eine Öffnung dieser Kante hin. Der Werte von $^2J_{FG}$ resp. $^2J_{FG'}$ konnten durch Simulation nicht bestimmt werden. Die Wechselwirkung zwischen den Phosphoratomen $P_{G/G'}$ und P_D manifestiert sich in Form einer 61 Hz großen Kopplung. Sie dürfte von den *lone-pairs* der beteiligten Atome über den Raum vermittelt werden. Insgesamt erhält man ein $ABCDE_2[F]_2[G]_2HI$-Spinsystem.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von $[\{Cp^*Co\}_3P_{12}]$ (**23e**) weist drei Singuletts für die drei Metallpositionen im Komplex auf.

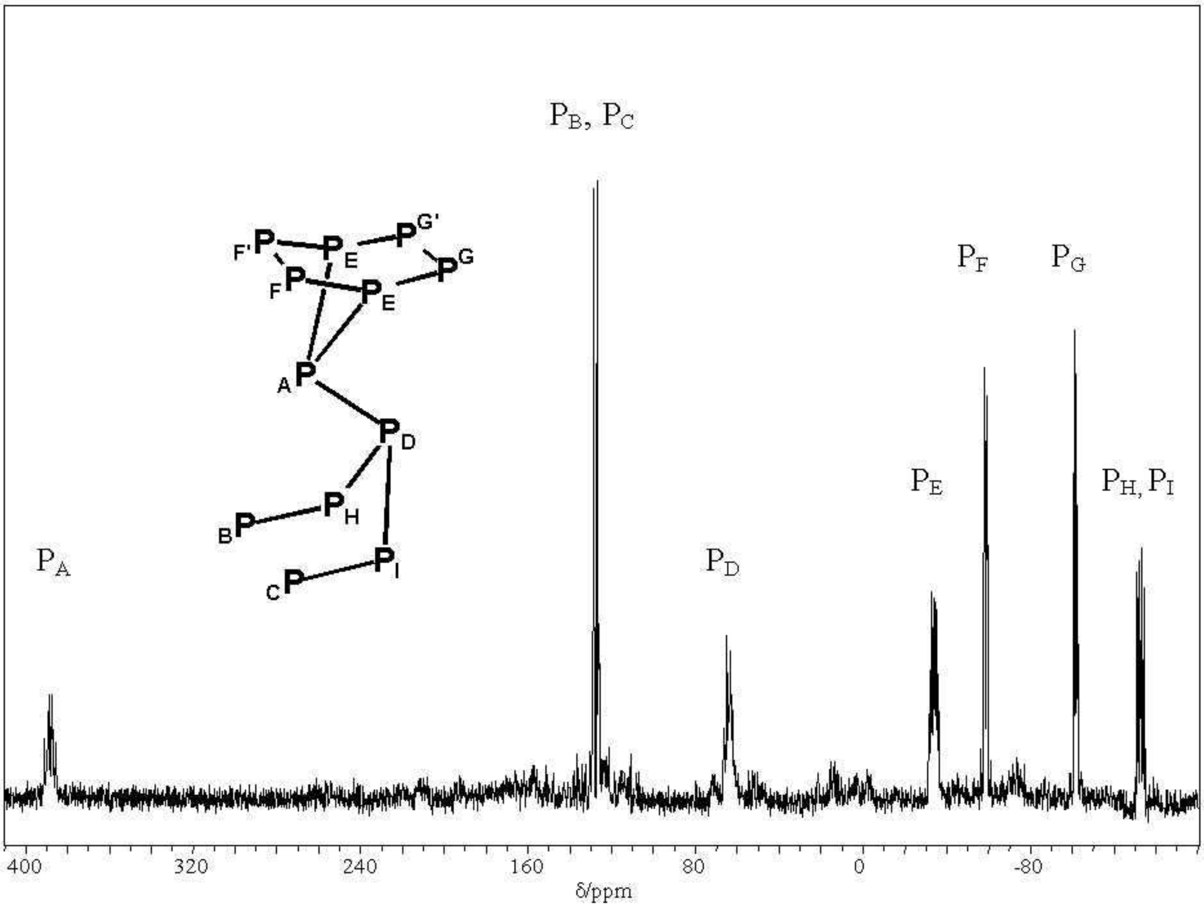
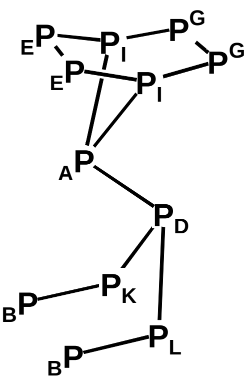


Abbildung 11. ^{31}P-NMR-Spektrum (CH_2Cl_2/C_6D_6-Kap., 298 K, 162 MHz) von $[\{Cp^*Co\}_3P_{12}]$ (**23e**).

Während der Dreikernkomplex $[\{Cp^*Co\}_3P_{12}]$ (**23e**) bei Raumtemperatur im ^{31}P-NMR-Spektrum den Habitus eines annähernd spiegelsymmetrischen P_{12}-Liganden zeigt, detektiert man beim $Cp^{3/2}$-Derivat $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**) bei gleicher Temperatur verbreiterte Signale und drei koaleszierende Signalgruppen (Abbildung 23: 330 K, Abbildung 23: 295 K, Seite 83). An Hand der relativen Integrale lassen sich die Signale A und D eindeutig den ringverknüpfenden Phosphoratomen zuordnen. Das Pseudoquartett bei tiefstem Feld (P_A) ist das Signal der „P_1-Brücke“ in der Phosphanorbornadieneinheit ($P_{12} = P_5$-P_7). Sein Habitus ist bei allen bekannten P_{12}-Komplexen praktisch temperaturunabhängig.
Die Zuordnungen der in Koaleszenz befindlichen Signale von **23a** wurde durch Vergleich mit den Verbindungen $[\{Cp^*Co\}_3P_{12}]$ (**23e**) und $[\{Cp'''Co\}_3P_{12}]$ getroffen. Auf eine Simulation der breiten Signale von Komplex **23a** wurde verzichtet. Zur weiteren Klärung könnte ein ^{31}P^{31}P-COSY-NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur beitragen, das jedoch technisch problematisch ist, weil die Meßdauer etwa 2.5 Tage betragen würde (Relaxationszeit *D*1 = 4 s). Das Cp'''-Derivat $[\{Cp'''Co\}_3P_{12}]$,[33] welches von *G. Berg* beschrieben wurde, zeigt bereits bei Raumtemperatur im ^{31}P-NMR-Spektrum den Habitus eines asymmetrischen ABCDEFGH-IJKL-Systems. Der pseudo-C_s-symmetrische Fall wird dort erst oberhalb von 370 K erreicht.

Als Ursache für diese Dynamik der P_{12}-Liganden kommt erstens eine „Verzahnung“ der sterisch aufwendigen Cp^R-Liganden an der P_5-Baueinheit in Frage. Dabei sollte auch das Phosphorgerüst verzerrt werden. Dies steht im Einklang mit den steigenden Koaleszenztemperaturen in den ^{31}P-NMR-Spektren der Reihe Cp* (T_C < 270 K), $Cp^{3/2}$ (T_C = 313 K) und Cp''' (T_C = 335 - 355 K). Zweitens könnte das Koaleszenzphänomen in den Positionen der Phosphanorbornadieneinheit nach *G. Berg* auf eine Pendelbewegung dieses P_7-Inkrements um die Achse der exocyclischen Ringverknüpfung zurückzuführen sein.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von [{$Cp^{3/2}$Co}$_3P_{12}$] (**23a**) beobachtet man bei Raumtemperatur die Verbreiterung der Dublettsignale. Zwei Dublettsignale befinden sich in Koaleszenz. Im ^{1}H^{1}H-COSY90-NMR-Spektrum bei 303 K beobachtet man das neunte Kreuzsignal nur schwach. Nach Erhöhung der Temperatur auf 343 K wird auf der Zeitskala der ^{1}H-NMR-Messung C_s-Symmetrie erreicht. Das ^{1}H^{1}H-COSY90-NMR-Spektrum weist dann mit neun Kreuzsignalen drei verschiedene $Cp^{3/2}$-Liganden in jeweils spiegelsymmetrischer Umgebung aus. Tabellen mit diesen Daten finden sich auf Seite 82.



[{$Cp^{3/2}$Co}$_3P_{12}$] (23a)

$AB_2DE_2G_2I_2KL$-Spinsystem

Schema 34. Vorschlag für die Zuordnung des Spinsystem von **23a** bei 343 K.

Tabelle 38. ^{31}P-NMR-spektroskopische Daten (C_6D_6, 343 K, 162 MHz) von [{$Cp^{3/2}$Co}$_3P_{12}$] (**23a**).

δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	exp. Aufspaltung/Hz
397.6	P_A, pq	1P	278
69.7	P_B, br	2P	
53.8	P_D, pq	1P	213
-36.2	P_E, br	2P	
-61.9	P_G, br	2P	
-104.2	P_I, br	2P	167
-124.1	P_K, P_L; pdd	2P	305, 198

Tabelle 39. ^{1}H-NMR-spektroskopische Daten (C_6D_6, 343 K, 400 MHz) von [{Cp$^{3/2}$Co}$_3$P$_{12}$] (**23a**).

δ/ppm	Multiplizität	rel. Integral	$^3J_{HH}$/Hz	Zuordnung
3.09	sept	2 H	7.10	-C**H**(CH$_3$)$_2$
2.99	sept	1 H	6.90	
2.93	sept	2 H	7.09	
2.75	sept	2 H	7.21	
2.71	sept	1 H	7.09	
2.51	sept	1 H	7.17	
2.23	s	6 H	-	Ring-C**H**$_3$
1.89	s	6 H	-	
1.65	d	6 H	7.15	-CH(C**H**$_3$)$_2$
1.55	d	6 H	7.15	
1.51	s	6 H	-	Ring-C**H**$_3$
1.50	d	6 H	6.90	-CH(C**H**$_3$)$_2$
1.36	d	6 H	7.05	
1.24	d	6 H	7.09	
1.19	d	12 H	7.17	
1.15	d	6 H	7.09	
1.12	d	6 H	7.08	

Tabelle 40. ^{1}H^{1}H-COSY90-NMR-Spektrum (C_6D_6, 343 K) von [{Cp$^{3/2}$Co}$_3$P$_{12}$] (**23a**). Matrix der Kreuzsignale.

δ/ ppm	3.09	2.99	2.93	2.75	2.71	2.51	1.65	1.55	1.50	1.36	1.24	1.19	1.15	1.12
3.09							●			●				
2.99									●					
2.93								●					●	
2.75												●		●
2.71											●			
2.51												●		
1.65	●													
1.55			●											
1.50		●												
1.36	●													
1.24					●									
1.19				●		●								
1.15			●											
1.12				●										

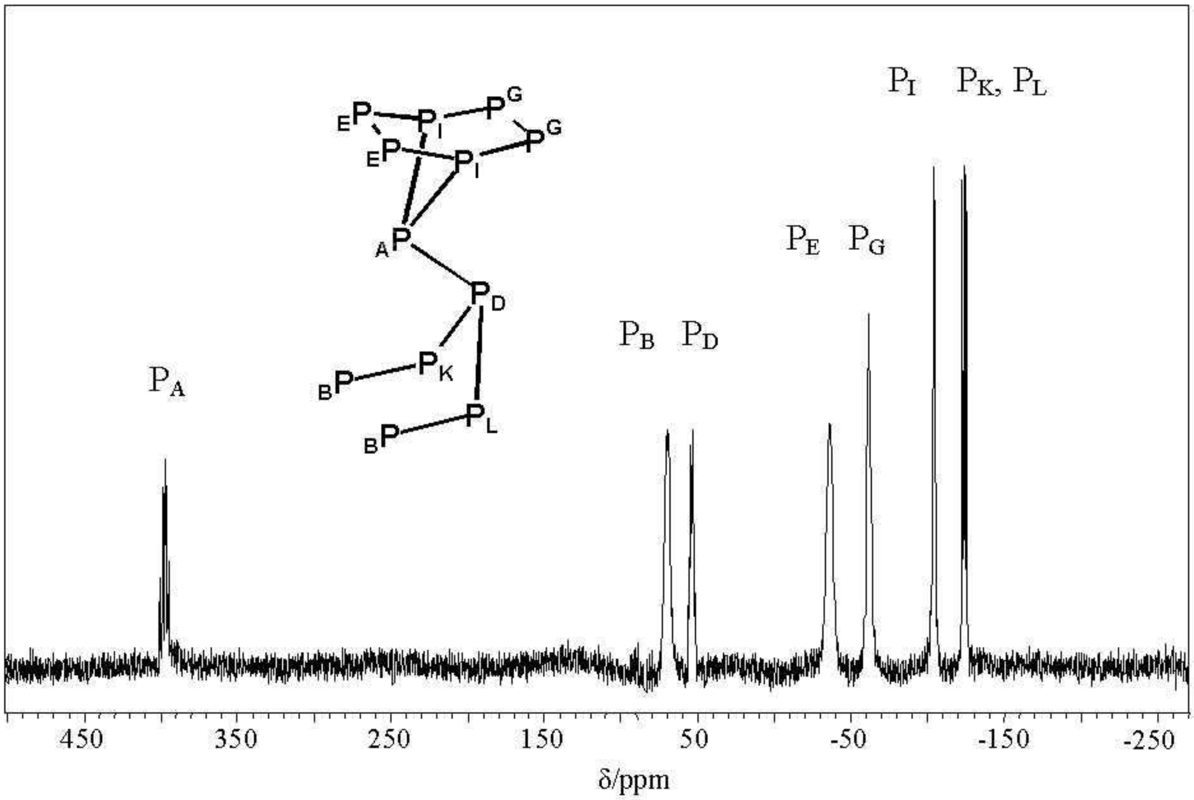


Abbildung 22. ^{31}P-NMR-Spektrum (C_6D_6, 330 K, 162 MHz) von [{Cp$^{3/2}$Co}$_3$P$_{12}$] (**23a**).

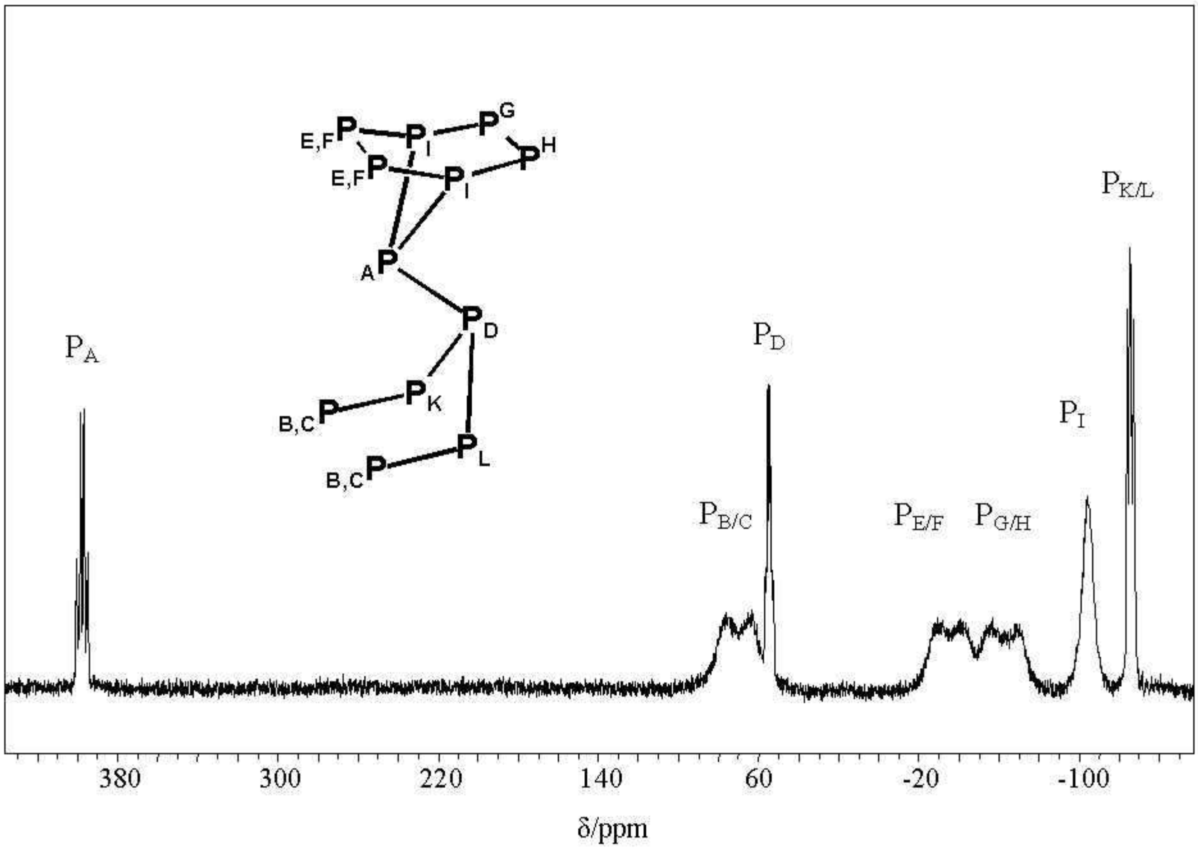
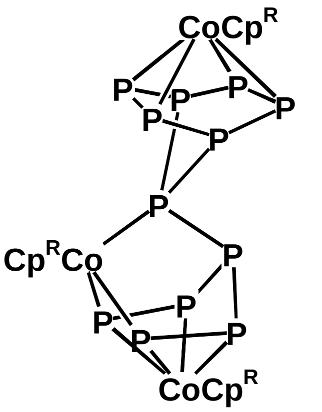


Abbildung 23. ^{31}P-NMR-Spektrum (C_6D_6, 298 K, 162 MHz) von [{Cp$^{3/2}$Co}$_3$P$_{12}$] (**23a**).

8.6.2 Strukturvorschlag für **21a,d,e**

Der Vorschlag des bekannten P_{12}-Gerüstes[33] wurde bei der Diskussion der ^{31}P-NMR-Spektren von **23a,e** bereits benutzt, weil die Simulation der Spektren mit diesen Annahmen über die Konnektivitäten gelingt. Die Gerüstdynamik, welche in den ^{31}P-NMR-Spektren von **21a,e** zu beobachten ist, unterstützt diesen Befund. Der gleiche Vorschlag wird für Verbindung $[\{Cp^{Si3}Co\}_3P_{12}]$ (**23d**) gemacht, die bisher nicht rein isoliert werden konnte.



$[\{Cp'''Co\}_3P_{12}]$, G. Berg, 1995

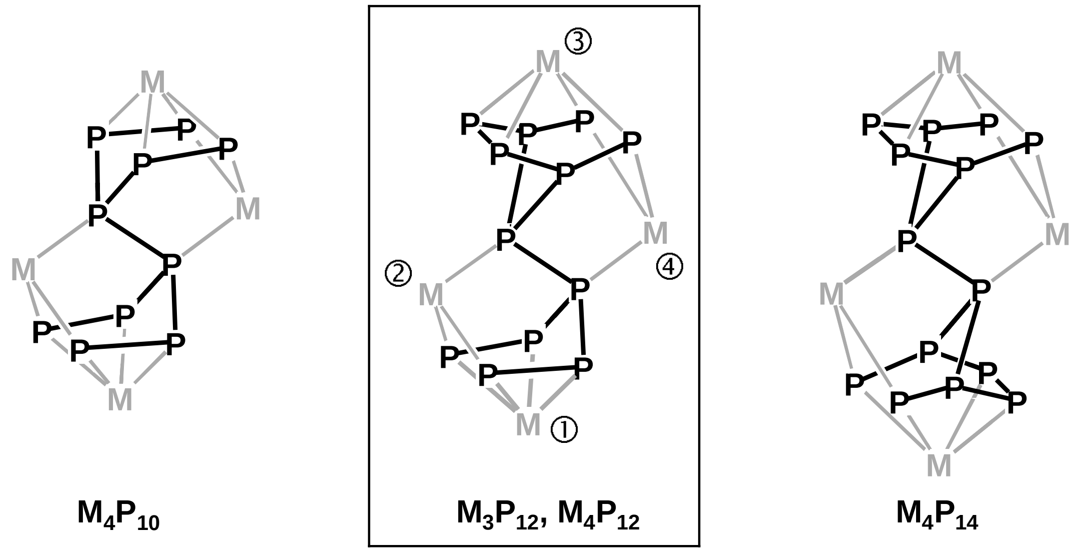
$[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (23a)

$[\{Cp^{Si3}Co\}_3P_{12}]$ (23d)

$[\{Cp^{*}Co\}_3P_{12}]$ (23e)

Zwar beruht auch die Struktur des Komplexes $[\{Cp'''Co\}_3P_{12}]$ bisher auf einem Vorschlag, doch ist das Bauprinzip der Reihe von P_n-Komplexen (n = 8, 10, 12, 14) unzweifelhaft. Cobalt ist das erste Metall, bei dem zwei Vertreter dieser Reihe röntgenographisch untersucht werden konnten: $[\{Cp'''Co\}_3P_8]$ und $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**). Dabei wurden alle Annahmen über das Phosphorgerüst grundsätzlich bestätigt.

Schema 35 zeigt schematisch die denkbaren Koordinationspositionen in einem solchen P_{12}-Komplex im Kontext der P_n-Reihe (n =10, 12, 14). Bei den Komplexen **23** liegt der Typus M_3P_{12} vor. Dabei sind die Koordinationspositionen ①, ② und ③ besetzt. Dies macht sich in den Öffnung einer Kante des Fünfringes bemerkbar. Außerdem beobachtet man in der P_7-Phosphanorbornadieneinheit annähernd gleiche chemische Verschiebungen und $^1J_{PP}$-Kopplungen für beide P_2-Brücken. Verbindungen des Typs „M_4P_{12}" wurden bisher nicht beobachtet.



Schema 35. Denkbare Metallpositionen in der Koordinationssphäre von **P_n**-Gerüsten.

9 Interkonversion und Bildung von P_n-Komplexen – eine Synopsis

9.1 Das Produktspektrum

Im Anschluß an die Diskussion der einzelnen P_n-Komplexe soll nun der Zusammenhang rekapituliert werden. Nach der Vielzahl von vergleichenden Reaktionen und der Sichtung des bekannten Materials bleibt festzustellen, daß sich die Eigenarten der Cp^R-Liganden bei der Produktbildung nicht kontinuierlich mit der Ringsubstitution ändern. Eine einfache inkrementelle Beschreibung der Effekte ist kaum möglich. Folgende Tendenzen sind jedoch erkennbar:

- Beim Einsatz des Cp*- oder Cp^{Si}-Liganden haben Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen großen Einfluß auf die gebildeten Produkte.
- Bei hohem sterischen Aufwand der Substitution am Cp-Ring werden die Produktbilder unselektiver und ähneln sich sehr. Der Austausch von *t*-Butyl- gegen Tms- oder *i*-Propyl Gruppen hat wenig Effekt. Die Phosphorstöchiometrie hat kaum Einfluß auf das Produktspektrum.
- Allein das Phänomen, daß durch Photolyse von [Cp'''$Co(CO)_2$] und P_4 recht selektiv [{Cp'''Co}$_3P_{12}$] entsteht, bleibt singulär.
- Beim silylierten Liganden Cp^{Si2} ist gute Übereinstimmung mit den analogen Cp''-Umsetzungen des Cobalts und Rhodiums zu konstatieren. Die Chemie der P_n-Komplexe wird vom Typus „[{Cp^RM}$_4P_{10}$]" dominiert.

Tabelle 41. Produktspektren Photo- und Thermolysen. Legende: ● = Bildung, ○ = nur Spuren.

Edukt	Thermolysen				Photolysen			
[$Cp^R$$Co(CO)_2$]	M_2P_4	M_3P_8	M_4P_{10}	M_3P_{12}	M_2P_4	M_3P_8	M_4P_{10}	M_3P_{12}
Cp*	●			●	●	●		
Cp^{Si}			●		●		●	
Cp^{Si2}	●		●		●	○	●	
Cp^{Si3}	●	●	●	●	●	●	●	●
$Cp^{3/2}$	●	●	●	●	●	●	●	●
Cp'''[24]	●	●	●	●	●			●
[$Cp^R$$Rh(CO)_2$]								
Cp''[63]	●		●		keine Experimente bekannt			
Cp'''[63]	●	●						

Die Ergebnisse aller Thermolysen und Photolysen, die zum Aufbau größerer Phosphorgerüste führen, sind in Tabelle 41 dargestellt. Die Komplextypen [{Cp^RCo}$_4P_4$] (**19**) und [{Cp^RCo}$_3$-P_4(CO)] (**25**) sind dort aus folgenden Gründen nicht berücksichtigt.

- [{Cp^RCo}$_4P_4$] (**19**) bildet sich bevorzugt beim Einsatz geringer stöchiometrischer Mengen an P_4 und tritt deshalb im Kontext der höheren P_n-Komplexe ($n \geq 8$) nicht in Erscheinung. Eine weitere Umsetzung von **19** mit P_4 kann nicht erreicht werden. Das Molekül [{Cp^RCo}$_4P_4$] (**19**) liegt in einer thermodynamischen Senke, ist quasi „zu stabil".
- Die Verbindungen [{Cp^RCo}$_3P_4(CO)$] (**25**) bilden sich auch bevorzugt bei stöchiometrischem Phosphorunterschuß. Sie sind am Aufbau der größeren P_n-Komplexe wohl nicht beteiligt, weil aus **25** zuvor die Zweikernkomplexe [{Cp^RCo}$_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2$] (**20**) entstehen, **25** ist quasi „nicht stabil genug". Allerdings ist die „Folgechemie" von **25** und P_4 noch nicht erschöpfend untersucht.

Der Gedanke von *B. Höbel*, wonach die größeren P_n-Komplexe durch Cycloadditionen von P_2-Einheiten an [{Cp^RRh}$_2P_4(CO)$] (**17**) entstehen[63] sollten, ist ästhetisch reizvoll, aber experimentell nicht nachvollziehbar. Alle höheren P_n-Komplexe entstehen langsam unter Bedingungen, welche die Verbindung **17** zuvor zersetzen. Das gilt mehr noch für die entsprechenden Cobaltverbindungen. Daher sind auch die Komplexe [{$Cp^RM(CO)$}$(\eta^{2:2}\text{-}P_4)$-{$Cp^RM(CO)$}], [{Cp^RM}$(CO)(\eta^2\text{-}P_4)$] und [{Cp^RM}$_2(\eta^{4:2}\text{-}P_4)(CO)$] (M = Rh, Co) in der Tabelle 41 nicht erwähnt. Die Bildung von [{$Cp^{Si2}Co$}$_4P_{10}$] (**22c**) benötigt auch gar keine carbonylhaltigen Edukte. Ähnliches läßt sich für den thermisch robusten Rhodiumkomplex [{Cp"Rh}$_4P_{10}$] vermuten.
Prinzipiell schwer zu klären ist die Bildungsreihenfolge der P_n-Komplexe, die wichtige Aufschlüsse über Mechanismen geben könnte. Da bisher keine gezielten Interkonversionsreaktionen gelingen, ist darüber keine Information erhältlich. Bei den Cp^{Si2}- und Cp*-Verbindungen **20c,e** ist eine Art „thermische Isomerisierung" möglich:

- Durch längere Thermolyse von [{$Cp^{Si2}Co$)$_2P_4$] (**20c**) erhält man selektiv [{$Cp^{Si2}Co$}$_4P_{10}$] (**22c**). Das {$Cp^{Si2}Co$}-Fragment wird quantitativ verbraucht. Aber auch ohne Zusatz von weißem Phosphor entsteht **22c** durch Thermolyse aus **20c**. Kleine Mengen des Vierkernkomplexes **22c** entstehen sofort bei Thermolyse von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) und P_4.

$$[\{Cp^{Si2}Co\}_2P_4]\ (\mathbf{20c}) \xrightarrow[\text{Xylol}]{0\text{-}2\ P_4,\ \Delta} [\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]\ (\mathbf{22c})$$

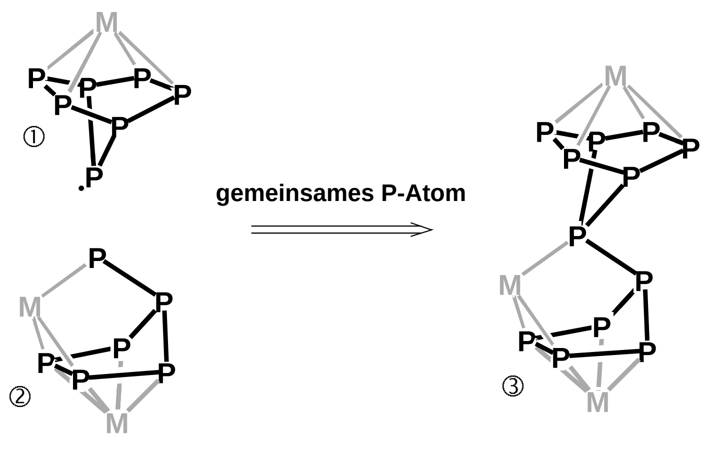
- Durch Dauerthermolyse (72 h) von [{Cp*Co}$_2P_4$] (**20e**) und P_4 kann in schlechter Ausbeute [{Cp*Co}$_3P_{12}$] (**23e**) hergestellt werden. Die „thermodynamische Senke" [{Cp^RCo}$_4P_{10}$] fehlt bekanntlich bei Cp*. Auch hier wird das Edukt [{Cp*Co}$_2P_4$] (**20e**) komplett zersetzt.

$$[\{Cp^*Co\}_2P_4]\ (\mathbf{20e}) \xrightarrow[\text{Xylol}]{3\ P_4,\ \Delta} [\{Cp^*Co\}_3P_{12}]\ (\mathbf{23e}),\ \text{max. } 3\%$$

Es hat sich gezeigt, daß die Bildung der größeren P_n-Gerüste (n = 8, 10, 12) nicht an den Einsatz hochalkylierter Cp^R-Liganden am Metall gebunden ist. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit ihre Zugänglichkeit beträchtlich erweitert wurde, können keine Aussagen über deren wohl konzertierte Bildung getroffen werden. Eine interessante Frage bleibt, warum nur bei Cp''' eine weitgehend selektive photolytische Synthese von [{Cp'''Co}$_3P_{12}$] möglich ist, und warum beim Metall Cobalt bisher keine P_{14}-Komplexe isoliert werden können.

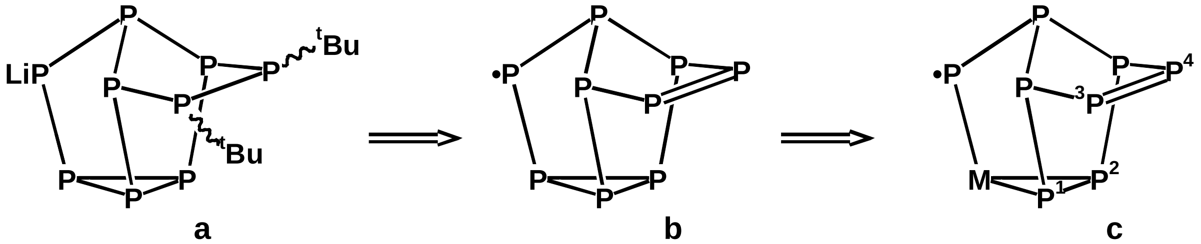
9.2 P_8 bis P_{14} – Komplexchemisch stabilisierte Heptaphosphide?

Die Betrachtung des isolierten P_n-Gerüstes einer Verbindung läßt vielfach Analogien zu isolobalen CH-Verbindungen, z. B. Aromaten oder Polyenen, erkennen. Diese Sichtweise der P_8-, P_{10}- und P_{12}-Komplexe wurde schon ausführlich beschrieben[33,80].
Unter den Phosphorgerüsten, welche *M. Häser* in seiner Übersicht[11] mit Hilfe der von ihm modifizierten *Baudlerschen* Regeln ableitet, sucht man vergebens nach Ringsystemen, die lediglich über eine exocyclische Brücke miteinander verbunden sind, wie etwa in den P_8-, bis P_{14}-Komplexen. Zieht man in einer „Clustersicht" die Metalle mit in die Betrachtung ein, erkennt man jedoch das nortricyclanartige Gerüst dieser Verbindungen als roten Faden. Es ist ein Motiv, das in der Chemie des Phosphors weit verbreitet ist[92] und mit den Regeln *Häsers* konform geht. Die P_8- bis P_{14}-Komplexe lassen sich dann aus einem Motiv ableiten. Das formale Verknüpfen von Fragmenten über gemeinsame Kanten oder Ecken wird in der Regel keine experimentelle Entsprechung finden. Die folgenden Überlegungen sollen daher *keine* Vermutungen über Bildungsmechanismen implizieren.
Die Beziehungen der $[\{Cp^RM\}_4P_{10}]$-Komplexe zum Gerüst des Heptaphosphids wurden in der Strukturdiskussion von $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**) schon eingehend erörtert (Kap. 8.5.1) und dabei wurde der „Baustein" $\{M_2P_6\}$ vorgestellt. Auch der Dreikernkomplex $[\{Cp^RCo\}_3P_8]$ enthält gemäß einer Röntgenstrukturanalyse[33] diese Baueinheit, die um das $\{Cp^RCoP_2\}$-Inkrement – quasi ein „halbes" $[\{Cp^RCo\}_2P_4]$ (**20**) – erweitert ist.
Aus zwei nortricyclanartigen Käfigen lassen sich P_{12}-Komplexe aufbauen. Sie bestehen aus einem M_2P_6- ② und einem MP_7-Baustein ①. Die Norbornadienstruktur des MP_7-Bausteins wird durch Öffnung des basalen Dreirings im Nortricyclangerüst realisiert. Die formale Verknüpfung über ein gemeinsames Phosphoratom ergibt schließlich den M_3P_{12}-Komplex ③.



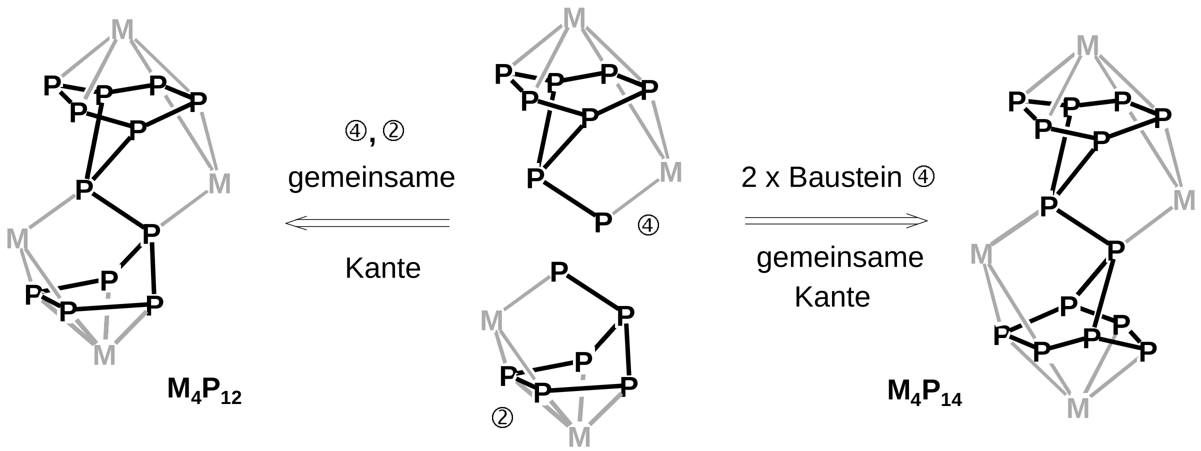
Schema 36

Alternativ läßt sich auch ein M_4P_{12}-Komplex ableiten. *M. Baudler* und Mitarbeiter[93] berichten über die Synthese eines tetracyclischen Phosphans (Schema 37, folgende Seite). Die Umsetzung von Li_3P_7 mit Cl(*t*-Bu)P-P(*t*-Bu)Cl ergibt das lithiierte Nonaphosphan $LiP_9(t\text{-Bu})_2$. Sein Phosphorkäfig (Schema 37a) enthält noch das P_7-Gerüst. Statt einer Alkylierung der neu eingeführten P_2-Einheit ist formal auch ein ungesättigter Baustein denkbar (Schema 37b).



Schema 37

Tauscht man formal noch ein Phosphoratom gegen ein geeignetes Metallfragment $\{Cp^RM\}$ aus (Schema 37c) und koordiniert die basale Kante (P1-P2) und das Ensystem (P3=P4) an ein weiteres Metall, erhält man den Baustein M_2P_8 (④,Schema 38). Es ergeben sich zwei Möglichkeiten einer Verknüpfung. Durch Kantenverknüpfung mit einem weiteren Fragment ② gelangt man zu einem M_4P_{12}-Komplex, der bisher nicht gefunden wurde. Das Produkt der Kantenverknüpfung zweier Fragmente ④ ist ein M_4P_{14}-Komplex, der inzwischen als $[\{Ni(PBu_3)_2\}_4P_{14}]$[36] oder $[\{COT''M\}_4P_{14}]$[35][37] (M = Zr, Hf) bekannt ist.



Schema 38

Solche Überlegungen können vom thermodynamischen Standpunkt Erklärungsansätze für die Bildungstendenz bestimmter Phosphorgerüste geben, so z. B. für die erstaunliche Stabilität des Komplexes $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**) bzw. seine Formierung in fast quantitativer Ausbeute. Zugleich wird die Bedeutung der Chemie unsubstituierter P_n-Komplexe als ein Bindeglied zwischen den diskret molekularen polycyclischen Phosphanen und den ausgedehnten Strukturen der Polyphosphide unterstrichen.

9.3 Ausblick

Nach den Ergebnissen dieser Arbeit erscheinen die folgenden Umsetzungen aussichtsreich:

- Die Umsetzung der Komplexe $[\{Cp^RCo\}_3P_4(CO)]$ (**25**) unter moderaten thermischen Bedingungen mit P_4 oder mit anderen P_n-Komplexen, z. B. den Dreikernkomplexen $[\{Cp^RCo\}_3P_8]$ (**21**).
  Im Falle einer Produktbildung bei dieser Reaktion können zwei verschiedene Liganden eingesetzt werden, um Aufschlüsse über den Mechanismus zu erhalten.
- Ausdrücklich sei darauf hingewiesen, daß photochemische Umsetzungen von Rhodiumcarbonylen unbekannt sind. Speziell die Photolyse von $[Cp'''Rh(CO)_2]$ scheint vielversprechend.
- Eine Übertragung der „kristallisationsfördernden“ Liganden Cp^{Si2} und Cp^{Si3} auf das Metall Rhodium scheint gut möglich.
- Heterometallische Carbonyle des Typs $[Cp^RCo(\mu\text{-}CO)_2RhCp^R]$ *(Co=Rh)* sind zugänglich.[94][95] Die Umsetzung mit weißem Phosphor zu höherkernigen P_n-Komplexen könnte durch den Einbau verschiedener Metalle in ein und denselben P_n-Komplex neue Hinweise auf deren Bildung geben.

10 Experimenteller Teil

10.1 Analysenmethoden

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer 16 PC der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Die Messungen erfolgten in Meßküvetten mit CaF_2-Fenstern der Schichtdicke 0.2 mm.
Zur Charakterisierung der IR-Banden werden die folgenden Symbole benutzt: (vs) = sehr stark, (s) = stark, (m) = mittelstark, (w) = schwach. Ein zusätzliches (br) charakterisiert breite Absorptionsbanden.

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden von der Analytik-Abteilung im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern mit Hilfe eines „CHN-Analyzer 240“ des Herstellers Perkin-Elmer erstellt.

Die Massenspektren wurden von Frau Dr. *G. Hornung* an einem MAT 90-Gerät der Firma Finnigan aufgenommen. Die Angaben beziehen sich stets auf das Isotop mit der größten natürlichen Häufigkeit. Soweit nicht abweichend vermerkt wurden die Messungen mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV und einer Quellentemperatur von 220 °C durchgeführt.

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden von Herrn Dr. *G. Wolmershäuser* an den Geräten IPDS der Firma Stoe bzw. P4 der Firma Siemens ausgeführt. Nähere Angaben zur Methode und zum Programm der Strukturlösung und -verfeinerung finden sich im Anhang für die jeweiligen Verbindungen. Die abgebildeten Molekülplots wurden mit dem Programm SCHAKAL 97[96] erstellt. Die Ebenen- und Zentroidenrechnungen sind Ergebnisse des Programmes XP.[97]

Alle Kernresonanzspektren wurden mit den FT-NMR-Geräten AMX 400 sowie AC 200 des Herstellers Bruker gemessen. Dabei betrugen die Meßfrequenzen

- ^{1}H: 400.13 bzw. 200.13 MHz,
- ^{13}C: 100.62 MHz (Messung nur an Gerät AMX 400)
- ^{31}P: 161.98 bzw. 81.01 MHz.

Die jeweiligen Substanzen wurden in absolutierten und deuterierten Lösungsmitteln gelöst und unter Argonatmosphäre in 5 mm-NMR-Röhrchen abgefüllt. Als interne Standards für die ^{1}H-NMR-Messungen dienten die Signale der gelösten, teildeuterierten Moleküle. Die Kopplungskonstanten sind in Hertz (Hz) angegeben und wurden nach den Regeln für Aufspaltungen erster Ordnung direkt aus den ^{1}H-NMR-Spektren abgelesen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt auf der δ-Skala in ppm. Es wurden die folgenden Zuordnungen getroffen:

- $\delta(C_6D_5\mathbf{H})$ = 7.20 ppm
- $\delta(C_6D_5CD_2\mathbf{H})$ = 2.30 ppm
- $\delta(C\mathbf{H}Cl_3)$ = 7.25 ppm

Als Standards der ^{13}C-NMR-Messungen wurden die Lösungsmittelsignale für

- $\mathbf{C}_6D_6$ auf 128.0 ppm und für
- $\mathbf{C}DCl_3$ auf 77.0 ppm

kalibriert. Die Angabe der $^{1}J_{CH}$-Kopplungen erfolgt auf ±1 Hz genau. Die ^{31}P-NMR-spektroskopischen Daten beziehen sich auf 85%ige Phosphorsäure als externen Standard

(δ = 0). Den $^1J_{PP}$-Kopplungen werden gemäß *J. Hahn*[98] und *E. Finer*[99] negative Vorzeichen zugewiesen. Experimentell bestimmte J_{PP}-Kopplungskonstanten weisen auf Grund der Linienbreite und der digitalen Auflösung einen Fehler von bis zu 10 Hz auf.
Die Signalmultiplizitäten werden durch Kleinbuchstaben wie folgt näher spezifiziert (auch in Zusammensetzung): s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, m_c = zentriertes Multiplett, br = Zusatz bei breiten Signalen, sh = Zusatz für Schulter/Signalflanke, p = Präfix Pseudo-. Die Bezeichnung der Spinsysteme und die Angabe der relativen Signalintegrale erfolgt jeweils vom tiefen zum hohen Feld. Die Benennung der Systeme wird gemäß der PSB-Notation nach *C. W. Haigh*[100] vorgenommen.
Die Simulation der ^{31}P-NMR-Spektren wurde mit Hilfe des Programmpakets *PERCH*[101] in der Version 1/96 durchgeführt.

10.2 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach den zitierten Vorschriften hergestellt:

- 1,2,4-Triisopropyl-3,5-dimethylcyclopentadien ($HCp^{3/2}$)[102]
- 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadienyltrimethylsilan (TmsCp'')[103][104]
- Trimethylsilylcyclopentadien (HCp^{Si})[105]
- 1,1-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadien (HCp^{Si2})[106]
- 1,1,3-Tris(trimethylsilyl)cyclopentadien (HCp^{Si3})[107]
- Pentamethylcyclopentadien (HCp*)[108]
- Dicarbonyl-pentamethylcyclopentadiencobalt ($[Cp^*Co(CO)_2]$)[109]
- Dicarbonyl-bis(pentamethylcyclopentadien)dicobalt $[\{Cp^*Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$[110]

Alle weiteren Ausgangsverbindungen sind handelsübliche Produkte.

10.3 Arbeitstechniken und Versuchsbeschreibungen

Sämtliche nachfolgend beschriebenen Versuche wurden in mehrfach evakuierten und sorgfältig ausgeheizten Glasgefäßen unter einer Argonatmosphäre durchgeführt (Argon 99.998%, Fa. Messer Griesheim). Soweit nicht explizit abweichende Angaben gemacht werden, sind die abgehandelten Verbindungen als oxidations- und hydrolyseempfindlich anzusehen. Alle Arbeiten wurden daher mit den Methoden der Schlenk-Technik durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch in Umlaufapparaturen mit Argon gesättigt und absolutiert: Decalin, Xylol (Isomerengemisch), Toluol: Na-Metall; Diethylether, Petroleumbenzin, *n*-Hexan, THF: Na/K-Legierung; Dichlormethan, Trichlormethan: Calciumhydrid; d_6-Benzol, d_8-Toluol, $CDCl_3$: $LiAlH_4$.
Das zur Säulenchromatographie benötigte Chromatographiematerial (basisches Aluminiumoxid, neutrales Aluminiumoxid der Fa. ICN bzw. Kieselgel 0.06-0.2 mm der Fa. Merck) wurde 18 h bei 190 °C im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit entgastem, Ar-gesättigtem Wasser desaktiviert (Aluminiumoxid: 4% Wasser, Kieselgel: 2% Wasser). Silyliertes Kieselgel wurde mit Hexamethyldisilazan[111] hergestellt. Die Maße der chromatographischen Säulen werden in der Form „*Durchmesser* x *gekühlte Mantellänge*“ angegeben.

Soweit nicht anders aufgeführt, wurde mit Wasser gekühlt (~10 °C). Bei allen säulenchromatographischen Aufarbeitungen verbleibt ein dunkler unlöslicher Rückstand am Säulenkopf.
Weißer Phosphor wurde unter Wasser dunkel gelagert und direkt vor Gebrauch ca. 20 min im Ölpumpenvakuum getrocknet.
Die photochemischen Reaktionen wurden in Duranglasgefäßen verschiedenen Innenvolumens durchgeführt. Die Bestrahlung erfolgte mit einer wassergekühlten Hg-Hochdrucklampe TQ150 des Herstellers Heraeus Quarzlampen. Bei der Synthese der dimeren Cobaltcarbonyle $[\{Cp^RCo(\mu\text{-}CO)\}_2]$ wurde ein Quarzglaskolben der Firma Heraeus Quarzlampen mit der schon genannten Lampe eingesetzt.
Das Ölpumpenvakuum erreichte ca. 10^{-3} mbar.

10.3.1 Herstellung von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**)

10.3.1.1 Durch Umsetzung von $[Co_2(CO)_8]$ mit $HCp^{3/2}$

In einem 100 ml-Dreihalskolben wird eine Lösung von 10.0 g (29.2 mmol) Octacarbonyldicobalt in 50 ml Dichlormethan mit 2.5 ml 1,3-Cyclohexadien und 15 ml (12.75 g, 57.8 mmol) Triisopropyldimethylcyclopentadien versetzt und zum schwachen Rückfluß erhitzt. Die IR-spektroskopische Überwachung des Reaktionsfortgangs ist zunächst nur in verdünnten Proben möglich. Man beobachtet das Anwachsen der Produktbanden von **4a** bei 2000 (vs) und 1940 cm^{-1} (vs). Etwa 10 h lang deutlich erkennbar entweicht CO durch den Blasenzähler.
Nach etwa 26 h Refluxdauer erreichen diese Banden ein relatives Maximum. Die Reaktion wird abgebrochen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der ölige Reaktionsrückstand wird mit 10 ml Petrolether verdünnt und auf eine abgedunkelte Säule (2 x 20 cm, Petrolether/Al_2O_3) gegeben. Mit reinem Petrolether eluiert man eine orangefarbene Fraktion, die nach dem Abziehen des Lösungsmittels 16.5 g eines dunkelroten Öls ergibt.
Die gravimetrische Untersuchung gemäß dem Verfahren auf S. 94 ergibt einen Reinheitsgrad von max. 67 Massenprozent (schwankt je nach $HCp^{3/2}$-Charge). Daraus ergibt sich eine Ausbeute von 11.06 g (33.1 mmol, 57% d. Th. bzgl. $HCp^{3/2}$) $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**).

10.3.1.2 Durch Umsetzung von $NaCp^{3/2}$ mit CoX_2

Man suspendiert 0.63 g (16.1 mmol) $NaNH_2$ in 100 ml THF und gibt 1.76 g (8.0 mmol) $HCp^{3/2}$ zu. Unter schwacher Ammoniakentwicklung refluxiert man über Nacht. Nach dem Abzentrifugieren des restlichen Natriumamids wird die Lösung stark eingeengt und *n*-Hexan zugegeben. Die Mutterlauge wird vom ausfallenden beigefarbenen Niederschlag des $NaCp^{3/2}$ dekantiert. Nach Trocknung am Ölpumpenvakuum erhält man 0.87 g (3.6 mmol, 45% d. Th.) Natriumtriisopropyldimethylcyclopentadienid **6a**.

a) Cobalt(II)-chlorid: Man löst 0.87 g (3.6 mmol) $NaCp^{3/2}$ in 40 ml THF und tropft innerhalb 30 min zu einer gekühlten Suspension (-40 °C) von $CoCl_2$ in THF zu. Die Lösung verfärbt sich dabei dunkelgrün. Nach 2 h bei tiefer Temperatur läßt man den Ansatz langsam auf Raumtemperatur kommen und zieht das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab.
Wenn bei diesem Versuch $CoCl_2$ eingesetzt wird, das zuvor mit Hilfe von Thionylchlorid entwässert wurde, beobachtet man auch Hydrolyseprodukte: Statt eines schwarzen Feststoffs bleibt ein dunkles Öl zurück.

Man extrahiert mit 50 ml Pentan und dekantiert vom entstandenen NaCl ab. In einen 250 ml Rundkolben wird nach kurzem Evakuieren Kohlenmonoxid eingeleitet. Die Lösung färbt sich dabei augenblicklich rot und man beobachtet am Kolbenrand die Bildung eines Niederschlages. Das IR-Spektrum zeigt die Bildung des Carbonyls **4a** an. Die Lösung wird auf 10 ml Volumen eingeengt und auf eine mit Aluminiumoxid gepackte abgedunkelte Säule (2 x 20 cm) gehebert. Mit reinem Petrolether eluiert man eine orangefarbene Fraktion, die sehr stark mit Ligand verunreinigtes Produkt **4a** enthält (^{1}H-NMR).
Auf weitere Versuche mit solchermaßen getrockneten $CoCl_2$ wurde daher verzichtet.

b) Cobalt(II)-bromid: Violettes Cobalt(II)-bromid-hexahydrat wird über Nacht im Trockenschrank bei 130 °C zu einem grünen Pulver vorgetrocknet. Zur Vervollständigung der Entwässerung beläßt man das $CoBr_2$ über Nacht bei 60 °C am Ölpumpenvakuum.
Wasserfreies, grünes $CoBr_2$ (4.9 g, 22.4 mmol) löst sich in wenigen ml THF zügig unter Bildung einer leuchtblauen Lösung. Man kühlt auf –40 °C. Dabei fällt das THF-Addukt z. T. als ein blauer Feststoff aus. Innerhalb von 30 min tropft man eine Lösung von 5.46 g (22.5 mmol) $NaCp^{3/2}$ in 80 ml THF zu. Man läßt den Reaktionsansatz über Nacht langsam auf Raumtemperatur auftauen.
Nach kurzem Evakuieren des Gasraums leitet man über eine mit Molsieb (3 Å) beschickte Fritte Kohlenmonoxid ein. Die Lösung färbt sich zügig dunkelrot und ein grünblauer Niederschlag fällt aus. Die IR-Reaktionskontrolle zeigt neben den Banden von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) bei 1999 (vs) und 1935 cm^{-1} (vs) das Absorptionssignal von $[Cp^{3/2}Co(CO)Br_2]$ bei 2067 cm^{-1} (s) an (zum Vergleich: $[Cp^*Co(CO)Br_2]$ 2075 cm^{-1} (CH_2Cl_2) in Lit. 27b).
Der Ansatz wird am Ölpumpenvakuum bis auf einen öligen Rückstand eingeengt und mit 15 ml Petrolether verdünnt. Man trennt beim Überhebern der roten Lösung von einem grünen Niederschlag ab. Diese Lösung ist sehr luftempfindlich und verfärbt sich bereits bei minimalem Luftkontakt zu einer dunkelgrünen Suspension. Es ist anzumerken, daß die Lösung, die man aus dem Ansatz mit Octacarbonyldicobalt (vgl. Kap. 10.3.1.1) erhält, *deutlich* robuster gegen kurzen Luftkontakt ist.
Nach einer analogen säulenchromatographischen Aufarbeitung gewinnt man 3 g (8.9 mmol, <80% d. Th.) $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) als dunkelrotes Öl, das jedoch mit freiem Ligand verunreinigt ist (Schätzung aus ^{1}H-NMR: 10% Liganden-Anteil).

$[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**):
$C_{18}H_{27}CoO_2$ (334.347 g/mol)
IR (CH_2Cl_2, $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}): 2000 (vs), 1940 (vs)

10.3.2 Herstellung von $[Cp^{3/2}Co(CO)I_2]$ (**5a**), Bestimmung von **4a**

In einem 50 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Blasenzähler werden 1.09 g des Gemisches aus $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) und $HCp^{3/2}$ in wenigen Millilitern Ether vorgelegt. Man tropft bei Raumtemperatur zügig bis maximal 0.83 g (3.3 mmol, bei reinem **4a**) I_2 in 25 ml Ether zu. Die rote Lösung verfärbt sich spontan dunkelviolett. Der Endpunkt der Oxidation von **4a** läßt sich sowohl durch das Versiegen der CO-Entwicklung wie auch IR-spektroskopisch verifizieren.
Der Reaktionsansatz kann zur direkten Kristallisation über Nacht auf –28 °C gesetzt werden. Man isoliert durch Abdekantieren und Trocknen am Ölpumpenvakuum $[Cp^{3/2}Co(CO)I_2]$ **5a** in Form violetter Nadelsterne.

Bei Verwendung einer typischen Charge von [$Cp^{3/2}Co(CO)_2$]/$HCp^{3/2}$ aus der Synthese mit Octacarbonyldicobalt gewinnt man 0.99 g (1.7 mmol) [$Cp^{3/2}Co(CO)I_2$] (**5a**). Setzt man die Ausbeute beim Oxidationsschritt zu 95% d. Th. an (Höhe der Ausbeute bei der analogen Cp*-Reaktion[109]), so ergibt sich der Gehalt an [$Cp^{3/2}Co(CO)_2$] (**4a**) im Eduktgemisch zu 67 Massen%.

[$Cp^{3/2}Co(CO)I_2$] (**5a**):
$C_{17}H_{27}CoI_2O$ (560.144 g/mol)
IR (Ether, $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}): 2049 (vs)

Elementaranalyse:	ber.:	36.45% C	4.86% H
	gef.:	35.62% C	4.81% H

10.3.3 Herstellung von [{$Cp^{3/2}Co(\mu$-$CO)$}$_2$] (**10a**)

Man löst 1 g (3.0 mmol) [$Cp^{3/2}Co(CO)_2$] (**4a**) in 250 ml Toluol. Diese Lösung wird in einer Quarzglasapparatur bei Raumtemperatur bestrahlt. Das entstehende Kohlenmonoxid wird durch einen Argonstrom aus der Lösung getrieben. Nach 6 bis 8 h beobachtet man ein relatives Maximum der IR-Bande des Produktes [{$Cp^{3/2}Co(\mu$-$CO)$}$_2$] (**10a**).
Die Lösung wird in eine Destillationsapparatur übergehebert und man entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 0 bis 30 °C. Der ölige Rückstand wird mit 20 ml Petrolether verdünnt und auf eine chromatographische Säule (2 x 20 cm, Al_2O_3/Petrolether) gehebert.
Mit reinem Petrolether eluiert man nicht umgesetztes Edukt als orangefarbene Fraktion. Ein Lösungsmittelgemisch von Petrolether/Ether = 20:1 eluiert die smaragdgrüne Fraktion des Cobaltzweikernkomplexes **10a**.

Ausbeute: 0.37 g (600 µmol, 40% d. Th.) [{$Cp^{3/2}Co(\mu$-$CO)$}$_2$] (**10a**)

[{$Cp^{3/2}Co(\mu$-$CO)$}$_2$] (**10a**):
$C_{34}H_{54}Co_2O_2$ (612.672 g/mol)
IR (Toluol, $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}): 1752 (vs)

Elementaranalyse:	ber.:	66.65% C	8.88% H
	gef.:	65.12% C	8.66% H

10.3.4 Cophotolyse von [$Cp^{3/2}Co(CO)_2$] (**4a**) und weißem Phosphor

1 g (3 mmol) [$Cp^{3/2}Co(CO)_2$] (**4a**) wird mit 100 ml Toluol in eine Bestrahlungsapparatur überführt. Man gibt 0.93 g (7.5 mmol) weißen Phosphor (Verhältnis Co:P = 1:10) zu und bestrahlt die Mischung unter Wasserkühlung. Ein ständiger, schwacher Argonstrom durch die Lösung treibt Kohlenmonoxid aus. Die Lösung verfärbt sich nach kurzer Zeit von dunkelrot nach braun. Eine IR-Reaktionskontrolle zeigt eine kontinuierliche Abnahme der Eduktbanden auf ca. 10% der Anfangsamplitude. Die Reaktion ist nach ca. 8 h beendet.
Man überführt die Reaktionslösung in eine Destillationsapparatur und entfernt das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 0 bis 25 °C. Der ölige Rückstand wird in wenig Petrolether gelöst und auf eine chromatographische Säule (2 x 20 cm, Al_2O_3/Petrolether) aufgetragen.
Reiner Petrolether eluiert ein orangebraunes Gemisch von P_4 und restlichem Edukt **4a**, das kaum wieder verwendet werden kann, da sich der weiße Phosphor aus diesem Öl nicht absublimieren läßt. Es folgt direkt die graublaue Fraktion des zweikernigen Komplexes [{$Cp^{3/2}Co$}$_2(\mu,\eta^{2:2}$-$P_2)_2$] (**20a**). Man kann nun die Polarität des Eluens erhöhen und mit einem

Gemisch von Petrolether/Ether = 40:1 die braune Fraktion des Dreikernkomplexes $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**) eluieren. Es folgt noch ein unspezifischer schwach brauner bis grüner Bereich, der präparativ nicht verwendbare Spuren der schwereren Komplexe $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**) sowie $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**) enthält.

Ausbeuten: 102 mg (150 µmol, 10% d. Th. bzgl. einges. **4a**) $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**)
76 mg (70 µmol, 7% d. Th. bzgl. einges. **4a**) $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**)

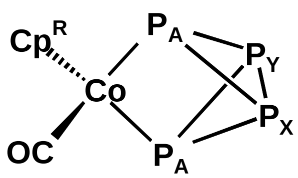
$[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**):
$C_{32}H_{54}Co_2P_4$ (680.650 g/mol)
Röntgenstrukturanalyse: s. Kapitel 8.2.1, S. 41
Elementaranalyse: ber.: 56.47% C 8.00% H
gef.: 54.68% C 7.84% H

$[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**):
$C_{48}H_{81}Co_3P_8$ (1082.975 g/mol)
Elementaranalyse: ber.: 53.24% C 7.54% H
gef.: 51.81% C 7.10% H

Orientierender Versuch (s. Seite 17):
1.21 g (3.6 mmol) $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) und 0.5 g (4 mmol) P_4 werden in 250 ml THF gegeben und in einem Quarzglaskolben unter ständiger Argoneinleitung bestrahlt. Nach 6 h Dauer ist im IR-Spektrum keine nennenswerte Abnahme der Eduktbanden mehr feststellbar.
Im Rohspektrum dieser Umsetzung ist neben den schon bekannten Verbindungen $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**) und $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**) bei hohem Feld eine Signalgruppe zu beobachten, die von ihrer Lage und ihrem Habitus deutlich auf eine Verbindung des Typs $[Cp^RCo(CO)P_4]$ (**24**) hinweist. Der Rest des Eduktes **4a** verdeckt die zu erwartende IR-Bande (etwa 2000 cm^{-1}). Zum Vergleich werden die ^{31}P-NMR-chemischen Verschiebungen der Cp*- und der $Cp^{3/2}$-Verbindung einander gegenübergestellt:

Tabelle 42. ^{31}P-NMR-Daten von $[Cp^{3/2}Co(CO)P_4]$ und $[Cp^*Co(CO)P_4]$.

A_2XY-Spinsystem	$[Cp^*Co(CO)P_4]$ **24e**	$[Cp^{3/2}Co(CO)P_4]$ **24a**
P_A	-258.2 (t, 2P, -156)	-255.8 (t, 2P, -155.9)
P_X	-335.9 (q, 1P, -156)	-334.6 (pq, 1P, -168.9)
P_Y	-376.9 (q, 1P, -156)	-372.7 (q, 1P, -152.7)



24

10.3.5 Cothermolyse von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (4a) und weißem Phosphor

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Blasenzähler werden 1.34 g (4 mmol) $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) und 1.24 g (10 mmol) P_4 in 50 ml Xylol (resp. Decalin) gelöst. Unter magnetischem Rühren wird 24 bis 48 h (resp. 3 bis 6 h) unter Rückfluß gekocht.

Während der ersten Stunde (Decalin: 20 min) entweichen sichtbare Mengen Kohlenmonoxid. Die IR-spektroskopische Überwachung des Reaktionsverlaufs zeigt nach rd. 10 h (Decalin: 1 h) das Verschwinden der Eduktbanden an. Es werden keine weiteren Banden detektiert.
Nach der gewünschten Reaktionszeit wird das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 0 - 35 °C abdestilliert. Der Rückstand wird mit wenig CH_2Cl_2 auf 5 g Al_2O_3 aufgezogen und zur Rieselfähigkeit getrocknet (Wenn ein Gemisch aus Edukt **4a** und freiem Ligand $HCp^{3/2}$ eingesetzt wird, hinterbleibt nach Thermolyse in Xylol ein Öl).
Man gibt ihn auf eine chromatographische Säule (2 x 23 cm, Al_2O_3/Petrolether) und eluiert mit reinem Petrolether die graublaue Fraktion von $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**), die zu Beginn noch weißen Phosphor enthält (Entfernung durch Sublimation im Ölpumpenvakuum/50 °C). Ein Lösungsmittelgemisch von 80 Teilen Petrolether zu 1 Teil Ether läßt $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**) in einer braunen Fraktion folgen. Sie überlappt sich am Ende mit einer braungrünen Zone, die den Vierkernkomplex $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**) enthält.
Während der Elution von **22a** steigert man die Polarität über Petrolether/Ether = 40:1 auf 20:1. Anschließend kann man die dünne, schwarzgrüne Fraktion von $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**) abnehmen.

Tabelle 43. Ausbeuten der Cothermolysen von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) und P_4.

Bedingungen	$[\{Cp^{3/2}Co\}_2P_4]$ (**20a**)	$[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**)	$[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**)	$[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**)
Xylol, 24 h	15%	4%	5%	4%
Xylol, 48 h	15%	3%	8%	-
Decalin, 3 h	10%	Spuren	3%	3%
Decalin, 6 h	8%	Spuren	7%	-

$[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**):
$C_{64}H_{108}Co_4P_{10}$ (1423.300 g/mol)

$[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**):
$C_{48}H_{81}Co_3P_{12}$ (1206.975 g/mol)
Elementaranalyse: ber.: 47.77% C 6.76% H
gef.: 47.90% C 6.23% H

10.3.6 Cothermolyse von $[\{Cp^{3/2}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ (**10a**) und weißem Phosphor

In einem 250 ml-Dreihalskolben löst man 0.89 g (1.45 mmol) $[\{Cp^{3/2}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ (**10a**) und 0.9 g (7.3 mmol) P_4 in 125 ml Xylol. Unter magnetischem Rühren erhitzt man die intensiv grüne Lösung 50 Stunden lang am Rückfluß. IR-spektroskopisch ist danach keine Änderung mehr festzustellen, obwohl noch Reste des Eduktes **10a** zu erkennen sind.
Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum bei 0 bis 35 °C abdestilliert. Der verbleibende dunkelgrüne Rückstand wird mit wenig CH_2Cl_2 auf 5 g Al_2O_3 aufgezogen und bis zur Rieselfähigkeit getrocknet.
Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung (Säule: 2 x 23 cm, Al_2O_3/Petrolether) eluiert man mit reinem Petrolether zunächst die graublaue Fraktion des Zweikernkomplexes $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**), der sich unmittelbar – teils überschneidend – eine geringe Menge von $[\{Cp^{3/2}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ (**10a**) in Form einer leuchtgrünen Fraktion anschließt. Dieser

Bereich wird verworfen. Da die Fraktion von $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**) noch geringe Mengen an weißem Phosphor enthält, wird dieser bei 50 °C im Ölpumpenvakuum absublimiert.
Mit einem Gemisch von Petrolether/Ether von 40:1 bis 10:1 eluiert man danach die braune Fraktion von $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**). Es schließt sich ein schwach olivgrüner Bereich an, der geringe Mengen von $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**) enthält und direkt verworfen wird. Nach weiterer Polaritätssteigerung auf 4:1 entnimmt man am Ende eine schwarzgrüne Zone, die in sehr mäßigen, wechselnden Ausbeuten $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**) enthält.

Ausbeuten: 147 mg (218 µmol, 15% d. Th.) $[\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20a**)
158 mg (145 µmol, 8% d. Th.) $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**)
23 mg (19 µmol, 2% d. Th., wechselnd) $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**)

10.3.7 Umsetzung von $[Cp^{3/2}Co(CO)I_2]$ (5a) und Li_3P_7

110 mg (196 µmol) $[Cp^{3/2}Co(CO)I_2]$ (**5a**) und 50 mg (98 µmol) $Li_3P_7 \cdot$ 3 DME werden bei 0 °C in 50 ml Hexan suspendiert. Man rührt magnetisch bei 0 °C. Die violette Lösung verfärbt sich innerhalb einer Stunde nach hellbraun und am Rand der Flüssigkeit ist einer feiner Niederschlag zu beobachten. Das IR-Spektrum zeigt den Verbrauch des Eduktes **5a** an.
Man zieht den Ansatz im Ölpumpenvakuum trocken und extrahiert den braunen Rückstand mit wenig C_6D_6. Die Abbildung zeigt das ^{31}P-NMR-Reaktionsspektrum.

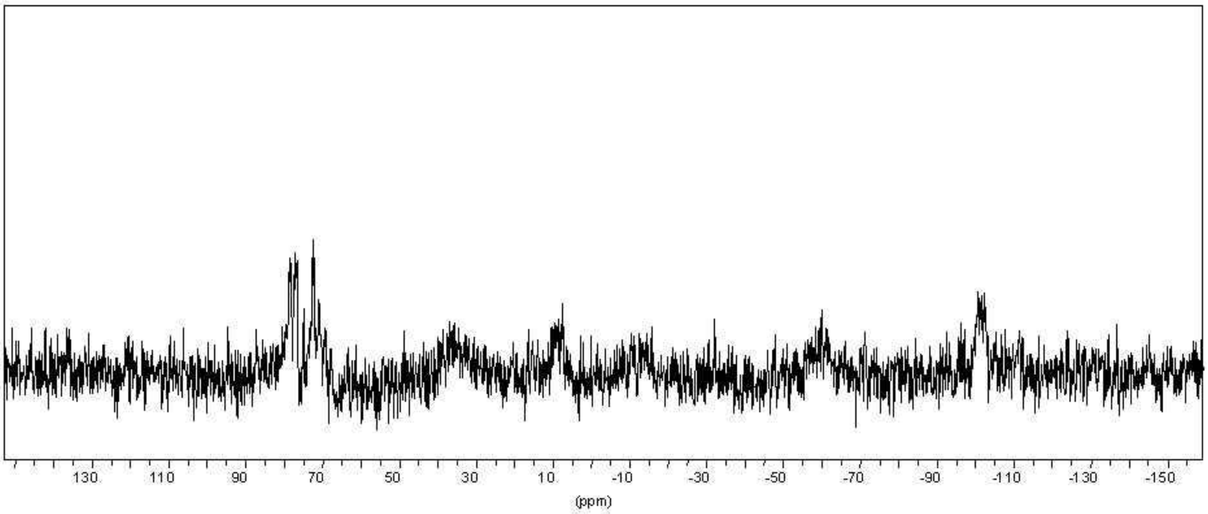


Abbildung 12. Reaktionsspektrum der Umsetzung von Li_3P_7 und $[Cp^{3/2}Co(CO)I_2]$.

10.3.8 Cothermolyse von $[Cp^{Si}Co(CO)_2]$ (4b) und weißem Phosphor

4.65 g (18.6 mmol) $[Cp^{Si}Co(CO)_2]$ (**4b**) und 0.53 g (4.3 mmol) weißer Phosphor werden in 50 ml Xylol gegeben. Man erhitzt 24 h am Rückfluß (IR-Kontrolle), wobei sich die Farbe der dunkelroten Lösung sich schon nach kurzer Zeit zu olivgrün verändert.
Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum bei 0 – 35 °C abdestilliert, der Rückstand mit wenig CH_2Cl_2 auf 5 g Al_2O_3 aufgezogen, zur Rieselfähigkeit getrocknet und auf eine chromatographische Säule (2.5 x 15, Al_2O_3/Petrolether) aufgetragen. Reiner Petrolether eluiert Eduktreste in einer orangebraunen, dünnen Fraktion. Mit Petrolether/Ether-Gemischen von 100:1 bis 20:1 eluiert man zügig $[\{Cp^{Si}Co\}_4P_4]$ (**19b**) in einer olivgrünen Fraktion. Das Produkt fällt nach dem Abziehen des Eluens direkt in verwachsen-kristalliner Form an.

Eine Umkristallisation ist durch Kühlen warm gesättigter CH_2Cl_2- oder Toluollösungen möglich. Kristallisation aus gesättigten *n*-Hexan-Lösungen verschiedener Temperaturen ergaben stets verwachsene Kristalle, die auf dem Röntgendiffraktometer in 2 Raumrichtungen sehr gut streuen, in der dritten Achse jedoch breite Reflexe ergeben.

Ausbeute: 3.17 g (3.5 mmol, 75% d. Th. bzgl. **4b**, 81% d. Th. bzgl. P_4)
[{$Cp^{Si}Co$}$_4P_4$] (**19b**)

Variante: Man setzt 0.9 g (3.6 mmol) [$Cp^{Si}Co(CO)_2$] (**4b**) und 1 g (8.1 mmol) weißen Phosphor 50 Stunden lang in refluxierendem Xylol miteinander um und arbeitet analog obiger Beschreibung auf. Neben 80 mg (89 µmol, 10% d. Th.) [{$Cp^{Si}Co$}$_4P_4$] (**19b**) erhält man 20 mg (179 µmol, 20% d. Th.) [{$Cp^{Si}Co$}$_4P_{10}$] (**22b**).

[{$Cp^{Si}Co$}$_4P_4$] (**19b**):
$C_{32}H_{52}Co_4P_4Si_4$ (908.844 g/mol)
Röntgenstrukturanalyse: s. Kapitel 4.3.1, S. 24
Elementaranalyse: ber.: 42.29% C 5.77% H
gef.: 39.00% C 5.34% H
Massenspektrometrie (EI-Pos, 70 eV, 1 mA, *QT* 220 °C): *m/z* (Fragment):
909 (M^+), 454 (M^{2+}), 360 ($Co_4P_4^+$), 173 ($CpCoP_2^+$), 124 (P_4^+), 73 (Tms^+), 62 (P_2^+)

10.3.9 Cophotolyse von [$Cp^{Si}Co(CO)_2$] (**4b**) und weißem Phosphor

Man gibt 0.65 g (2.58 mmol) [$Cp^{Si}Co(CO)_2$] (**4b**) und 0.33 g (2.66 mmol) weißen Phosphor in 100 ml THF. Diese Mischung wird unter ständiger Einleitung von Argon bei Raumtemperatur bestrahlt (IR-Reaktionskontrolle). Die Lösung verfärbt sich nur unwesentlich nach rotbraun. Nach rd. 10 h ändern sich die Eduktbanden kaum mehr und die Bestrahlung wird abgebrochen.
Das Lösungsmittel wird bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum abdestilliert und der Rückstand mit CH_2Cl_2 auf 5 g Al_2O_3 aufgezogen.
Bei der anschließenden säulenchromatographischen Aufarbeitung (Säule: 2 x 15, Al_2O_3/Petrolether) muß zügig eluiert werden, da alle Cp^{Si}-P_n-Verbindungen mit dem Säulenmaterial reagieren.
Als erstes wird in einer orangebraunen Fraktion mit reinem Petrolether nicht umgesetztes Edukt **4b** im Gemisch mit weißem Phosphor eluiert. Mit Petrolether/Ether = 100:1 wird die violette Fraktion von [{$Cp^{Si}Co$}$_2(\mu,\eta^{2:2}$-$P_2)_2$] (**20b**) entnommen. Bei einer Polarität von 60:1 bis 30:1 wird eine Mischfraktion eluiert, deren rotbrauner Vorderteil [{$Cp^{Si}Co$}$_3P_4(CO)$] (**25b**) enthält. Gegen Ende der Elution färbt sie sich zunehmend braun und enthält [{Cp^{Si}-Co}$_4P_{10}$] (**22b**). Die Fraktion läuft zunehmend langsamer und hinterläßt einen grauen Schleier auf der Säule.

Ausbeuten: 15 mg (26 µmol, 2% d. Th.) [{$Cp^{Si}Co$}$_2(\mu,\eta^{2:2}$-$P_2)_2$] (**20b**)
75 mg (103µmol, 12% d. Th.) [{$Cp^{Si}Co$}$_3P_4(CO)$] (**25b**)
35 mg (32 µmol, 5% d. Th.) [{$Cp^{Si}Co$}$_4P_{10}$] (**22b**)

Variante: Durchführung der gleichen Reaktion mit 0.8 g (6.5 mmol) P_4 und analoge Aufarbeitung.

Ausbeuten: 38 mg (65 µmol, 5% d. Th.) $[\{Cp^{Si}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)_2]$ (**20b**)
62 mg (86µmol, 10% d. Th.) $[\{Cp^{Si}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25b**)
35 mg (32 µmol, 5% d. Th.) $[\{Cp^{Si}Co\}_4P_{10}]$ (**22b**)

$[\{Cp^{Si}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)_2]$ (**20b**):
$C_{16}H_{26}Co_2P_4Si_2$ (516.422 g/mol)

$[\{Cp^{Si}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25b**):
$C_{25}H_{39}Co_3P_4OSi_3$ (740.644 g/mol)
IR (THF, $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}): 1802 (s)

$[\{Cp^{Si}Co\}_4P_{10}]$ (**22b**):
$C_{32}H_{52}Co_4P_{10}Si_4$ (1094.844 g/mol)

10.3.10 Versuch zur Herstellung von $[\{Cp^{Si}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$

1.2 g (4.8 mmol) $[Cp^{Si}Co(CO)_2]$ (**4b**) werden in 250 ml Toluol gelöst und in eine Bestrahlungsapparatur mit Quarzkolben überführt. Man bestrahlt die Mischung unter ständiger Argoneinleitung bei Raumtemperatur. Die Banden des Eduktes nehmen nur zögerlich ab. Bei 1960/1802 cm^{-1} sind neue Signale zu detektieren. Nach einer Stunde Bestrahlungsdauer ändert sich das IR-Spektrum nur noch wenig. Die Lösung hat mittlerweile einen grünbraunen Ton angenommen. Nach drei Stunden wird die Photolyse abgebrochen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 0 bis 30 °C abdestilliert. Man zieht den Reaktionsrückstand mit CH_2Cl_2 auf 5 g Al_2O_3 auf und trocknet bis zur Rieselfähigkeit.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung (Säule: 2 x 20 cm, Al_2O_3/Petrolether) ergibt zunächst eine orangefarbene Fraktion (Elution mit reinem PE), die das Edukt praktisch quantitativ enthält. Es folgt eine smaragdgrüne Fraktion, die jedoch trotz zügiger Steigerung der Eluenspolarität nicht mehr eluiert werden kann und sich auf der Laufstrecke bis zum Säulenvorstoß völlig entfärbt.

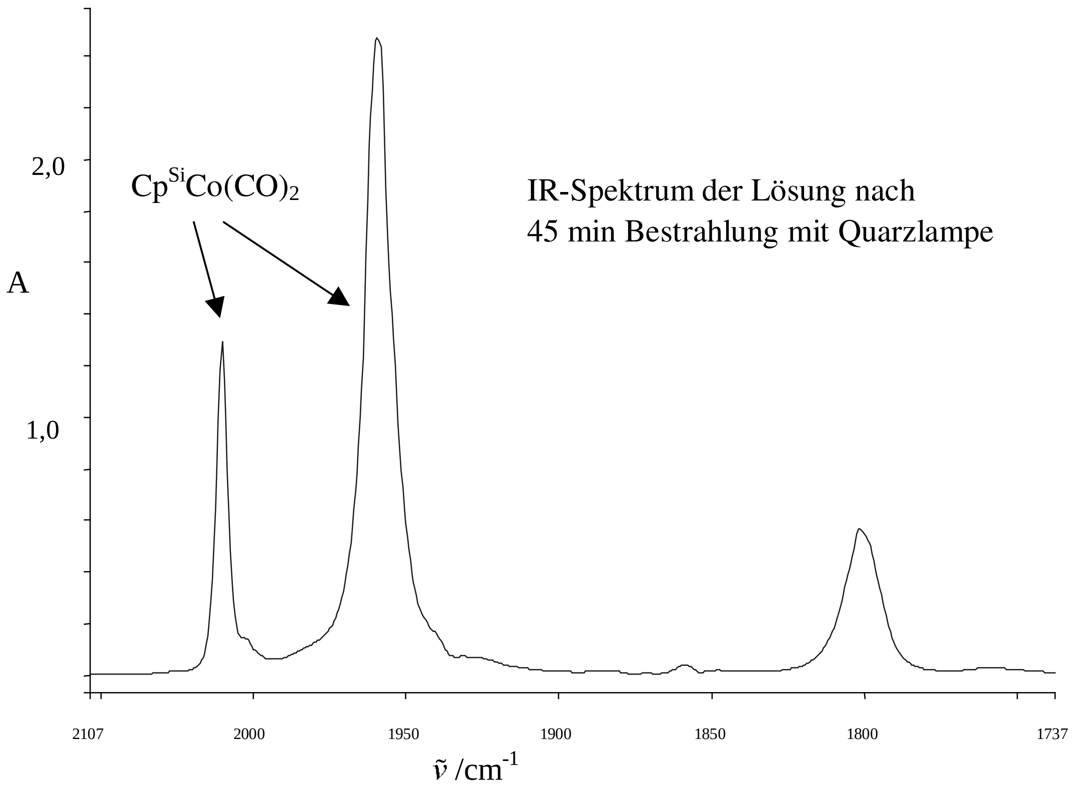


Abbildung 13. IR-Spektrum der Reaktionslösung bei der Photolyse von [$Cp^{Si}Co(CO)_2$] (**4b**).

Ausbeute: zurückerhaltenes Edukt: <1 g (4.0 mmol, 83%) [$Cp^{Si}Co(CO)_2$] (**4b**), enthält noch PE-Spuren.

10.3.11 Herstellung von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (4c)

10 g (29.2 mmol) [$Co_2(CO)_8$] und 12.42 g (14.5 ml, 59.0 mmol) HCp^{Si2} werden mit 2.5 ml 1,3-Cyclohexadien in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und 3 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Die CO-Entwicklung ist schon nach 2 Stunden weitgehend beendet. Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum bei 0 °C abgezogen und der trockene Rückstand in 20 ml Petrolether aufgenommen.
Man gibt die Lösung auf eine chromatographische Säule (2 x 20 cm, Al_2O_3/Petrolether) und eluiert mit reinem PE die orangefarbene Fraktion von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**). Das Lösungsmittel wird bei max. 0 °C im Ölpumpenvakuum abgezogen, um möglichst wenig Carbonyl **4c** in die Kühlfalle zu ziehen.

Ausbeute: 18 g (55.5 mmol, 95% d. Th. bzgl. Co) [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**)

[$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**):
$C_{13}H_{21}CoSi_2O_2$ (324.42 g/mol)
IR (CH_2Cl_2, $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}): 2018 (vs), 1954 (vs)

10.3.12 Cothermolyse von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (4c) und weißem Phosphor

In einen 100 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Blasenzähler gibt man 1.72 g (5.3 mmol) [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) und 1.2 g (9.7 mmol) weißen Phosphor (Co:P = 1:7). Man

erhitzt in 50 ml Xylol 72 h unter Rückfluß, destilliert das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei 0 – 35 °C ab und zieht den Rückstand mit wenig CH_2Cl_2 auf 5 g Al_2O_3 auf.
Die Aufarbeitung an einer chromatographischen Säule (2 x 15, Al_2O_3/Petrolether) ergibt in einer einzigen, olivgrünen Fraktion Verbindung $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**), die man mit Petrolether/Ether = 40:1 eluiert.

Ausbeute: 1.7 g (1.16 mmol, 87% d. Th. bzgl. Co, 32% d. Th. bzgl. P) $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**)

Variante: Führt man den gleichen Versuch mit einem Co:P-Verhältnis von 1:9 (1.36 g, 4.3 mmol $[Cp^{Si2}Co(CO)_2]$ (**4c**)) bei einer Thermolysedauer von 6 h (IR-Kontrolle, Verschwinden der Eduktbanden) durch, so erhält man zusätzlich den Zweikernkomplex $[\{Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20c**) in einer violetten Fraktion. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung folgt dieser direkt nach schwachen Eduktspuren (orange bis braun) und läßt sich mit reinem Petrolether vor der Fraktion von **22c** abnehmen.

Ausbeute: 0.29 g (439 µmol, 21% d. Th.) $[\{Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20c**).
0.31 g (209 µmol, 20% d. Th.) $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**).

$[\{Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20c**):
$C_{22}H_{42}Co_2P_4Si_4$ (660.788 g/mol)
Röntgenstrukturanalyse: s. Kapitel 8.2.1, S. 41
Elementaranalyse: ber.: 39.99% C 6.41% H
gef.: 27.19% C 5.87% H (unvollständige Verbrennung)

$[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**):
$C_{50}H_{98}Co_4P_{10}Si_8$ (1469.754 g/mol)
Röntgenstrukturanalyse: s. Kapitel 8.5.1, S. 66
Elementaranalyse: ber.: 40.86% C 6.72% H
gef.: 40.34% C 6.77% H

10.3.13 Cophotolyse von $[Cp^{Si2}Co(CO)_2]$ (4c) und weißem Phosphor

1.03 g (3.2 mmol) $[Cp^{Si2}Co(CO)_2]$ (**4c**) und 0.62 g (5 mmol) weißer Phosphor werden in 100 ml THF gegeben und bei Raumtemperatur bestrahlt. Entstehendes Kohlenmonoxid wird durch einen schwachen, kontinuierlichen Argonstrom ausgetrieben. Nach rd. 8 h Photolyse detektiert man IR-spektroskopisch keine weitere Abnahme der Eduktbanden mehr.
Der Ansatz wird nun völlig analog der oben beschriebenen Thermolyse aufgearbeitet. Man erhält nur die Fraktionen von **20c** und **22c**.

Ausbeuten: 157 mg (238 µmol, 15% d. Th.) **20c**
175 mg (119 µmol, 15% d. Th.) **22c**

Variante: 1.13 g (3.5 mmol) $[Cp^{Si2}Co(CO)_2]$ (**4c**) und 0.19 g (1.5 mmol) weißer Phosphor werden in 100 ml THF 14 h bestrahlt. Danach ist die IR-Bande des Eduktes verschwunden und eine intensive neue Bande bei 1802 cm^{-1} entstanden. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung beobachtet man nun eine zusätzliche, rotbraune Fraktion, die nach der violetten Fraktion von $[\{Cp^{Si}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20b**) läuft. Spuren des olivgrünen Vierkernkomplexes $[\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}]$ (**22c**) laufen in das Ende der rotbraunen Fraktion $[\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)]$ (**25c**) hinein.

Ausbeute: 0.33 g (348 µmol, 30% d. Th.) [{$Cp^{Si2}Co$}$_3P_4$(CO)] (**25c**)

[{$Cp^{Si2}Co$}$_3P_4$(CO)] (**25c**):
$C_{34}H_{63}Co_3OP_4Si_6$ (957.193 g/mol)
Röntgenstrukturanalyse: s. Kapitel 8.3.1, S. 50
Elementaranalyse: ber.: 42.66% C 6.63% H
gef.: 40.05% C 6.65% H

10.3.14 Herstellung von [$Cp^{Si3}Co(CO)_2$] (4d)

a) Octacarbonyldicobalt-Methode: 10 g (29.2 mmol) [$Co_2(CO)_8$] werden mit 2.5 ml 1,3-Cyclohexadien und 8.3 g (29.3 mmol) HCp^{Si3} in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst und am Rückfluß gekocht. Im Blasenzähler beobachtet man eine stetige Gasentwicklung, die nach 5 h fast beendet ist. Das IR-Spektrum der Lösung zeigt die neu entstandenen Banden von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) bei 2016 (s) und 1954 (s) cm^{-1}. Man gibt weitere 8.3 g (29.3 mmol) HCp^{Si3} zu, und refluxiert 23 h bei nur noch schwachem Anwachsen der Produktbanden. Der Ansatz wird im Ölpumpenvakuum bis auf ein dunkles Öl eingeengt und mit 15 ml Petrolether verdünnt.
Man gibt diese Lösung auf eine abgedunkelte, chromatographische Säule (2 x 23 cm, Al_2O_3/Petrolether) und eluiert mit Petrolether das Produkt [$Cp^{Si3}Co(CO)_2$] (**4d**) in einer orangefarbenen, lichtempfindlichen Fraktion.
Nach dem Abziehen des Lösungsmittel erhält man ein dunkelrotes Öl, das sich als ein Gemisch von rd. 50 Massen% von **4d** und dem freien Liganden HCp^{Si3} herausstellt.

Ausbeute: 19.5 g **4d**/HCp^{Si3} (rd. 50 Massen% **4d**, s. folgender Versuch)

[$Cp^{Si3}Co(CO)_2$] (**4d**):
$C_{16}H_{29}CoO_2Si_3$ (396.599 g/mol)
IR (CH_2Cl_2, $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}): 2016 (vs), 1954 (vs)

b) gravimetrische Bestimmung von [$Cp^{Si3}Co(CO)_2$]: Zur Bestimmung des Gehaltes an **4d** in diesem Öl werden davon 1.21 g eingewogen. Dieses Öl wird in wenigen Millilitern Ether vorgelegt. Man tropft bei RT bis zu 0.76 g (3 mmol) I_2 in 20 ml Ether zu. Nach etwa der Hälfte der maximalen Zugabemenge verlangsamt sich die Gasentwicklung und ein IR-Spektrum der Reaktionslösung bestätigt den quantitativen Verbrauch des Carbonyls **4d**.
Der Reaktionsansatz kann zur direkten Kristallisation über Nacht auf –28 °C gesetzt werden. Man isoliert durch Abdekantieren und Trocknen am Ölpumpenvakuum [$Cp^{Si3}Co(CO)I_2$] **5d** in Form violetter Nadelsterne.
Es werden 0.91 g (1.46 mmol) [$Cp^{Si3}Co(CO)I_2$] (**5d**) erhalten. Setzt man die Ausbeute beim Oxidationsschritt zu 95% d. Th. an (Höhe der Ausbeute bei der analogen Cp*-Reaktion[109]), so ergibt sich der Gehalt an [$Cp^{Si3}Co(CO)_2$] (**4d**) im Eduktgemisch zu 48 Massen%.

[$Cp^{Si3}Co(CO)I_2$] (**5d**):
$C_{15}H_{29}CoI_2OSi_3$ (622.396 g/mol)
IR (Ether, $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}): 2060 (vs)
Elementaranalyse: ber.: 28.95% C 4.70% H
gef.: 26.72% C 4.05% H

c) Salzmethode

Man suspendiert 0.62 g (15.9 mmol) $NaNH_2$ in 100 ml THF und gibt 2 g (7.1 mmol) HCp^{Si3} zu. Man refluxiert unter schwacher Ammoniakentwicklung über Nacht. Nach dem Abzentrifugieren des restlichen Natriumamids wird die Lösung stark eingeengt und *n*-Hexan zugegeben. Die Mutterlauge wird vom ausfallenden beigefarbenen Niederschlag des $NaCp^{Si3}$ dekantiert. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum erhält man 2.04 g (6.7 mmol, 95% d. Th.) Natriumtris(trimethylsilyl)cyclopentadienid **6d**.

Setzt man dieses Natriumsalz **6d** gemäß der Vorschrift aus Kap. 10.3.1.2, S. 93 ohne Isolierung der Zwischenstufe mit 1.47 (6.7 mmol) wasserfreiem $CoBr_2$ und Kohlenmonoxid um, so erhält man nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung 1.06 g (2.7 mmol, 80 % d. Th.) $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**). Solchermaßen hergestelltes $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**) ist ein nadeliger Feststoff.

$[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**):
$C_{16}H_{29}CoO_2Si_3$ (396.599 g/mol)
IR (CH_2Cl_2, $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}): 2016 (vs), 1954 (vs)

10.3.15 Cothermolyse von $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (4d) und weißem Phosphor

In einen 250 ml-Dreihalskolben gibt man 1.98 g (5 mmol) $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**) und 1.55 g (12.5 mmol) weißem Phosphor in 125 ml Xylol. Man refluxiert rd. 12 h, bis das IR-Spektrum der Reaktionslösung keine Spuren von **4d** mehr aufweist.

Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum bei 0 – 35 °C abdestilliert. Der schwach ölige Rückstand wird mit wenig CH_2Cl_2 aufgelöst und auf 5 g Al_2O_3 aufgezogen. Danach läßt er sich zu einem Feststoff trockenziehen.

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung (Säule: 2 x 23, Al_2O_3/Petrolether) eluiert man mit Petrolether die violette Fraktion des $[\{Cp^{Si3}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20d**). Dicht folgt die dünne, braune Fraktion von $[\{Cp^{Si3}Co\}_3P_8]$ (**21d**), die sich am Ende mit der olivgrünen Fraktion von $[\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}]$ (**22d**) überlappt. **22d** wird mit einem Lösungsmittelgemisch von Petrolether/Ether = 40:1 eluiert. Es folgt ohne Absatz die schwarzgrüne Fraktion von $[\{Cp^{Si3}Co\}_3P_{12}]$ (**23d**). Diese ist stets stark mit **22d** verunreinigt.

Ausbeute: 0.50 g (625 µmol, 25% d. Th.) $[\{Cp^{Si3}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20d**)
<0.10 g (<79 µmol, <5% d. Th.) $[\{Cp^{Si3}Co\}_3P_8]$ (**21d**)
0.42 g (251 µmol, 20% d. Th.) $[\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}]$ (**22d**)

$[\{Cp^{Si3}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2]$ (**20d**):
$C_{28}H_{58}Co_2P_4Si_6$ (805.154 g/mol)
Röntgenstrukturanalyse: s. Kapitel 8.2.1, S. 41

$[\{Cp^{Si3}Co\}_3P_8]$ (**21d**):
$C_{42}H_{87}Co_3P_8Si_9$ (1269.731 g/mol)

$[\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}]$ (**22d**):
$C_{56}H_{116}Co_4P_{10}Si_{12}$ (1672.308 g/mol)

10.3.16 Cothermolyse von [Cp*Co(CO)$_2$] (**4e**) und weißem Phosphor

In einem 100 ml-Dreihalskolben werden 1.29 g (5.2 mmol) [Cp*Co(CO)$_2$] (**4e**) und 1.62 g (13.1 mmol) weißer Phosphor in 50 ml Xylol gegeben. Man erhitzt die Mischung, die sich alsbald violett färbt, zwei Tage am Rückfluß. IR-spektroskopisch ist nach 4 h kein Edukt **4e** mehr detektierbar.
Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum bei 0 – 35 °C abdestilliert und der Rückstand mit wenig CH_2Cl_2 auf 5 g Aluminiumoxid aufgezogen.
Bei der nachfolgenden säulenchromatographischen Aufarbeitung (Säule: 2 x 20, Petrolether/Al_2O_3) eluiert man mit reinem Petrolether das Hauptprodukt [{Cp*Co}$_2$(μ,η$^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20e**) in einer violetten Fraktion. Es folgt unmittelbar ein schmaler honigfarbener Bereich, der sich zu rd. 20 mg eines braunen Pulvers trockenziehen läßt. Die Polarität des Eluens kann nun zügig gesteigert werden. Mit einem Gemisch von Petrolether/Ether von 10:1 bis 2:1 eluiert man abschließend den Dreikernkomplex [{Cp*Co}$_3$$P_{12}$] (**23e**) in einer dunkelgrünen Fraktion.

Ausbeuten: 250 mg (488 μmol, 19% d. Th.) [{Cp*Co}$_2$(μ,η$^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20e**)
20 mg braunes Pulver
90 mg (94 μmol, 5% d. Th.) [{Cp*Co}$_3$$P_{12}$] (**23e**)

[{Cp*Co}$_2$(μ,η$^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20e**):
bereits in Lit. 51 charakterisiert

braunes Pulver:
^{31}P-NMR: Signal bei δ = 84.9 (s), ^{1}H-NMR: δ = 1.77 (s)

[{Cp*Co}$_3$$P_{12}$] (**23e**):
$C_{30}H_{45}Co_3P_{12}$ (954.489 g/mol)
Elementaranalyse: ber.: 37.57% C 4.75% H
gef.: 36.85% C 5.20% H
Massenspektrometrie (EI, 70 eV, 1 mA, *QT* 220 °C): *m/z* (Fragment):
954 (M^+), 478 (M^{2+})

10.3.17 Cothermolyse von [{Cp*Co(μ-CO)}$_2$] (**10e**) und weißem Phosphor

Analog obiger Beschreibung setzt man 0.73 g (1.6 mmol) [{Cp*Co(μ-CO)}$_2$] (**10e**) und 0.83 g (6.7 mmol) weißen Phosphor innerhalb 26 h Refluxdauer in 50 ml Xylol miteinander um. Nach analoger Aufarbeitung erhält man 40 mg (78 μmol, 5%) [{Cp*Co}$_2$(μ,η$^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20e**), Spuren von [{Cp*Co}$_2$$P_4$(CO)][23] und 30 mg (31 μmol, 3%) [{Cp*Co}$_3$$P_{12}$] (**23e**).

10.3.18 Cophotolyse von [Cp*Co(CO)$_2$] (**4e**) und weißem Phosphor

Man gibt 0.13 g (1 mmol) weißen Phosphor und 0.3 g (1.2 mmol) [Cp*Co(CO)$_2$] (**4e**) in eine Bestrahlungsapparatur und füllt mit 40 ml Xylol auf. Unter ständiger Einleitung eines schwachen Argonstroms wird bei Raumtemperatur bestrahlt. Die IR-Reaktionskontrolle zeigt neben der langsamer werdenden Abnahme der Eduktbanden eine neue Bande bei 1776 cm^{-1} (m). Nach rd. 11 h Bestrahlung ist der Lampenkörper soweit von einem rotbraunen Niederschlag belegt, daß man die Reaktion mangels weiteren Fortschritts abbrechen kann.
Das Lösungsmittel wird bei 0 – 25 °C im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Der Reaktionsrückstand läßt sich mit wenig CH_2Cl_2 auf Aluminiumoxid aufziehen.

Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung an Aluminiumoxid (1 x 20, Petrolether/Al_2O_3) erhält man zunächst mit reinem Petrolether eine rotbraune Mischfraktion aus nicht verbrauchtem Edukt **4e** und P_4-Resten, die nicht weiter aufgearbeitet wird. Es folgt eine violette Zone mit [{Cp*Co}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20e**), welche mit Petrolether/Ether = 80:1 entnommen wird. Nach Erhöhung der Polarität auf 40:1 eluiert man eine braune Fraktion, die [{Cp*Co}$_3P_8$] (**21e**) enthält. Dabei steigert man die Polarität weiter und kann im Anschluß mit einem Gemisch von Petrolether/Ether = 2:1 die rotbraune Zone von [{Cp*Co}$_3P_4$(CO)] (**25e**) eluieren.

Ausbeuten: 30 mg (59 µmol, 10% d. Th.) [{Cp*Co}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20e**)
30 mg (36 µmol, 9% d. Th.) [{Cp*Co}$_3P_8$] (**21e**)
50 mg (68 µmol, 17% d. Th.) [{Cp*Co}$_3P_4$(CO)] (**25e**)

[{Cp*Co}$_3P_8$] (**21e**):
$C_{30}H_{45}Co_3P_8$ (830.489 g/mol)
Elementaranalyse: ber.: 43.39% C 5.46% H
gef.: 37.77% C 5.45% H
Massenspektrometrie (EI, 70 eV, 1 mA, *QT* 220 °C): *m/z* (Fragment):
415 (M^{2+}), 256 ($Cp^*CoP_2^+$), 135 (Cp^{*+}), 124 (P_4^+)

[{Cp*Co}$_3P_4$(CO)] (**25e**):
$C_{31}H_{45}Co_3OP_4$ (734.500 g/mol)
IR (CH_2Cl_2, $\tilde{\nu}$ /cm^{-1}): 1770 (s)

10.3.19 Cothermolyse von [{Cp*Co}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20e**) und weißem Phosphor

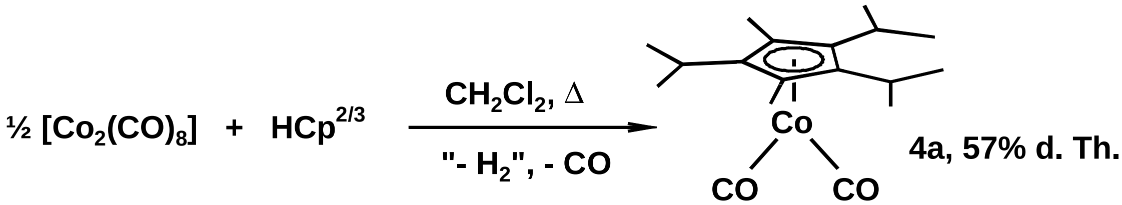
0.8 g (1.56 mmol) [{Cp$^{3/2}$Co}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20a**) und 1.1 g (8.9 mmol) weißer Phosphor werden in 50 ml Xylol gegeben und 50 h lang am Rückfluß erhitzt. Die violette Lösung verfärbt sich dabei nach dunkelbraun.
Das Lösungsmittel wird im Ölpumpenvakuum bei 0 bis 35 °C abdestilliert und der dunkle Rückstand mit CH_2Cl_2 auf 5 g Al_2O_3 aufgezogen. Man sublimiert bei 50 °C Reste von P_4 im Ölpumpenvakuum ab.
Die säulenchromatographische Aufarbeitung (Säule: 2 x 12, Al_2O_3/Petrolether) ergibt mit einem Lösungsmittelgemisch von Petrolether/Ether = 60:1 Reste des Eduktes **20e** in einer schwachen, violetten Fraktion. Mit Petrolether/Ether = 5:1 eluiert man anschließend die dunkelgrüne Fraktion des [{Cp*Co}$_3P_{12}$] (**23e**).

Ausbeute: 40 mg (78 µmol, 5% d. Th.) [{Cp*Co}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20e**)
30 mg (31 µmol, 3% d. Th.) [{Cp*Co}$_3P_{12}$] (**23e**)

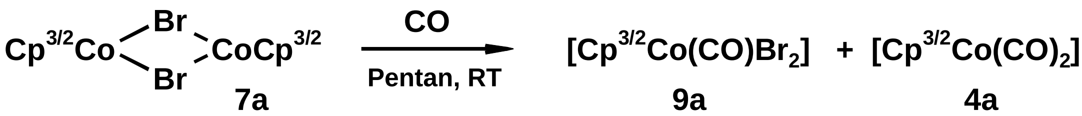
11 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Cophoto- und Cothermolysen einer Serie von alkylierten und silylierten Cyclopentadienylcobaltcarbonylen mit weißem Phosphor untersucht. Zu diesem Zweck wurden vier neue Carbonylkomplexe synthetisiert und charakterisiert.

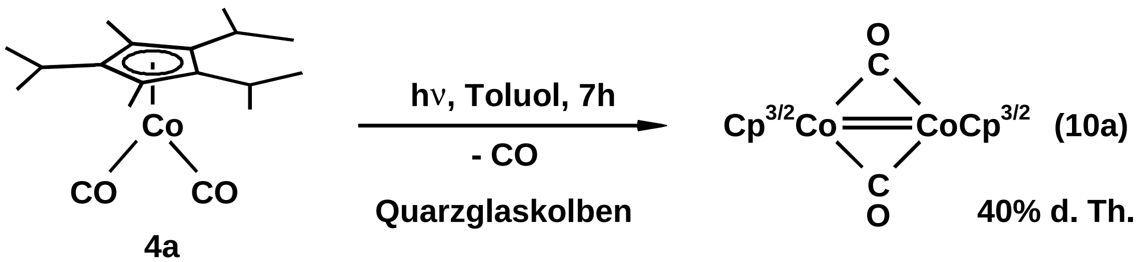
Der neuartige $Cp^{3/2}$-Ligand (= 1,2,4-Triisopropyl-3,5-dimethylcyclopentadien), der erstmalig im Arbeitskreis von *H. Sitzmann* hergestellt wurde, kann mit Octacarbonyldicobalt in refluxierendem Methylenchlorid zu $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ umgesetzt werden.



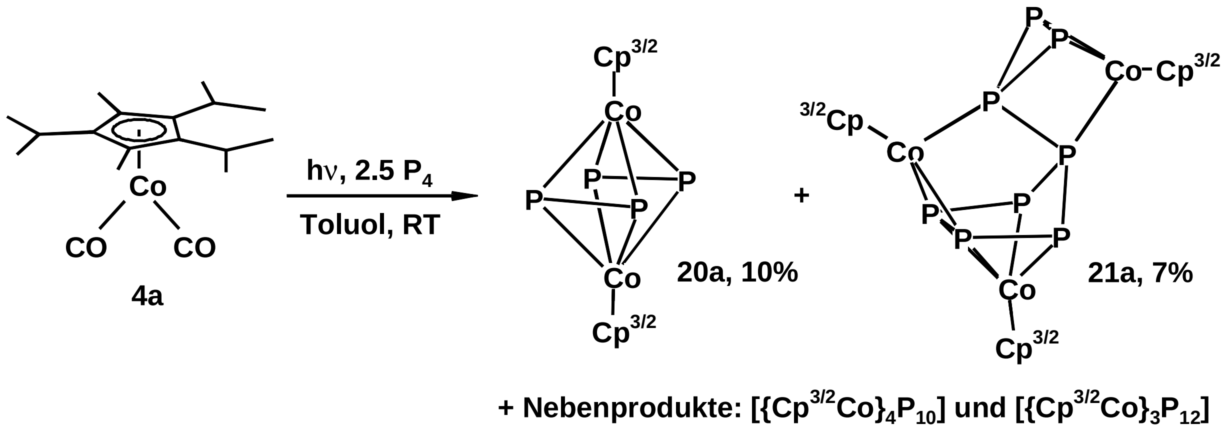
Die Reaktion verläuft nicht quantitativ. Das so erhaltene Carbonyl **4a** ist zu einem Drittel mit freiem Liganden $HCp^{3/2}$ verunreinigt, der sich kaum abtrennen läßt. Einen besseren Zugang zu $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) stellt die Disproportionierung von Cyclopentadienylhalogeniden des Cobalts dar.



$[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) fällt dabei in 80%iger Ausbeute an und ist nur geringfügig mit freiem Liganden verunreinigt. Die Zwischenstufe $[\{Cp^{3/2}Co(\mu\text{-}Br)\}_2]$ (**7a**) ist sehr empfindlich und wird *in situ* bereitet.
Die Oxidation von **4a** zum Iodid $[Cp^{3/2}Co(CO)I_2]$ (**5a**) und die Synthese des Dimeren $[\{Cp^{3/2}Co(\mu\text{-}CO)\}_2]$ (**10a**) verlaufen problemlos. Der smaragdgrüne, kurzzeitig luftstabile Zweikernkomplex **10a** entsteht in 40%iger Ausbeute durch Photolyse einer toluolischen Lösung von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) in einer Quarzapparatur.

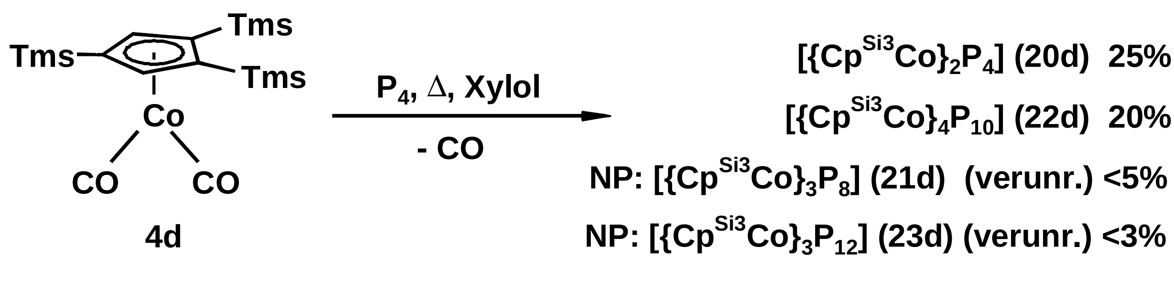


Bei den Umsetzungen von $[Cp^{3/2}Co(CO)_2]$ (**4a**) mit weißem Phosphor oberhalb von 140 °C wird ein breites Produktspektrum gefunden. Es bilden sich zwei- bis vierkernige Verbindungen in mäßigen Ausbeuten. Der P_{12}-Komplex $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_{12}]$ (**23a**) ist auf Grund seiner spektroskopischen Daten zweifelsfrei als isostrukturell zu $[\{Cp'''Co\}_3P_{12}]$ zu bezeichnen.
Eine Übertragung der recht selektiven photolytischen Synthese von $[\{Cp'''Co\}_3P_{12}]$ auf den $Cp^{3/2}$-Fall ist nicht möglich. Man erhält **23a** durch Cophotolyse von **4a** und P_4 stets in kleinen Ausbeuten und im Gemisch mit schwer abtrennbarem $[\{Cp^{3/2}Co\}_4P_{10}]$ (**22a**). Diese Photolyse ist trotz geringer Umsätze der beste Zugang zum Dreikernkomplex $[\{Cp^{3/2}Co\}_3P_8]$ (**21a**).



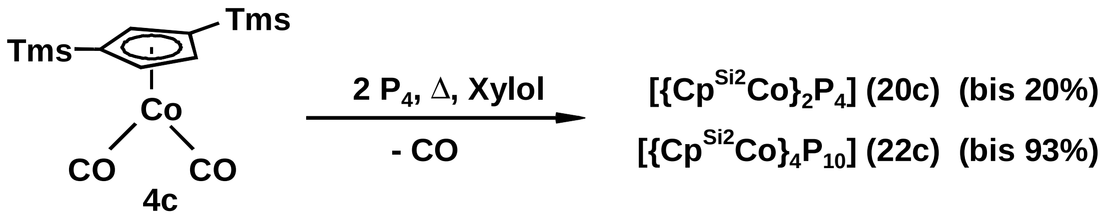
Der Komplex $[\{Cp^{3/2}Co\}_2P_4]$ (**20a**) konnte mittels einer Röntgenstrukturanalyse charaktrisiert werden. Sein Schweratomgerüst besteht aus einem deutlich rechteckig verzerrten Co_2P_4-Oktaeder mit zwei diskreten P_2-Einheiten. Deren Abstände betragen *d*(P-P) = 2.06 Å und *d*(P···P) = 2.68 Å).

Tauscht man im Cp'''-Liganden die *t*-Butyl-Ringsubstitution gedanklich gegen Tms-Gruppen aus, so gelangt man zum Cp^{Si3}-Liganden (1,2,4-Tristrimethylsilylcyclopentadien).
Das bisher unbekannte Cp^{Si3}-Carbonyl $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**) wurde hergestellt und charakterisiert. Analog der Situation beim $Cp^{3/2}$- oder Cp^4-Liganden reagiert auch dieses sterisch aufwendige Cyclopentadienderivat HCp^{Si3} nicht quantitativ mit Octacarbonyldicobalt zu $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**). Die Disproportionierung des *in-situ* hergestellten $[\{Cp^{Si3}Co(\mu\text{-}Br)\}_2]$ (**7d**) durch Kohlenmonoxid-Einleitung ergibt in 80%iger Ausbeute $[Cp^{Si3}Co(CO)_2]$ (**4d**). Der Komplex **4d** ist im Gegensatz zu den Cp^{Si}- und Cp^{Si2}-Carbonylen ein Feststoff.
Umsetzungen dieses neuen Carbonyls **4d** mit weißem Phosphor geben ein weites Produktspektrum. Die P_4-, P_8-, P_{10}- und P_{12}-Komplexe entstehen thermisch wie photochemisch. Die säulenchromatographische Trennung der Drei- und Vierkernkomplexe ist kaum möglich. Das Phosphorgerüst von $[\{Cp^{Si3}Co\}_4P_{10}]$ (**22d**) unterliegt bei Raumtemperatur einer Dynamik, bei der sich vermutlich um die Verdrillung der η^4-Koordinationsfläche handelt.

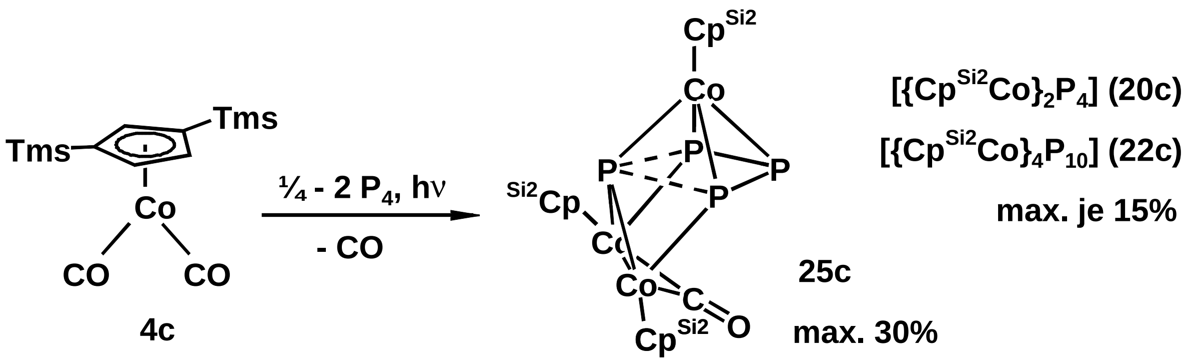


Die Synthese eines Clusters vom Typus „$[\{Cp^RCo\}_4P_4]$“ durch stöchiometrischen P_4-Unterschuß ist nicht möglich. Statt dessen erhält man selektiv $[\{Cp^{Si3}Co\}_2P_4]$ (**20d**). Von Komplex $[\{Cp^{Si3}Co\}_2P_4]$ (**20d**) wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Die vermutete $(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2$-Koordinationsart wird auch dort mit Abständen von *d*(P-P) = 2.06 Å und *d*(P···P) = 2.68 Å bestätigt.
Die ungünstigen Laufeigenschaften der Cp^{Si3}-Komplexe bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung stellen einen gravierenden Nachteil dieses Liganden dar.

Um den Einfluß einer sukzessiven (Me_3Si)-Substitution im Vergleich zu alkylierten Cyclopentadienylliganden zu untersuchen, wurde die Cp^R-Serie mit dem 1,3-Bis(trimethylsilyl)-cyclopentadien Cp^{Si2} fortgesetzt. Das entsprechende Cobaltcarbonyl [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) ist entgegen einem Literaturzitat[112] bis dato nicht bekannt geworden. Die Synthese verläuft durch Reaktion von HCp^{Si2} mit Octacarbonyldicobalt in sehr guter Ausbeute. Diese Analogie zu Cp'' setzt sich in den Reaktionen mit weißem Phosphor fort. Die Herstellung des Vierkernkomplexes [$\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}$] (**22c**) durch Cothermolyse von P_4 und **4c** verläuft annähernd quantitativ. Der Zweikernkomplex [$\{Cp^{Si2}Co)_2P_4$] (**20c**) läßt sich thermisch zu **22c** konvertieren. Von **20c** wurde eine Kristallstrukturanalyse angefertigt, welche das Vorliegen von ($\mu,\eta^{2:2}$-$P_2)_2$-Liganden ergab (d(P-P) = 2.05 Å und d(P···P) = 2.71 Å).



Mit **22c** konnte erstmals ein [$\{Cp^RCo\}_4P_{10}$]-Komplex röntgenographisch charakterisiert werden. [$\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}$] (**22c**) ist isostrukturell zum Rhodiumkomplex [$\{Cp''Rh\}_4P_{10}$]. Sein Schweratomkäfig läßt sich von der Nortricyclanstruktur ableiten. Interessantes Merkmal von **22c** ist die Koordination eines Cobaltfragmentes an eine P-P-Kante in einer Weise, die einen Zustand zwischen der *side-on*-Koordination an diese σ-Bindung und der Insertion in diese Kante darstellt (d(P-P) = 2.47 Å).

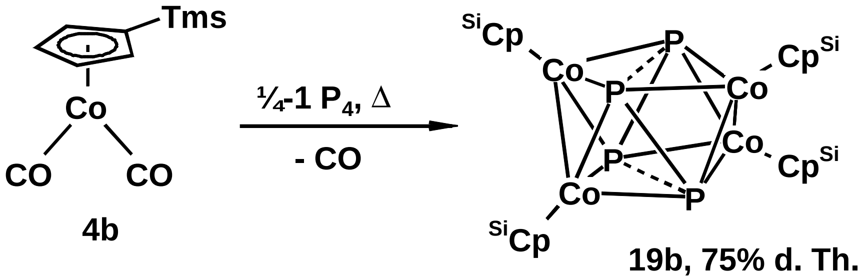


Bei der Cophotolyse von [$Cp^{Si2}Co(CO)_2$] (**4c**) mit hohem Phosphorüberschuß entstehen ebenso die Komplexe **20c** und **22c**. Beim Einsatz geringerer Mengen an P_4 läßt sich fast selektiv der carbonylhaltige Cluster [$\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)$] (**25c**) herstellen, dessen ^{31}P-NMR-spektroskopische und IR-Daten dem literaturbekannten [$\{Cp''Co\}_3P_4(CO)$] scheinbar widersprechen. Einige Daten dieses Komplexes [$\{Cp''Co\}_3P_4(CO)$] erwiesen sich als fehlerhaft. Die Röntgenstrukturanalyse von [$\{Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)$] (**25c**) zeigt, daß Komplex **25c** ein *arachno*-Cluster mit 10 GEP ist, der formal von einem zweifach überkappten trigonalen Prisma ableitet werden kann. Die längsten P-P-Abstände in **25c** liegen mit d(P-P, Mw.) = 2.51 Å an der Obergrenze bekannter bindender P-P-Wechselwirkungen.

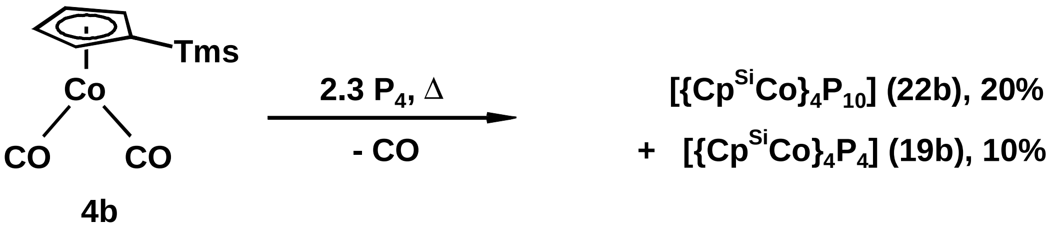
Die sehr guten Kristallisationseigenschaften der bislang untersuchten Verbindungen mit Cp^{Si2}-Liganden verdienen hervorgehoben zu werden.

Die Stammverbindung in der Reihe der silylierten Cyclopentadiene ist das Trimethylsilylcyclopentadien Cp^{Si}. Das korrespondierende Carbonyl [$Cp^{Si}Co(CO)_2$] (**4b**) war bereits literaturbekannt. Versuche zur photochemischen Herstellung des Dimeren „[$\{Cp^{Si}Co(\mu\text{-}CO)\}_2$]“

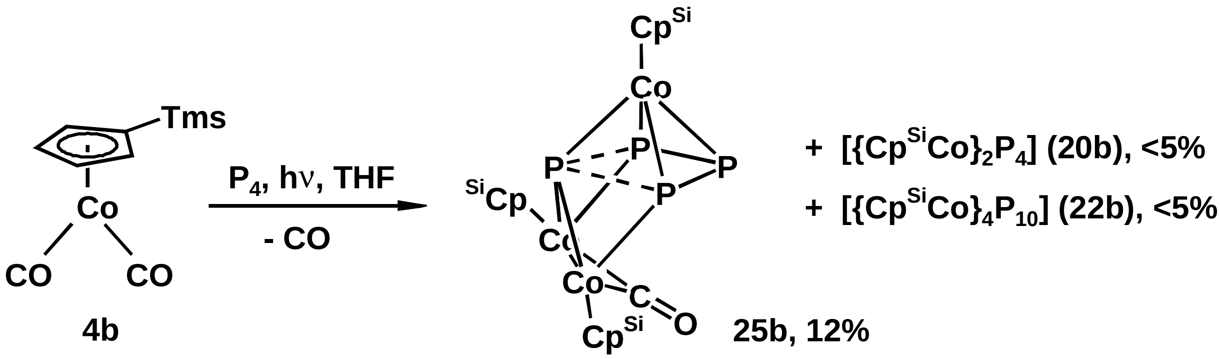
scheiterten. Die Photolyse in einer Quarzapparatur ergab IR-spektroskopische Hinweise auf eine Verbindung des Typs [{Cp^{Si}Co(CO)}$_2$(µ-CO)].
Das chemische Verhalten von [Cp^{Si}Co(CO)$_2$] (**4b**) gegenüber weißem Phosphor zeigt je nach Reaktionsbedingungen annähernd komplementäre Bilder. Damit unterscheidet sich **4b** deutlich von allen anderen Edukten **4a,c,d,e**.



Die Umsetzung mit einem Äquivalent weißem Phosphor (Co:P > 1:4) ergibt in sehr guter Ausbeute den Vierkernkomplex [{Cp^{Si}Co}$_4$$P_4$] (**19b**). Kristalle von **19b** neigen außerordentlich zur Verzwilligung. Daher konnte die Röntgenstrukturanalyse von **19b** nicht verfeinert werden. Bei höherem Phosphoranteil (Co:P < 1:9) wird dagegen die Bildung von [{Cp^{Si}Co}$_4$$P_{10}$] (**22b**) begünstigt. Die mäßigen Ausbeuten an **22b** sind auf Probleme bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung zurückzuführen.



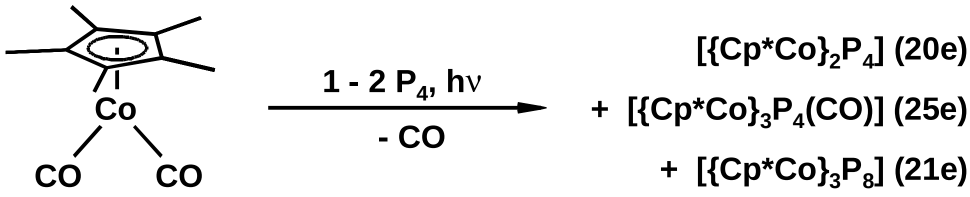
Auch photolytische Umsetzungen des Halbsandwichkomplexes **4b** mit P_4 lassen sich durch die Stöchiometrie gut beeinflussen. Ein hoher Phosphorüberschuß begünstigt die Entstehung von [{Cp^{Si}Co}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20b**) und [{Cp^{Si}Co}$_4$$P_{10}$] (**22b**). Kleinere Mengen an Phosphor machen den Dreikernkomplex [{Cp^{Si}Co}$_3$$P_4$(CO)] (**25b**) zum Hauptprodukt.



Weil in der bisherigen Literatur allenfalls über Spuren größerer P_n-Komplexe mit dem Cp*-Liganden berichtet wird, wurden gezielt einzelne Reaktionen von [Cp*Co(CO)$_2$] (**4e**) mit weißem Phosphor untersucht. Dabei konnten Hinweise auf ein „[{Cp*Co}$_4$$P_{10}$]" nicht bestätigt werden. Langzeitthermolysen der Edukte in Xylol ergeben den dreikernigen Komplex [{Cp*Co}$_3$$P_{12}$] (**23e**) in mäßiger Ausbeute. [{Cp*Co}$_2$(µ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20e**) läßt sich thermisch in geringen Mengen zu **23e** konvertieren. Der Mechanismus dieses Schrittes ist unbekannt.

$$[\{Cp^*Co\}_2P_4]\ (\mathbf{20e}) \xrightarrow[\text{Xylol}]{3\ P_4,\ \Delta} [\{Cp^*Co\}_3P_{12}]\ (\mathbf{23e}),\ \text{max. } 3\%$$

Die photochemische Reaktion von **4e** mit weißem Phosphor ergänzt die Produktpalette um zwei weitere, bisher unbekannte Cp*-P_n-Komplexe. Je nach Stöchiometrie bilden sich der P_8-Komplex [{Cp*Co}$_3$P$_8$] (**21e**, 9%) oder der carbonylhaltige Cluster [{Cp*Co}$_3$P$_4$(CO)] (**25e**, 17%). Zudem erhält man jeweils das schon bekannte [{Cp*Co}$_2$P$_4$] (**20e**).



4e

Als Fazit der vergleichenden Untersuchungen mit diversen Cp^R-Liganden ergibt sich:

- Die Cp*- und Cp^{Si}-Edukte weisen je nach Bedingungen annähernd komplementäre Produktbilder auf. Mit zunehmendem sterischen Aufwand der Ringsubstitution geht diese Eigenschaft verloren. Die Phosphorstöchiometrie hat dann wenig Einfluß.
- Einfache Tendenzen, die sich durch sukzessive Einführung oder Modifikation der Ringsubstitution steuern lassen, sind nicht abzusehen.
- Die Bildung der größeren P_n-Gerüste (n = 8, 10, 12) ist nicht an den Einsatz hochalkylierter Cp^R-Liganden am Metall gebunden.

Das Schema auf der folgenden Seite gibt die Reaktionswege im Überblick für alle Liganden wieder. Die Tabelle verzeichnet das Produktspektrum nach Typus sortiert. Legende:

$\longrightarrow$ Reaktion mit Phosphorüberschuß

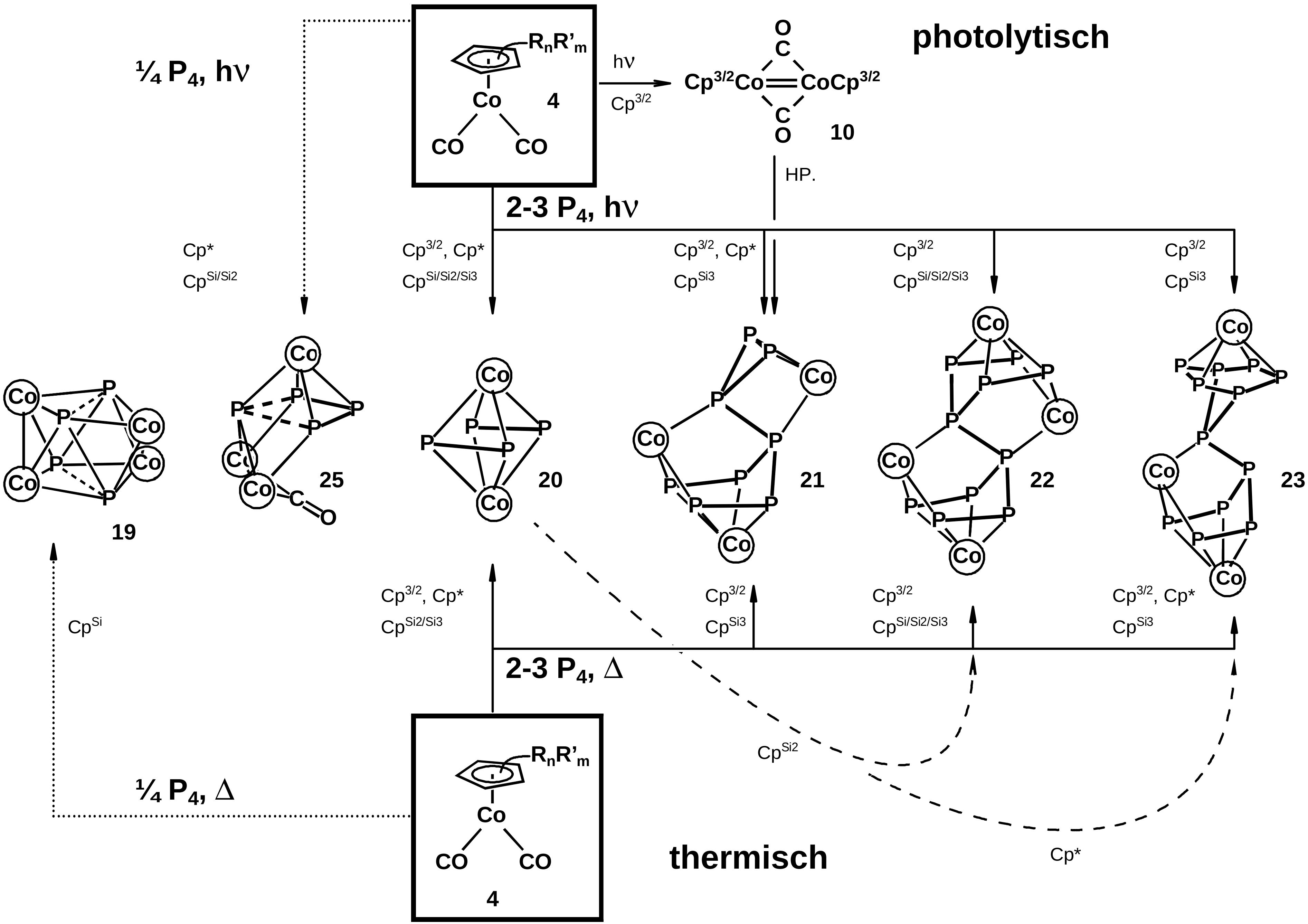
$\cdots\cdots\rightarrow$ Reaktion mit Phosphorunterschuß

$- - - \rightarrow$ Interkonversion von P_n-Komplexen

Co {Cp^{R}Co}-Fragment

Tabelle 44. Produktpalette bei Photo- und Thermolysen von [Cp^{R}Co(CO)$_2$]. Legende: ● = Bildung, ○ = nur Spuren, - = die Bedingungen einer mutmaßlichen Bildung wurden nicht untersucht.

Umsetzung	Komplextyp	Edukt [Cp^{R}Co(CO)$_2$]				
	Produkt	Cp*	Cp^{Si}	Cp^{Si2}	Cp^{Si3}	Cp$^{3/2}$
thermisch	Co_4P_4	-	●			
	Co_2P_4	●		●	●	●
	Co_3P_8				●	●
	Co_4P_{10}		●	●	●	●
	Co_3P_{12}	●			●	●
photochemisch	$Co_3P_4(CO)$	●	●	●	-	-
	Co_2P_4	●	●	●	●	●
	Co_3P_8	●		○	●	●
	Co_4P_{10}		●	●	●	●
	Co_3P_{12}				●	●



photolytisch
¼ P4, hν
RnR'm
Co
4
CO
CO
hν
Cp3/2
Cp3/2Co=CoCp3/2
10
HP.
2-3 P4, hν
Cp*
CpSi/Si2
Cp3/2, Cp*
CpSi/Si2/Si3
Cp3/2, Cp*
CpSi3
Cp3/2
CpSi/Si2/Si3
Cp3/2
CpSi3
19
25
20
21
22
23
Cp3/2, Cp*
CpSi2/Si3
Cp3/2
CpSi3
Cp3/2
CpSi/Si2/Si3
Cp3/2, Cp*
CpSi3
CpSi
2-3 P4, Δ
CpSi2
¼ P4, Δ
Cp*
thermisch

12 Literaturverzeichnis

[1] A. Vizi-Orosz, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *60*, C25-26.

[2] A. Vizi-Orosz, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *111*, 61-64.

[3] Übersichten, chronologisch:

a) M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338-351.

b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 905-924.

c) O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* **1987**, *6*, 1-22.

d) M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* **1987**, *6*, 351-382.

e) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137-1155.

f) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41-55.

g) O. J. Scherer, C. Blath, J. Braun, B. Höbel, K. Pfeiffer, B. Rink, H. Slodzyk, P. Walther, B. Werner, R. Winter in R. Steudel (Hrsg.) „The Chemistry of Inorganic Ring Systems, Studies in Inorganic Chemistry“, Bd. 14, Elsevier **1992**, 193-208.

h) K. H. Whitmire, *Adv. Organomet. Chem.* **1998**, *42*, 1-145.

i) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.*, zur Publikation eingereicht.

[4] a) O. J. Scherer, T. Brück, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 59.

b) R. Blom, T. Brück, O. J. Scherer, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 458-462.

[5] R. Hoffmann, Nobelvortrag „Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie“, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725-739.

[6] O. J. Scherer, B. Rink, G. Berg, J. Braun, B. Höbel, P. Walther, R. Winter, G. Heckmann, G. Wolmershäuser, *Phosphorus, Sufur and Silicon* **1993**, *77*, 25-28.

[7] M. Schmidt, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1996**.

[8] O. J. Scherer, M. Detzel, T. Mohr, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1142-1144.

[9] a) H. G. v. Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44-63.

b) H. G. v. Schnering, W. Hönle, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 243-273.

[10] a) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 520-39.

b) M. Baudler, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 429-451.

[11] a) M. Häser, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6925-6926.

b) S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258.

[12] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1081-1082.

[13] a) A. S. Foust, M. S. Foster, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5633.

b) A. S. Foust, C. F. Campana, J. D. Sinclair, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3047.

[14] O. J. Scherer, K. Pfeiffer, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1992**. *125*, 2367-2372.

[15] M. Scheer, U. Becker, E. Matern, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 721-724.

[16] L. F. Dahl, B. R. Adams, R. R. Weller, M. E. Barr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3052-3060.

[17] a) P. Jutzi, E. Schlüter, S. Pohl, W. Saak, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1959-67.

b) P. Jutzi, E. Schlüter, C. Krüger, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1015-1016.

[18]P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217.

[19]C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *33*, 291-393.

[20]mündliche Mitteilung H. Sitzmann.

[21]T. Dooley, G. Fairhurst, C. D. Chalk, K. Tabatabaian, C. White, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 299-302.

[22]J. W. Chambers, A. J. Basker, S. G. Bott, J. L. Atwood, M. D. Rausch, *Organomet.* **1986**, *5*, 1635-1641.

[23]M. Swarowsky, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1988**.

[24]G. Berg, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1995**.

[25]M. Scheer, K. Schuster, U. Becker, A. Krug, H. Hartung, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *460*, 105-110.

[26]R. B. King, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 82-87.

[27]a) U. Koelle, B. Fuss, F. Khouzami, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 132.

b) U. Koelle, B. Fuss, F. Khouzami, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 230-240.

c) U. Koelle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 743-752.

[28]R. Pray, *Inorg. Synth.* **1957**, *5*, 153.

[29]R. Krammer, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1997**.

[30]T. Dezember, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1996**.

[31]W. S. Lee, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *127*, 87-92.

[32]C. Elschenbroich, A. Salzer, „Organometallics – A Concise Introduction“, 2. rev. ed., VCH, Weinheim **1992**.

a) S. 47, 323-333.

b) S. 220-231.

[33]G. Berg, G. Wolmershäuser, O. J. Scherer, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 53-58.

[34]O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Organometallics* **1989**, *8*, 841-842.

[35]T. Völmecke, unveröffentliche Ergebnisse.

[36]R. Ahlrichs, D. Fenske, K. Fromm, H. Krautscheid, U. Krautscheid, O. Treutler, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 238-244.

[37]T. Völmecke, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern **1995**.

[38]G. Fritz, J. Härer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1983**, *504*, 23-37.

[39]E. W. Abel, S. Moorhouse, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 211-215.

[40]N. E. Schore, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *173*, 301-316.

[41]K. P. C. Vollhardt, J. E. Bercaw, R. G. Bergman, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 283.

[42]T. Mohr, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1996**.

[43]F. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, C40-42.

[44]M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1-3.

[45]M. Scheer, U. Becker, M. H. Chisholm, J. C. Huffmann, F. Lemoigno, O. Eisenstein. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3117-3119.

[46]J. Okuda, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *160*, 97-145.

[47]J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *367*, C1.

[48]M. D. Rausch, R. A. Genetti, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3888-3897.

[49]E. W. Abel, S. A. Keppie, M. F. Lappert, S. Moorhouse, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, C31-33.

[50]J. Okuda, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1075-1077.

[51]I. Bach, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern **1986**.

[52]M. E. Barr, L. F. Dahl, *Organometallics* **1991**, *10*, 3991-3996.
NB: Auch bei dieser Umsetzung wird nicht vollständig decarbonyliert: *Dahl* et al. erhalten bei der Aufarbeitung einen Teil des Eduktes [Cp*Co(CO)$_2$] zurück.

[53]Ein Beispiel für die Aufspaltung der Methylresonanzen innerhalb einer *t*-Bu-Gruppe, die geminal mit einem Bromatom substituiert ist, findet sich in
H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237, als Zitat aus
H. Günther, „NMR-Spektroskopie, Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanzspektroskopie in der Chemie“, 3. Aufl., G. Thieme, Stuttgart, New York **1992**, S. 45.

[54]O. J. Scherer in M. Regitz, O. J. Scherer (Hrsg.) „Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry“, G. Thieme, Stuttgart, New York **1990**, S. 122 und dort zitierte Literatur.

[55]a) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 358-3599.
b) O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 77-86.

[56]O. J. Scherer, G. Berg, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 635-639.

[57]O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 423-424.

[58]E. Hauck, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1995**.

[59]C. Hofmann, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1997**.

[60]O. J. Scherer, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1395-1397.

[61]O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 827-835.

[62]a) M. Scheer, U. Becker, *Phosphor, Sulfur and Silicon* **1994**, *93/94*, 257.
b) M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 251.

[63]B. Höbel, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1993**.

[64]M. Detzel, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1995**.

[65]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, L. R. Sprinkle, A. L. Welch, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 403-416.

[66]Y. Canac, D. Bourissou, A. Baceiredo, H. Gornitzka, W. W. Schoeller, G. Bertrand, *Science* **1998**, *279,* 2080-2082.

[67]a) K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18,* 1-66.
b) D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17,* 311-319.

[68]R. W. Rudolph, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 446-452.

[69]N. N. Greenwood, A. Earnshaw, „Chemie der Elemente“, 1. korrig. Auflage, VCH Verlagsges., Weinheim **1990**, S.192.

[70]M. Scheer, U. Becker, J. C. Huffman, M. H. Chisholm, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1-3.

[71]U. Becker, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **1996**.

[72]G. L. Simon, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2175-2183.

[73]V. G. Albano, P. Chini, G. Ciani, S. Martinengo, M. Sansoni, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* **1978**, 463.

[74]O. J. Scherer, S. Weigel, *Chem. Eur. J.*, zur Publikation angenommen.

[75]N. N. Greenwood, E. A. Earnshaw, a. a. O., S. 391.

[76]Mitteilung S. Weigel, in Vorbereitung befindliche *Dissertation*, Universität Kaiserslautern.

[77]G. Berg, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern **1992**.

[78]O. J. Scherer, J. Braun, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 471-475.

[79]B. Rink, *Dissertation*, Universität Kaiserslautern **1994**.

[80]O. J. Scherer, B. Höbel, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1042-1043.

[81]D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, R. J. Smallwood, A. J. Welch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 872.

[82]J. Foerstner, R. Kettenbach, R. Goddard, H. Butenschön, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 319-325.

[83]a) M. Baudler, H. Ternberger, W. Faber, J. Hahn, *Z. Naturforsch.* **1979**, *B34*, 1690-1697.
b) M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger, W. Faber, *Z. Naturforsch.* **1980**, *B35*, 517-521.
c) M. Baudler, K. Glinka, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1623-1667; **1994**, *94*, 1273-1297.
d) [9b]

[84]J. E. Huheey, „Anorganische Chemie – Prinzipien von Struktur und Reaktivität“, de Gruyter, Berlin, New York **1988**, S. 277-279 und dort zitierte Literatur.

[85]S. Charles, J. C. Fettinger, B. W. Eichhorn, *Inorg. Chem.* **1996**. *35*, 1540-1548.

[86]S. Charles, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. G. Bott, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8077-8086.

[87]U. Bolle, W. Tremel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 217-219.

[88]L. Y. Goh, R. C. S. Wong, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1484-1485.

[89]W. Wichelhaus, H. G. v. Schnering, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 104.

[90]a) O. J. Scherer, R. Winter, G. Wolmershäuser, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 313-314.

b) dort in [3] zitierte Literatur.
[91]O. J. Scherer, J. Braun, T. Brück, T. Dave, M. Swarowsky, H. Swarowsky, J. Vondung, G. Wolmershäuser, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **1990**, *49/50*, 401-404.
[92]Übersicht: D. E. C. Corbridge, „Phosphorus, An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology“, 5. Aufl., Elsevier **1995**.
[93]M. Baudler, W. Göldner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3268-3274.
[94]X. Yan, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, X. Zhang, R. Nagelkerke, D. Sutton, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1237-46, speziell S. 1245/6.
[95]R. Hörlein, W. A. Herrmann, C. E. Barnes, C. Weber, C. Krüger, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321* ,257-272.
[96]E. Keller, SCHAKAL 97, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg i. Br. **1997**.
[97]XP – Molecular Graphics – Version 4.22/I, Siemens Analytical Xray **1991**.
[98]J. Hahn in J. G. Verkade, L. D. Quin (Hrsg.) „Phosphorus-31-NMR-Spetroscopy“, VCH Publishers, Deerfield Beach **1987**, 331-364.
[99]E. G. Finer, R. K. Harris, *Mol. Phys.* **1967**, *13*, 65-75.
[100]C. W. Haigh, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1682-1683.
[101]R. Laatikainen, M. Niemitz, J. Sundelin, T. Hassinen, Kuopio Universität, Finnland **1996**. Die Autoren zitieren als Grundlage der Programmalgorithmen: R. Laatikainen, *J. Magn. Reson.* **1996**, *A120*, 1-10.
[102]Privatmitteilung H. Sitzmann, D. Saurenz.
[103]R. Riemenschneider, *Z. Naturforsch.* **1963**, *18b*, 641-645.
[104]P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *329*, 169-177.
[105]H. P. Fritz, C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 313.
[106]L. M. Pribytkova, A. V. Kisin, Y. N. Luzikov, N. P. Makoveyeva, V. N. Torocheshnikov, Y. A. Ustynyuk, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *30*, C57-60.
[107]P. Jutzi, R. Sauer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *50*, C29-30.
[108]R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, P. F. Seidler, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 42-45.
[109]S. A. Frith, J. L. Spencer, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 15-20.
[110]In Analogie (hier in Quarzglasapparatur) zu: W. I. Bailey, D. M. Collins, F. A. Cotton, J. C. Baldwin, W. C. Kaska, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *165*, 373-81.
[111]z. B. Vorschrift aus: W. Towae, Dissertation, Universität Kaiserslautern **1979**.
[112]H. Bönnemann, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 264-279. Der Autor zitiert zwei Literaturstellen, in denen 1,2-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienylcobaltdicarbonyl (NB!) beschrieben sei. Dies ist nicht nachvollziehbar. Der Verzeichnisdienst *Chemical Abstracts* weist daher auch keinen Eintrag hierzu auf.

14 Anhang

14.1 Einkristallstrukturanalysen

Verfeinerung nach F^2 erfolgt mit allen Reflexen. Die gewichteten R-Werte wR2 und alle GooF's basieren auf F^2. Die konventionellen R-Werte R1 basieren auf F, wobei F für negative F^2 gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$ wird nur zum Berechnen von R(obs) etc. verwendet. Zur Verfeinerung werden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf F^2 bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf F basierenden. Auf alle Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.
Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert (CH_3-Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert (Cp-H oder Ar-H) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C- Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.
Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)^2\right]}{\sum\left[w\left(F_o^2\right)^2\right]}} \qquad R_1 = \frac{\sum\left\|F_o\right| - \left|F_c\right\|}{\sum\left|F_o\right|}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum\left[w\left(F_o^2 - F_c^2\right)\right]}{(n-p)}}$$

n = Zahl der Reflexe; p = Zahl der verfeinerten Parameter

14.1.1 [{$Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)_2$] (20c)

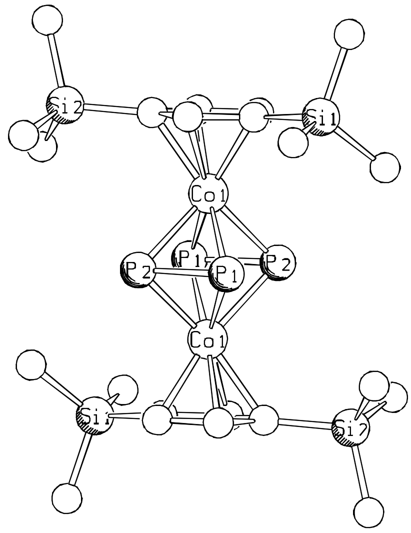


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung

interne Benennung	**9810**	
Summenformel	$C_{22}H_{42}Co_2P_4Si_4$	
Molmasse	660.66 $gmol^{-1}$	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK_α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 6.5930(10) Å	α = 79.42(2)^o
	b = 11.297(2) Å	β = 79.08(2)^o
	c = 11.981(3) Å	γ = 78.95(2)^o
Zellvolumen	849.9(3) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Berechnete Dichte	1.291 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.315 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.64 x 0.29 x 0.14 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.74 bis 27.50^o	
Anzahl der gemessenen Reflexe	4905	
Unabhängige Reflexe	3897 (Rint = 0.0188)	
Max. und min. Transmission	0.8373 und 0.4865	
Diffraktometer	Siemens P4	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR92 (Giacovazzo et al., 1993)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	3897 / 0 / 152	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0409, wR2 = 0.1061	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0563, wR2 = 0.1144	
Extinktionskoeffizient	0.0041(19)	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0634P)^2+0.2013P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.046	
Größtes Maximum und Minimum	0.619 und -0.514 $eÅ^{-3}$	

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)_2$] (20c).
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	1153(1)	386(1)	3757(1)	33(1)
P(1)	2167(1)	-1019(1)	5288(1)	56(1)
P(2)	1479(2)	777(1)	5531(1)	56(1)
Si(1)	385(2)	3519(1)	2393(1)	51(1)
Si(2)	2356(1)	-1676(1)	1679(1)	48(1)
C(1)	2365(5)	-189(2)	2156(2)	38(1)
C(2)	903(5)	927(2)	2026(2)	39(1)
C(3)	1596(5)	1870(2)	2441(2)	40(1)
C(4)	3523(5)	1321(3)	2825(2)	42(1)
C(5)	3992(4)	86(3)	2654(2)	42(1)
C(6)	4045(8)	-1686(4)	249(4)	86(1)
C(7)	3452(8)	-2938(3)	2722(4)	84(1)
C(8)	-337(6)	-1805(4)	1522(4)	79(1)
C(9)	1908(7)	4381(3)	1136(3)	70(1)
C(10)	-2376(6)	3714(4)	2174(5)	85(1)
C(11)	591(9)	4055(4)	3732(4)	94(2)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [{$Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)_2$] (20c).

Co(1)-C(2)	2.080(3)	C(4)-C(5)	1.414(4)
Co(1)-C(4)	2.084(3)		
Co(1)-C(5)	2.085(3)		
Co(1)-C(3)	2.104(3)	C(2)-Co(1)-C(4)	66.24(11)
Co(1)-C(1)	2.101(3)	C(2)-Co(1)-C(5)	66.33(11)
Co(1)-P(2)	2.3050(10)	C(4)-Co(1)-C(5)	39.66(11)
Co(1)-P(1)	2.3069(10)	C(2)-Co(1)-C(3)	40.12(11)
Co(1)-P(1)#1	2.3162(10)	C(4)-Co(1)-C(3)	39.72(11)
Co(1)-P(2)#1	2.3164(10)	C(5)-Co(1)-C(3)	67.15(11)
P(1)-P(2)	2.0538(15)	C(2)-Co(1)-C(1)	40.15(10)
P(1)-Co(1)#1	2.3162(10)	C(4)-Co(1)-C(1)	67.24(11)
P(2)-Co(1)#1	2.3164(10)	C(5)-Co(1)-C(1)	39.91(11)
Si(1)-C(10)	1.854(4)	C(3)-Co(1)-C(1)	68.21(10)
Si(1)-C(11)	1.852(4)	C(2)-Co(1)-P(2)	152.26(8)
Si(1)-C(9)	1.868(4)	C(4)-Co(1)-P(2)	95.87(8)
Si(1)-C(3)	1.876(3)	C(5)-Co(1)-P(2)	113.96(9)
Si(2)-C(8)	1.856(4)	C(3)-Co(1)-P(2)	112.75(8)
Si(2)-C(1)	1.872(3)	C(1)-Co(1)-P(2)	153.01(9)
Si(2)-C(7)	1.846(4)	C(2)-Co(1)-P(1)	152.76(8)
Si(2)-C(6)	1.859(4)	C(4)-Co(1)-P(1)	113.77(9)
C(1)-C(5)	1.429(4)	C(5)-Co(1)-P(1)	95.90(9)
C(1)-C(2)	1.435(4)	C(3)-Co(1)-P(1)	152.56(9)
C(2)-C(3)	1.435(4)	C(1)-Co(1)-P(1)	113.14(8)
C(3)-C(4)	1.423(4)	P(2)-Co(1)-P(1)	52.89(4)

C(2)-Co(1)-P(1)#1	104.10(9)	C(8)-Si(2)-C(7)	111.8(2)
C(4)-Co(1)-P(1)#1	133.05(9)	C(1)-Si(2)-C(7)	109.08(16)
C(5)-Co(1)-P(1)#1	169.19(8)	C(8)-Si(2)-C(6)	108.5(2)
C(3)-Co(1)-P(1)#1	102.40(9)	C(1)-Si(2)-C(6)	107.47(17)
C(1)-Co(1)-P(1)#1	135.05(9)	C(7)-Si(2)-C(6)	109.6(2)
P(2)-Co(1)-P(1)#1	71.90(4)	C(5)-C(1)-C(2)	105.4(2)
P(1)-Co(1)-P(1)#1	94.83(4)	C(5)-C(1)-Si(2)	125.4(2)
C(2)-Co(1)-P(2)#1	104.38(9)	C(2)-C(1)-Si(2)	129.1(2)
C(4)-Co(1)-P(2)#1	169.22(8)	C(5)-C(1)-Co(1)	69.43(15)
C(5)-Co(1)-P(2)#1	132.87(9)	C(2)-C(1)-Co(1)	69.12(14)
C(3)-Co(1)-P(2)#1	135.53(9)	Si(2)-C(1)-Co(1)	129.48(14)
C(1)-Co(1)-P(2)#1	102.26(8)	C(3)-C(2)-C(1)	110.5(3)
P(2)-Co(1)-P(2)#1	94.80(4)	C(3)-C(2)-Co(1)	70.84(15)
P(1)-Co(1)-P(2)#1	71.87(4)	C(1)-C(2)-Co(1)	70.73(15)
P(1)#1-Co(1)-P(2)#1	52.63(4)	C(4)-C(3)-C(2)	105.5(2)
P(2)-P(1)-Co(1)	63.51(4)	C(4)-C(3)-Si(1)	126.0(2)
P(2)-P(1)-Co(1)#1	63.69(4)	C(2)-C(3)-Si(1)	128.4(2)
Co(1)-P(1)-Co(1)#1	85.17(4)	C(4)-C(3)-Co(1)	69.38(15)
P(1)-P(2)-Co(1)	63.60(4)	C(2)-C(3)-Co(1)	69.04(14)
P(1)-P(2)-Co(1)#1	63.68(4)	Si(1)-C(3)-Co(1)	129.42(15)
Co(1)-P(2)-Co(1)#1	85.21(3)	C(3)-C(4)-C(5)	109.5(2)
C(10)-Si(1)-C(11)	111.6(2)	C(3)-C(4)-Co(1)	70.90(16)
C(10)-Si(1)-C(9)	109.4(2)	C(5)-C(4)-Co(1)	70.22(16)
C(11)-Si(1)-C(9)	109.7(2)	C(1)-C(5)-C(4)	109.2(3)
C(10)-Si(1)-C(3)	109.50(17)	C(1)-C(5)-Co(1)	70.66(16)
C(11)-Si(1)-C(3)	109.89(18)	C(4)-C(5)-Co(1)	70.11(16)
C(9)-Si(1)-C(3)	106.56(16)		
C(8)-Si(2)-C(1)	110.22(16)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x,-y,-z+1

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)_2$]
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:
$-2\pi^2$ [$(ha^*)^2U_{11}$ + ... + $2hka^*b^*U_{12}$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	36(1)	39(1)	24(1)	-4(1)	-4(1)	-6(1)
P(1)	44(1)	73(1)	36(1)	7(1)	-2(1)	8(1)
P(2)	64(1)	84(1)	30(1)	-10(1)	-4(1)	-39(1)
Si(1)	63(1)	38(1)	50(1)	-7(1)	-6(1)	-8(1)
Si(2)	50(1)	45(1)	49(1)	-18(1)	0(1)	-5(1)
C(1)	44(2)	42(1)	29(1)	-8(1)	-2(1)	-5(1)
C(2)	47(2)	45(1)	25(1)	-4(1)	-8(1)	-8(1)
C(3)	51(2)	41(1)	29(1)	-3(1)	-5(1)	-12(1)
C(4)	43(2)	53(2)	33(1)	-6(1)	-3(1)	-18(1)
C(5)	36(1)	50(2)	36(1)	-5(1)	0(1)	-5(1)
C(6)	93(3)	102(3)	70(3)	-52(2)	20(2)	-26(3)
C(7)	110(4)	46(2)	97(3)	-8(2)	-31(3)	-4(2)
C(8)	57(2)	84(3)	107(3)	-51(3)	-6(2)	-15(2)
C(9)	79(3)	53(2)	70(2)	7(2)	-8(2)	-12(2)
C(10)	61(2)	62(2)	121(4)	2(2)	-14(3)	-2(2)
C(11)	160(5)	64(2)	64(2)	-26(2)	-8(3)	-27(3)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{Si2}Co)_2(\mu,\eta^{2:2}-P_2)_2$] (20c).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	-321	1024	1716	46
H(4)	4346	1714	3140	51
H(5)	5172	-460	2836	50
H(6A)	4087	-2445	-15	129
H(6B)	5436	-1598	313	129
H(6C)	3485	-1022	-289	129
H(7A)	2537	-2959	3449	126
H(7B)	4806	-2814	2816	126
H(7C)	3581	-3698	2443	126
H(8A)	-1149	-1981	2269	118
H(8B)	-278	-2452	1091	118
H(8C)	-976	-1050	1123	118
H(9A)	1805	4098	444	104
H(9B)	3350	4252	1234	104
H(9C)	1351	5236	1084	104
H(10A)	-3186	3334	2849	127
H(10B)	-2441	3340	1526	127
H(10C)	-2931	4568	2032	127
H(11A)	35	4909	3686	141
H(11B)	2034	3924	3828	141
H(11C)	-190	3608	4377	141

14.1.2 [{$Cp^{Si3}Co$}$_2$(μ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20d**)

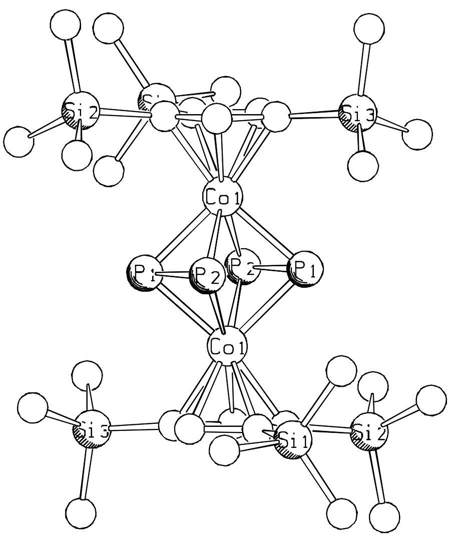


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung

interne Benennung	**9737**	
Summenformel	$C_{14}H_{29}CoP_2Si_3$	
Molmasse	402.51 $gmol^{-1}$	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK_α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	a = 9.8874(8) Å	$\alpha = 90^o$
	b = 9.6384(6) Å	$\beta = 90.446(9)^o$
	c = 22.809(2) Å	$\gamma = 90^o$
Zellvolumen	2173.6(3) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.230 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.093 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.70 x 0.56 x 0.37 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.77 bis 25.35^o	
Anzahl der gemessenen Reflexe	28647	
Unabhängige Reflexe	3823 (Rint = 0.0359)	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.69513 und 0.56382	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR92 (Giacovazzo et al., 1993)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1990)	
Daten / Restraints / Parameter	3823 / 0 / 190	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0635	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0655	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0381P)^2+0.4673P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.054	
Größtes Maximum und Minimum	0.354 und -0.193 $eÅ^{-3}$	

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{Si3}Co$}$_2$($\mu,\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (20d).
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	4308(1)	635(1)	4436(1)	33(1)
P(1)	5388(1)	-1435(1)	4615(1)	57(1)
P(2)	3662(1)	-1075(1)	5091(1)	55(1)
Si(1)	6246(1)	1567(1)	3163(1)	45(1)
Si(2)	3429(1)	-1455(1)	3166(1)	48(1)
Si(3)	1670(1)	3173(1)	4620(1)	53(1)
C(1)	4617(2)	1330(2)	3572(1)	36(1)
C(2)	3613(2)	231(2)	3574(1)	38(1)
C(3)	2530(2)	705(2)	3939(1)	40(1)
C(4)	2805(2)	2053(2)	4166(1)	41(1)
C(5)	4089(2)	2416(2)	3936(1)	38(1)
C(6)	6829(3)	3369(3)	3326(1)	75(1)
C(7)	7622(2)	338(3)	3377(1)	74(1)
C(8)	5889(2)	1427(3)	2359(1)	67(1)
C(9)	2410(3)	-2651(2)	3624(1)	74(1)
C(10)	2471(3)	-1066(3)	2478(1)	84(1)
C(11)	5056(3)	-2323(3)	2982(1)	86(1)
C(12)	412(3)	3930(3)	4096(1)	85(1)
C(13)	2698(3)	4577(2)	4965(1)	78(1)
C(14)	773(3)	2104(3)	5175(1)	91(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [{$Cp^{Si3}Co$}$_2$($\mu,\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (20d).

Co(1)-C(5)	2.0724(15)
Co(1)-C(3)	2.0848(17)
Co(1)-C(1)	2.1062(15)
Co(1)-C(4)	2.1077(17)
Co(1)-C(2)	2.1147(15)
Co(1)-P(1)	2.2973(5)
Co(1)-P(2)#1	2.3112(6)
Co(1)-P(1)#1	2.3145(5)
Co(1)-P(2)	2.3166(5)
P(1)-P(2)	2.0583(9)
P(1)-Co(1)#1	2.3144(5)
P(1)-P(2)#1	2.6787(8)
P(2)-Co(1)#1	2.3113(6)
P(2)-P(1)#1	2.6787(8)
Si(1)-C(7)	1.865(2)
Si(1)-C(6)	1.866(2)
Si(1)-C(8)	1.870(2)
Si(1)-C(1)	1.8819(17)
Si(2)-C(9)	1.858(2)
Si(2)-C(11)	1.864(3)
Si(2)-C(10)	1.865(2)
Si(2)-C(2)	1.8802(17)
Si(3)-C(13)	1.863(3)
Si(3)-C(14)	1.864(2)
Si(3)-C(12)	1.866(3)
Si(3)-C(4)	1.8734(17)
C(1)-C(5)	1.437(2)
C(1)-C(2)	1.452(2)
C(2)-C(3)	1.437(2)
C(3)-C(4)	1.424(2)
C(4)-C(5)	1.422(2)
C(5)-Co(1)-C(3)	65.78(7)
C(5)-Co(1)-C(1)	40.21(6)
C(3)-Co(1)-C(1)	66.98(6)
C(5)-Co(1)-C(4)	39.76(6)
C(3)-Co(1)-C(4)	39.71(7)

C(1)-Co(1)-C(4)	68.13(6)	C(7)-Si(1)-C(6)	108.42(13)
C(5)-Co(1)-C(2)	66.95(6)	C(7)-Si(1)-C(8)	110.02(11)
C(3)-Co(1)-C(2)	40.01(6)	C(6)-Si(1)-C(8)	108.49(11)
C(1)-Co(1)-C(2)	40.24(6)	C(7)-Si(1)-C(1)	114.75(9)
C(4)-Co(1)-C(2)	67.95(6)	C(6)-Si(1)-C(1)	106.19(9)
C(5)-Co(1)-P(1)	149.73(5)	C(8)-Si(1)-C(1)	108.74(9)
C(3)-Co(1)-P(1)	120.89(5)	C(9)-Si(2)-C(11)	108.69(13)
C(1)-Co(1)-P(1)	111.83(5)	C(9)-Si(2)-C(10)	108.91(12)
C(4)-Co(1)-P(1)	160.17(5)	C(11)-Si(2)-C(10)	109.55(14)
C(2)-Co(1)-P(1)	98.77(5)	C(9)-Si(2)-C(2)	107.98(9)
C(5)-Co(1)-P(2)#1	101.05(5)	C(11)-Si(2)-C(2)	114.75(10)
C(3)-Co(1)-P(2)#1	166.75(5)	C(10)-Si(2)-C(2)	106.83(10)
C(1)-Co(1)-P(2)#1	104.28(5)	C(13)-Si(3)-C(14)	111.97(13)
C(4)-Co(1)-P(2)#1	128.69(5)	C(13)-Si(3)-C(12)	110.22(13)
C(2)-Co(1)-P(2)#1	137.98(5)	C(14)-Si(3)-C(12)	109.43(14)
P(1)-Co(1)-P(2)#1	71.07(2)	C(13)-Si(3)-C(4)	108.98(10)
C(5)-Co(1)-P(1)#1	104.54(5)	C(14)-Si(3)-C(4)	110.29(10)
C(3)-Co(1)-P(1)#1	126.89(5)	C(12)-Si(3)-C(4)	105.76(10)
C(1)-Co(1)-P(1)#1	138.59(5)	C(5)-C(1)-C(2)	106.20(14)
C(4)-Co(1)-P(1)#1	98.24(5)	C(5)-C(1)-Si(1)	120.93(12)
C(2)-Co(1)-P(1)#1	165.91(5)	C(2)-C(1)-Si(1)	132.68(12)
P(1)-Co(1)-P(1)#1	93.794(18)	C(5)-C(1)-Co(1)	68.63(8)
P(2)#1-Co(1)-P(1)#1	52.85(2)	C(2)-C(1)-Co(1)	70.19(8)
C(5)-Co(1)-P(2)	156.38(5)	Si(1)-C(1)-Co(1)	129.29(9)
C(3)-Co(1)-P(2)	97.92(5)	C(3)-C(2)-C(1)	106.37(14)
C(1)-Co(1)-P(2)	150.69(5)	C(3)-C(2)-Si(2)	119.51(12)
C(4)-Co(1)-P(2)	116.89(5)	C(1)-C(2)-Si(2)	133.84(12)
C(2)-Co(1)-P(2)	112.28(5)	C(3)-C(2)-Co(1)	68.88(9)
P(1)-Co(1)-P(2)	52.99(2)	C(1)-C(2)-Co(1)	69.57(8)
P(2)#1-Co(1)-P(2)	94.168(19)	Si(2)-C(2)-Co(1)	130.47(8)
P(1)#1-Co(1)-P(2)	70.68(2)	C(4)-C(3)-C(2)	111.13(15)
P(2)-P(1)-Co(1)	63.99(2)	C(4)-C(3)-Co(1)	71.01(10)
P(2)-P(1)-Co(1)#1	63.50(2)	C(2)-C(3)-Co(1)	71.12(9)
Co(1)-P(1)-Co(1)#1	86.206(18)	C(5)-C(4)-C(3)	104.98(14)
P(2)-P(1)-P(2)#1	90.39(2)	C(5)-C(4)-Si(3)	127.02(13)
Co(1)-P(1)-P(2)#1	54.705(18)	C(3)-C(4)-Si(3)	127.83(13)
Co(1)#1-P(1)-P(2)#1	54.700(16)	C(5)-C(4)-Co(1)	68.79(9)
P(1)-P(2)-Co(1)#1	63.66(2)	C(3)-C(4)-Co(1)	69.28(9)
P(1)-P(2)-Co(1)	63.03(2)	Si(3)-C(4)-Co(1)	129.53(9)
Co(1)#1-P(2)-Co(1)	85.834(19)	C(4)-C(5)-C(1)	111.32(15)
P(1)-P(2)-P(1)#1	89.61(2)	C(4)-C(5)-Co(1)	71.46(9)
Co(1)#1-P(2)-P(1)#1	54.219(17)	C(1)-C(5)-Co(1)	71.16(9)
Co(1)-P(2)-P(1)#1	54.623(16)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y,-z+1

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{Si3}Co$}$_2$(μ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$]
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:
$-2\pi^2$ [$(ha^*)^2U_{11}$ + ... + $2hka^*b^*U_{12}$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	37(1)	34(1)	28(1)	0(1)	1(1)	0(1)
P(1)	90(1)	45(1)	36(1)	-7(1)	-10(1)	21(1)
P(2)	57(1)	63(1)	45(1)	18(1)	-12(1)	-22(1)
Si(1)	41(1)	54(1)	39(1)	3(1)	8(1)	-2(1)
Si(2)	65(1)	46(1)	34(1)	-6(1)	1(1)	-10(1)
Si(3)	53(1)	51(1)	57(1)	2(1)	17(1)	13(1)
C(1)	40(1)	39(1)	29(1)	4(1)	1(1)	1(1)
C(2)	41(1)	42(1)	30(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
C(3)	37(1)	47(1)	36(1)	4(1)	0(1)	-2(1)
C(4)	42(1)	44(1)	38(1)	4(1)	3(1)	7(1)
C(5)	44(1)	36(1)	36(1)	4(1)	2(1)	1(1)
C(6)	66(2)	76(2)	83(2)	-4(1)	19(1)	-24(1)
C(7)	53(2)	97(2)	72(1)	11(1)	9(1)	19(1)
C(8)	69(2)	90(2)	43(1)	4(1)	12(1)	1(1)
C(9)	109(2)	62(1)	51(1)	-1(1)	0(1)	-37(1)
C(10)	120(2)	86(2)	45(1)	1(1)	-22(1)	-29(2)
C(11)	96(2)	66(2)	97(2)	-29(1)	19(2)	7(1)
C(12)	65(2)	94(2)	96(2)	6(2)	6(1)	31(1)
C(13)	96(2)	58(1)	81(2)	-16(1)	11(1)	13(1)
C(14)	95(2)	87(2)	93(2)	15(2)	51(2)	11(2)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [$\{Cp^{Si3}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2$] (20d).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	1752	198	4018	48
H(5)	4530	3250	4011	46
H(6A)	6946	3479	3741	112
H(6B)	6166	4020	3186	112
H(6C)	7674	3535	3133	112
H(7A)	8363	433	3111	111
H(7B)	7284	-595	3362	111
H(7C)	7925	544	3768	111
H(8A)	6719	1514	2147	100
H(8B)	5279	2153	2242	100
H(8C)	5485	542	2276	100
H(9A)	2315	-3526	3427	111
H(9B)	1532	-2256	3687	111
H(9C)	2858	-2790	3994	111
H(10A)	2287	-1915	2272	126
H(10B)	3000	-465	2234	126
H(10C)	1634	-617	2573	126
H(11A)	5542	-2536	3337	129
H(11B)	5591	-1715	2744	129
H(11C)	4874	-3164	2771	129
H(12A)	-172	4556	4302	127
H(12B)	-117	3199	3924	127
H(12C)	878	4425	3794	127
H(13A)	2107	5262	5130	117
H(13B)	3260	5001	4674	117
H(13C)	3257	4189	5270	117
H(14A)	1424	1652	5425	137
H(14B)	228	1419	4980	137
H(14C)	205	2692	5408	137

14.1.3 [{$Cp^{3/2}Co$}$_2$(μ,$\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (**20a**)

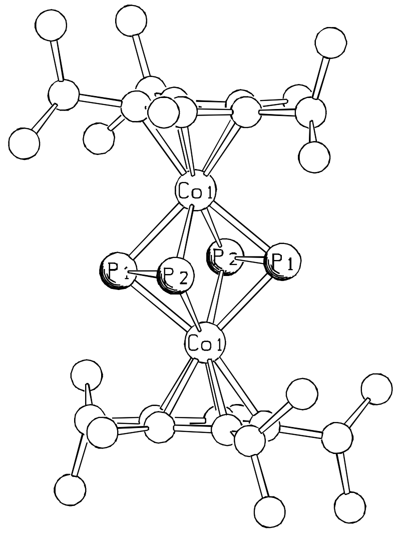


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung

interne Benennung	**9809**	
Summenformel	$C_{32}H_{54}Co_2P_4$	
Molmasse	680.49 $gmol^{-1}$	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK_α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Zelldimensionen	a = 9.840(2) Å	$\alpha = 90^o$
	b = 15.546(3) Å	$\beta = 111.13(3)^o$
	c = 11.923(2) Å	$\gamma = 90^o$
Zellvolumen	1701.3(6) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	2	
Berechnete Dichte	1.328 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.183 mm^{-1}	
Gemessener θ-Bereich	2.58 bis 25.50^o	
Anzahl der gemessenen Reflexe	17564	
Unabhängige Reflexe	3160 (Rint = 0.0823)	
Absorptionskorrektur	None	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	3160 / 0 / 182	
Endgültige R-Werte [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0473, wR2 = 0.1173	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0577, wR2 = 0.1216	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0609P)^2+1.1743P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.129	
Größtes Maximum und Minimum	0.622 und -0.398 $eÅ^{-3}$	

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{3/2}Co$}$_2$($\mu,\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (20a).
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	3660(1)	84(1)	3776(1)	27(1)
P(1)	6153(1)	61(1)	4241(1)	49(1)
P(2)	5346(1)	1064(1)	4949(1)	48(1)
C(1)	2880(3)	300(2)	1889(3)	31(1)
C(2)	2446(3)	-529(2)	2169(3)	32(1)
C(3)	1577(3)	-394(2)	2896(3)	32(1)
C(4)	1510(3)	505(2)	3100(3)	30(1)
C(5)	2298(3)	942(2)	2466(3)	29(1)
C(6)	3607(4)	464(2)	977(3)	41(1)
C(7)	2681(4)	-1416(2)	1720(3)	48(1)
C(8)	830(4)	-1084(2)	3352(3)	46(1)
C(9)	613(3)	898(2)	3781(3)	38(1)
C(10)	2393(4)	1901(2)	2337(3)	43(1)
C(61)	2465(5)	765(3)	-211(3)	56(1)
C(62)	4918(4)	1064(3)	1362(4)	65(1)
C(71)	1669(5)	-1543(3)	420(4)	70(1)
C(72)	4229(5)	-1668(3)	1903(4)	72(1)
C(91)	1252(5)	1686(3)	4540(4)	58(1)
C(92)	-935(4)	1083(3)	2924(4)	61(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [{$Cp^{3/2}Co$}$_2$($\mu,\eta^{2:2}$-P_2)$_2$] (20a).

Co(1)-C(3)	2.075(3)	C(1)-C(5)	1.442(4)
Co(1)-C(4)	2.080(3)	C(1)-C(6)	1.523(4)
Co(1)-C(2)	2.088(3)	C(2)-C(3)	1.436(4)
Co(1)-C(5)	2.122(3)	C(2)-C(7)	1.526(5)
Co(1)-C(1)	2.126(3)	C(3)-C(4)	1.425(5)
Co(1)-P(1)	2.3119(11)	C(3)-C(8)	1.509(4)
Co(1)-P(2)	2.3148(11)	C(4)-C(5)	1.434(4)
Co(1)-P(1)#1	2.3151(11)	C(4)-C(9)	1.525(4)
Co(1)-P(2)#1	2.3203(11)	C(5)-C(10)	1.505(4)
P(1)-P(2)	2.0636(17)	C(6)-C(61)	1.530(5)
P(1)-Co(1)#1	2.3151(11)	C(6)-C(62)	1.523(5)
P(1)-P(2)#1	2.6830(14)	C(7)-C(71)	1.523(6)
P(2)-Co(1)#1	2.3204(11)	C(7)-C(72)	1.511(6)
P(2)-P(1)#1	2.6830(14)	C(9)-C(92)	1.525(5)
C(1)-C(2)	1.434(5)	C(9)-C(91)	1.519(5)
C(3)-Co(1)-C(4)	40.10(13)	C(3)-Co(1)-C(1)	66.87(12)
C(3)-Co(1)-C(2)	40.37(12)	C(4)-Co(1)-C(1)	67.11(12)
C(4)-Co(1)-C(2)	67.81(12)	C(2)-Co(1)-C(1)	39.78(12)
C(3)-Co(1)-C(5)	66.82(12)	C(5)-Co(1)-C(1)	39.70(12)
C(4)-Co(1)-C(5)	39.89(12)	C(3)-Co(1)-P(1)	152.25(10)
C(2)-Co(1)-C(5)	67.09(12)	C(4)-Co(1)-P(1)	160.22(9)

C(2)-Co(1)-P(1)	114.79(9)
C(5)-Co(1)-P(1)	121.34(9)
C(1)-Co(1)-P(1)	101.73(9)
C(3)-Co(1)-P(2)	154.66(10)
C(4)-Co(1)-P(2)	115.76(9)
C(2)-Co(1)-P(2)	154.62(9)
C(5)-Co(1)-P(2)	98.96(9)
C(1)-Co(1)-P(2)	116.24(9)
P(1)-Co(1)-P(2)	52.98(4)
C(3)-Co(1)-P(1)#1	100.48(9)
C(4)-Co(1)-P(1)#1	97.01(9)
C(2)-Co(1)-P(1)#1	134.55(9)
C(5)-Co(1)-P(1)#1	127.55(9)
C(1)-Co(1)-P(1)#1	164.07(9)
P(1)-Co(1)-P(1)#1	93.83(5)
P(2)-Co(1)-P(1)#1	70.83(4)
C(3)-Co(1)-P(2)#1	99.30(9)
C(4)-Co(1)-P(2)#1	128.73(9)
C(2)-Co(1)-P(2)#1	102.50(9)
C(5)-Co(1)-P(2)#1	166.12(8)
C(1)-Co(1)-P(2)#1	136.13(10)
P(1)-Co(1)-P(2)#1	70.79(4)
P(2)-Co(1)-P(2)#1	94.02(4)
P(1)#1-Co(1)-P(2)#1	52.87(4)
P(2)-P(1)-Co(1)	63.58(4)
P(2)-P(1)-Co(1)#1	63.69(4)
Co(1)-P(1)-Co(1)#1	86.17(5)
P(2)-P(1)-P(2)#1	90.19(5)
Co(1)-P(1)-P(2)#1	54.75(3)
Co(1)#1-P(1)-P(2)#1	54.58(3)
P(1)-P(2)-Co(1)	63.44(4)
P(1)-P(2)-Co(1)#1	63.44(4)
Co(1)-P(2)-Co(1)#1	85.98(4)
P(1)-P(2)-P(1)#1	89.80(5)
Co(1)-P(2)-P(1)#1	54.59(3)
Co(1)#1-P(2)-P(1)#1	54.46(3)
C(2)-C(1)-C(5)	108.0(3)
C(2)-C(1)-C(6)	124.9(3)
C(5)-C(1)-C(6)	126.4(3)
C(2)-C(1)-Co(1)	68.68(16)
C(5)-C(1)-Co(1)	70.01(16)
C(6)-C(1)-Co(1)	134.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	107.5(3)
C(3)-C(2)-C(7)	122.8(3)
C(1)-C(2)-C(7)	129.4(3)
C(3)-C(2)-Co(1)	69.32(17)
C(1)-C(2)-Co(1)	71.54(17)
C(7)-C(2)-Co(1)	128.8(2)
C(4)-C(3)-C(2)	108.7(3)
C(4)-C(3)-C(8)	125.3(3)
C(2)-C(3)-C(8)	126.0(3)
C(4)-C(3)-Co(1)	70.15(16)
C(2)-C(3)-Co(1)	70.31(17)
C(8)-C(3)-Co(1)	126.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)	107.9(3)
C(3)-C(4)-C(9)	123.7(3)
C(5)-C(4)-C(9)	128.2(3)
C(3)-C(4)-Co(1)	69.75(17)
C(5)-C(4)-Co(1)	71.64(17)
C(9)-C(4)-Co(1)	128.5(2)
C(4)-C(5)-C(1)	107.9(3)
C(4)-C(5)-C(10)	126.0(3)
C(1)-C(5)-C(10)	125.9(3)
C(4)-C(5)-Co(1)	68.47(17)
C(1)-C(5)-Co(1)	70.29(16)
C(10)-C(5)-Co(1)	130.7(2)
C(1)-C(6)-C(61)	109.6(3)
C(1)-C(6)-C(62)	116.9(3)
C(61)-C(6)-C(62)	110.6(3)
C(2)-C(7)-C(71)	110.4(3)
C(2)-C(7)-C(72)	117.1(3)
C(71)-C(7)-C(72)	111.6(4)
C(4)-C(9)-C(92)	110.4(3)
C(4)-C(9)-C(91)	116.5(3)
C(92)-C(9)-C(91)	110.2(3)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x+1,-y,-z+1

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{3/2}Co$}$_2$($\mu,\eta^{2:2}$-P_2)$_2$]
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:
$-2\pi^2$ [$(ha^*)^2U_{11}$ + ... + $2hka^*b^*U_{12}$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	29(1)	31(1)	21(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
P(1)	34(1)	87(1)	26(1)	11(1)	11(1)	-3(1)
P(2)	51(1)	39(1)	37(1)	11(1)	-4(1)	-12(1)
C(1)	30(1)	39(2)	21(1)	4(1)	6(1)	3(1)
C(2)	33(2)	34(2)	24(2)	-1(1)	5(1)	1(1)
C(3)	32(2)	35(2)	26(2)	-1(1)	7(1)	-6(1)
C(4)	29(1)	37(2)	23(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
C(5)	32(1)	31(2)	25(2)	2(1)	9(1)	1(1)
C(6)	49(2)	49(2)	32(2)	6(2)	23(2)	6(2)
C(7)	62(2)	37(2)	49(2)	-8(2)	24(2)	-1(2)
C(8)	51(2)	44(2)	46(2)	0(2)	19(2)	-16(2)
C(9)	38(2)	48(2)	33(2)	-3(1)	19(1)	-2(1)
C(10)	52(2)	37(2)	44(2)	5(2)	22(2)	1(2)
C(61)	66(2)	71(3)	30(2)	9(2)	16(2)	-2(2)
C(62)	49(2)	108(4)	45(2)	9(2)	26(2)	-15(2)
C(71)	82(3)	59(3)	60(3)	-27(2)	16(2)	-7(2)
C(72)	87(3)	59(3)	69(3)	-7(2)	26(3)	31(2)
C(91)	63(2)	65(3)	56(2)	-22(2)	33(2)	-7(2)
C(92)	41(2)	89(3)	55(2)	-12(2)	21(2)	10(2)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [$\{Cp^{3/2}Co\}_2(\mu,\eta^{2:2}\text{-}P_2)_2$] (20a).

	x	y	z	U(eq)
H(6)	3958	-95	815	49
H(7)	2354	-1829	2190	58
H(8A)	1243	-1103	4214	60
H(8B)	962	-1632	3033	60
H(8C)	-192	-958	3100	60
H(9)	533	454	4337	46
H(10A)	1430	2142	2059	56
H(10B)	2850	2025	1767	56
H(10C)	2957	2147	3102	56
H(61A)	1655	374	-448	73
H(61B)	2889	779	-820	73
H(61C)	2133	1330	-111	73
H(62A)	4600	1643	1400	84
H(62B)	5396	1032	789	84
H(62C)	5586	895	2140	84
H(71A)	688	-1407	345	90
H(71B)	1717	-2130	189	90
H(71C)	1964	-1170	-93	90
H(72A)	4584	-1312	1410	94
H(72B)	4254	-2260	1683	94
H(72C)	4832	-1591	2732	94
H(91A)	2261	1586	5006	75
H(91B)	733	1797	5070	75
H(91C)	1164	2174	4025	75
H(92A)	-913	1518	2359	79
H(92B)	-1509	1282	3374	79
H(92C)	-1358	567	2499	79

14.1.4 [{Cp^{Si2}Co}$_3$P$_4$(CO)] (**25c**)

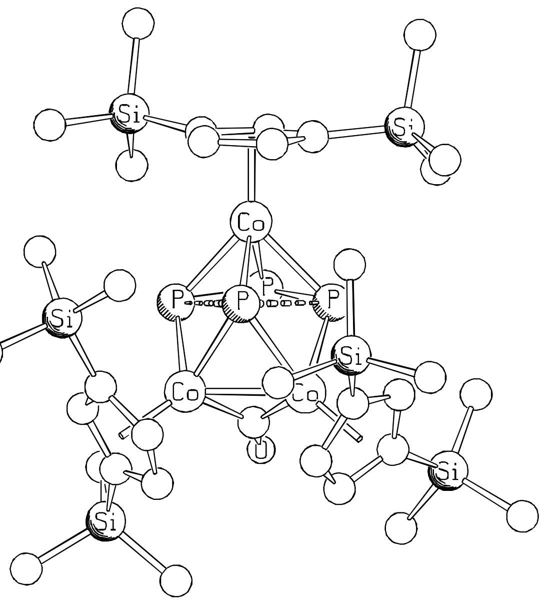


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung

interne Benennung	**9821**	
Summenformel	$C_{34}H_{63}Co_3OP_4Si_6$	
Molmasse	957.05 gmol^{-1}	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK$_\alpha$	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Phi-Oszillation	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Zelldimensionen	a = 17.7233(15) Å	$\alpha = 90^o$
	b = 12.3106(6) Å	$\beta = 111.286(9)^o$
	c = 23.9381(18) Å	$\gamma = 90^o$
Zellvolumen	4866.6(6) Å^3	
Formeleinheiten pro Zelle Z	4	
Berechnete Dichte	1.306 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.314 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.12 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.43 bis 27.50^o	
Anzahl der gemessenen Reflexe	60076	
Unabhängige Reflexe	11105 (Rint = 0.0676)	
Absorptionskorrektur	Numerisch	
Max. und min. Transmission	0.87725 und 0.65746	
Diffraktometer	Stoe IPDS	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SIR92 (Giacovazzo et al., 1993)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	11105 / 0 / 451	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0483	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0766, wR2 = 0.0538	
Wichtungsschema	w=1/[σ^2(Fo^2)+(0.0247P)^2+0.0000P] mit P=(Fo^2+2Fc^2)/3	
GooF (alle Daten)	0.698	
Größtes Maximum und Minimum	0.318 und -0.235 eÅ^{-3}	

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)$] (25c).
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	807(1)	-903(1)	3818(1)	39(1)
Co(2)	1263(1)	1230(1)	2847(1)	36(1)
Co(3)	2410(1)	1081(1)	3798(1)	37(1)
P(1)	679(1)	-410(1)	2857(1)	44(1)
P(2)	1560(1)	-1630(1)	3320(1)	46(1)
P(3)	2187(1)	-617(1)	4084(1)	42(1)
P(4)	1130(1)	856(1)	3726(1)	37(1)
Si(1)	-1243(1)	-1775(1)	2919(1)	58(1)
Si(2)	1510(1)	-2825(1)	5074(1)	61(1)
Si(3)	-197(1)	3381(1)	2898(1)	52(1)
Si(4)	857(1)	704(1)	1272(1)	64(1)
Si(5)	2504(1)	2168(1)	5254(1)	55(1)
Si(6)	4455(1)	873(1)	3814(1)	51(1)
C(1)	-375(1)	-1536(2)	3640(1)	48(1)
C(2)	222(2)	-2326(2)	3936(1)	49(1)
C(3)	747(2)	-1952(2)	4511(1)	50(1)
C(4)	464(2)	-892(2)	4567(1)	51(1)
C(5)	-216(1)	-633(2)	4040(1)	50(1)
C(6)	477(1)	2647(2)	2580(1)	42(1)
C(7)	250(1)	1790(2)	2144(1)	44(1)
C(8)	884(2)	1581(2)	1917(1)	45(1)
C(9)	1523(2)	2284(2)	2249(1)	48(1)
C(10)	1276(2)	2929(2)	2638(1)	44(1)
C(11)	2855(1)	2019(2)	4609(1)	45(1)
C(12)	3459(1)	1283(2)	4562(1)	45(1)
C(13)	3658(1)	1516(2)	4048(1)	44(1)
C(14)	3136(1)	2400(2)	3762(1)	45(1)
C(15)	2668(1)	2711(2)	4102(1)	47(1)
C(16)	-902(2)	-2526(3)	2385(1)	88(1)
C(17)	-1972(2)	-2652(3)	3108(2)	101(1)
C(18)	-1721(2)	-480(3)	2598(2)	109(1)
C(19)	2102(2)	-2030(3)	5744(1)	104(1)
C(20)	2184(2)	-3490(3)	4741(2)	111(1)
C(21)	926(2)	-3889(3)	5292(1)	94(1)
C(22)	-742(2)	2433(3)	3217(1)	85(1)
C(23)	-955(2)	4133(3)	2265(1)	78(1)
C(24)	420(2)	4364(3)	3471(1)	88(1)
C(25)	272(2)	-533(3)	1248(1)	98(1)
C(26)	360(3)	1488(3)	562(1)	105(1)
C(27)	1915(2)	396(3)	1343(1)	97(1)
C(28)	2503(2)	814(3)	5582(1)	91(1)
C(29)	3233(2)	3084(3)	5803(1)	102(1)
C(30)	1483(2)	2770(4)	5019(1)	106(1)
C(31)	4451(2)	-612(2)	3926(1)	70(1)
C(32)	5460(2)	1433(3)	4291(1)	77(1)

C(33)	4266(2)	1233(3)	3023(1)	76(1)
C(34)	2260(1)	493(2)	3036(1)	43(1)
O(1)	2615(1)	-7(2)	2792(1)	55(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [{Cp^{Si2}Co}$_3$P$_4$(CO)] (25c).

Co(1)-C(4)	2.092(2)	Si(4)-C(26)	1.874(3)
Co(1)-C(5)	2.093(2)	Si(5)-C(28)	1.843(3)
Co(1)-C(2)	2.106(2)	Si(5)-C(30)	1.844(3)
Co(1)-C(1)	2.129(2)	Si(5)-C(29)	1.854(3)
Co(1)-C(3)	2.136(2)	Si(5)-C(11)	1.871(2)
Co(1)-P(2)	2.2706(7)	Si(6)-C(31)	1.849(3)
Co(1)-P(4)	2.2711(7)	Si(6)-C(33)	1.855(2)
Co(1)-P(1)	2.3099(6)	Si(6)-C(32)	1.864(3)
Co(1)-P(3)	2.3207(7)	Si(6)-C(13)	1.872(2)
Co(2)-C(34)	1.890(2)	C(1)-C(2)	1.422(3)
Co(2)-C(7)	2.081(2)	C(1)-C(5)	1.427(3)
Co(2)-C(9)	2.104(2)	C(2)-C(3)	1.430(3)
Co(2)-C(8)	2.122(2)	C(3)-C(4)	1.421(4)
Co(2)-C(10)	2.153(2)	C(4)-C(5)	1.427(3)
Co(2)-C(6)	2.178(2)	C(6)-C(10)	1.413(3)
Co(2)-P(4)	2.2483(6)	C(6)-C(7)	1.435(3)
Co(2)-P(1)	2.2714(7)	C(7)-C(8)	1.437(3)
Co(2)-Co(3)	2.4485(5)	C(8)-C(9)	1.417(3)
Co(3)-C(34)	1.890(2)	C(9)-C(10)	1.410(3)
Co(3)-C(14)	2.093(2)	C(11)-C(15)	1.421(3)
Co(3)-C(12)	2.096(2)	C(11)-C(12)	1.438(3)
Co(3)-C(15)	2.127(3)	C(12)-C(13)	1.426(3)
Co(3)-C(13)	2.140(2)	C(13)-C(14)	1.431(3)
Co(3)-C(11)	2.147(2)	C(14)-C(15)	1.408(3)
Co(3)-P(4)	2.2290(7)	C(34)-O(1)	1.176(3)
Co(3)-P(3)	2.2787(7)		
P(1)-P(2)	2.1609(10)	C(4)-Co(1)-C(5)	39.88(9)
P(1)-P(4)	2.4879(8)	C(4)-Co(1)-C(2)	65.15(10)
P(2)-P(3)	2.1585(9)	C(5)-Co(1)-C(2)	65.42(10)
P(3)-P(4)	2.5237(9)	C(4)-Co(1)-C(1)	66.55(9)
Si(1)-C(18)	1.837(4)	C(5)-Co(1)-C(1)	39.50(9)
Si(1)-C(16)	1.849(3)	C(2)-Co(1)-C(1)	39.25(9)
Si(1)-C(17)	1.860(3)	C(4)-Co(1)-C(3)	39.26(9)
Si(1)-C(1)	1.872(2)	C(5)-Co(1)-C(3)	66.80(10)
Si(2)-C(19)	1.847(3)	C(2)-Co(1)-C(3)	39.38(9)
Si(2)-C(20)	1.850(3)	C(1)-Co(1)-C(3)	67.09(9)
Si(2)-C(21)	1.857(3)	C(4)-Co(1)-P(2)	149.46(8)
Si(2)-C(3)	1.865(3)	C(5)-Co(1)-P(2)	157.63(7)
Si(3)-C(22)	1.848(3)	C(2)-Co(1)-P(2)	98.92(7)
Si(3)-C(24)	1.858(3)	C(1)-Co(1)-P(2)	118.36(7)
Si(3)-C(23)	1.865(3)	C(3)-Co(1)-P(2)	111.98(8)
Si(3)-C(6)	1.867(2)	C(4)-Co(1)-P(4)	103.79(8)
Si(4)-C(25)	1.832(3)	C(5)-Co(1)-P(4)	98.35(8)
Si(4)-C(27)	1.859(3)	C(2)-Co(1)-P(4)	163.70(7)
Si(4)-C(8)	1.871(2)	C(1)-Co(1)-P(4)	126.48(8)

C(3)-Co(1)-P(4)	137.44(7)	C(34)-Co(3)-C(12)	131.06(10)
P(2)-Co(1)-P(4)	96.19(2)	C(14)-Co(3)-C(12)	65.12(9)
C(4)-Co(1)-P(1)	153.91(8)	C(34)-Co(3)-C(15)	128.94(9)
C(5)-Co(1)-P(1)	115.54(7)	C(14)-Co(3)-C(15)	38.98(9)
C(2)-Co(1)-P(1)	118.56(7)	C(12)-Co(3)-C(15)	64.99(10)
C(1)-Co(1)-P(1)	99.47(6)	C(34)-Co(3)-C(13)	97.74(9)
C(3)-Co(1)-P(1)	156.76(7)	C(14)-Co(3)-C(13)	39.50(9)
P(2)-Co(1)-P(1)	56.29(2)	C(12)-Co(3)-C(13)	39.33(8)
P(4)-Co(1)-P(1)	65.78(2)	C(15)-Co(3)-C(13)	66.16(9)
C(4)-Co(1)-P(3)	111.62(7)	C(34)-Co(3)-C(11)	162.82(9)
C(5)-Co(1)-P(3)	146.07(7)	C(14)-Co(3)-C(11)	65.81(9)
C(2)-Co(1)-P(3)	127.61(7)	C(12)-Co(3)-C(11)	39.59(9)
C(1)-Co(1)-P(3)	166.81(8)	C(15)-Co(3)-C(11)	38.82(9)
C(3)-Co(1)-P(3)	102.86(7)	C(13)-Co(3)-C(11)	67.02(9)
P(2)-Co(1)-P(3)	56.07(2)	C(34)-Co(3)-P(4)	95.43(7)
P(4)-Co(1)-P(3)	66.67(2)	C(14)-Co(3)-P(4)	135.81(7)
P(1)-Co(1)-P(3)	86.93(2)	C(12)-Co(3)-P(4)	129.68(6)
C(34)-Co(2)-C(7)	144.03(9)	C(15)-Co(3)-P(4)	103.34(7)
C(34)-Co(2)-C(9)	92.40(10)	C(13)-Co(3)-P(4)	166.60(6)
C(7)-Co(2)-C(9)	65.39(10)	C(11)-Co(3)-P(4)	99.60(6)
C(34)-Co(2)-C(8)	105.14(9)	C(34)-Co(3)-P(3)	87.69(7)
C(7)-Co(2)-C(8)	39.96(9)	C(14)-Co(3)-P(3)	154.21(7)
C(9)-Co(2)-C(8)	39.19(9)	C(12)-Co(3)-P(3)	92.45(7)
C(34)-Co(2)-C(10)	115.73(10)	C(15)-Co(3)-P(3)	143.37(6)
C(7)-Co(2)-C(10)	64.49(9)	C(13)-Co(3)-P(3)	114.84(7)
C(9)-Co(2)-C(10)	38.66(8)	C(11)-Co(3)-P(3)	105.60(7)
C(8)-Co(2)-C(10)	65.45(9)	P(4)-Co(3)-P(3)	68.08(2)
C(34)-Co(2)-C(6)	153.79(10)	C(34)-Co(3)-Co(2)	49.62(7)
C(7)-Co(2)-C(6)	39.29(8)	C(14)-Co(3)-Co(2)	102.67(6)
C(9)-Co(2)-C(6)	65.20(9)	C(12)-Co(3)-Co(2)	167.61(7)
C(8)-Co(2)-C(6)	66.66(8)	C(15)-Co(3)-Co(2)	104.49(7)
C(10)-Co(2)-C(6)	38.08(8)	C(13)-Co(3)-Co(2)	131.81(6)
C(34)-Co(2)-P(4)	94.81(7)	C(11)-Co(3)-Co(2)	135.16(7)
C(7)-Co(2)-P(4)	118.18(6)	P(4)-Co(3)-Co(2)	57.226(18)
C(9)-Co(2)-P(4)	152.43(7)	P(3)-Co(3)-Co(2)	99.91(2)
C(8)-Co(2)-P(4)	157.29(7)	P(2)-P(1)-Co(2)	112.09(3)
C(10)-Co(2)-P(4)	115.46(6)	P(2)-P(1)-Co(1)	60.94(2)
C(6)-Co(2)-P(4)	99.58(6)	Co(2)-P(1)-Co(1)	111.32(3)
C(34)-Co(2)-P(1)	87.75(8)	P(2)-P(1)-P(4)	93.02(3)
C(7)-Co(2)-P(1)	92.32(7)	Co(2)-P(1)-P(4)	56.16(2)
C(9)-Co(2)-P(1)	140.18(7)	Co(1)-P(1)-P(4)	56.36(2)
C(8)-Co(2)-P(1)	102.70(7)	P(3)-P(2)-P(1)	95.03(4)
C(10)-Co(2)-P(1)	155.36(7)	P(3)-P(2)-Co(1)	63.14(2)
C(6)-Co(2)-P(1)	118.05(7)	P(1)-P(2)-Co(1)	62.77(2)
P(4)-Co(2)-P(1)	66.80(2)	P(2)-P(3)-Co(3)	111.54(3)
C(34)-Co(2)-Co(3)	49.63(7)	P(2)-P(3)-Co(1)	60.79(3)
C(7)-Co(2)-Co(3)	163.30(7)	Co(3)-P(3)-Co(1)	109.69(3)
C(9)-Co(2)-Co(3)	111.45(7)	P(2)-P(3)-P(4)	92.09(3)
C(8)-Co(2)-Co(3)	146.12(7)	Co(3)-P(3)-P(4)	55.02(2)
C(10)-Co(2)-Co(3)	102.32(6)	Co(1)-P(3)-P(4)	55.72(2)
C(6)-Co(2)-Co(3)	124.02(6)	Co(3)-P(4)-Co(2)	66.30(2)
P(4)-Co(2)-Co(3)	56.470(18)	Co(3)-P(4)-Co(1)	113.36(3)
P(1)-Co(2)-Co(3)	98.72(2)	Co(2)-P(4)-Co(1)	113.66(3)
C(34)-Co(3)-C(14)	97.51(9)	Co(3)-P(4)-P(1)	98.72(3)

Co(2)-P(4)-P(1)	57.05(2)	C(4)-C(3)-Co(1)	68.69(13)
Co(1)-P(4)-P(1)	57.86(2)	C(2)-C(3)-Co(1)	69.16(13)
Co(3)-P(4)-P(3)	56.89(2)	Si(2)-C(3)-Co(1)	133.04(12)
Co(2)-P(4)-P(3)	98.54(3)	C(3)-C(4)-C(5)	109.6(2)
Co(1)-P(4)-P(3)	57.61(2)	C(3)-C(4)-Co(1)	72.04(12)
P(1)-P(4)-P(3)	78.93(3)	C(5)-C(4)-Co(1)	70.10(12)
C(18)-Si(1)-C(16)	111.19(17)	C(4)-C(5)-C(1)	108.4(2)
C(18)-Si(1)-C(17)	110.47(18)	C(4)-C(5)-Co(1)	70.01(13)
C(16)-Si(1)-C(17)	107.95(17)	C(1)-C(5)-Co(1)	71.58(13)
C(18)-Si(1)-C(1)	110.45(15)	C(10)-C(6)-C(7)	105.0(2)
C(16)-Si(1)-C(1)	110.51(13)	C(10)-C(6)-Si(3)	127.33(18)
C(17)-Si(1)-C(1)	106.12(13)	C(7)-C(6)-Si(3)	126.91(18)
C(19)-Si(2)-C(20)	110.86(19)	C(10)-C(6)-Co(2)	70.01(14)
C(19)-Si(2)-C(21)	109.19(15)	C(7)-C(6)-Co(2)	66.71(13)
C(20)-Si(2)-C(21)	108.76(18)	Si(3)-C(6)-Co(2)	134.67(11)
C(19)-Si(2)-C(3)	110.88(15)	C(6)-C(7)-C(8)	110.8(2)
C(20)-Si(2)-C(3)	110.87(13)	C(6)-C(7)-Co(2)	74.00(12)
C(21)-Si(2)-C(3)	106.13(14)	C(8)-C(7)-Co(2)	71.56(13)
C(22)-Si(3)-C(24)	111.24(15)	C(9)-C(8)-C(7)	104.8(2)
C(22)-Si(3)-C(23)	108.54(14)	C(9)-C(8)-Si(4)	126.16(18)
C(24)-Si(3)-C(23)	109.50(16)	C(7)-C(8)-Si(4)	128.76(19)
C(22)-Si(3)-C(6)	111.75(13)	C(9)-C(8)-Co(2)	69.72(12)
C(24)-Si(3)-C(6)	108.97(12)	C(7)-C(8)-Co(2)	68.48(11)
C(23)-Si(3)-C(6)	106.73(11)	Si(4)-C(8)-Co(2)	130.66(13)
C(25)-Si(4)-C(27)	111.94(18)	C(10)-C(9)-C(8)	109.7(2)
C(25)-Si(4)-C(8)	110.50(12)	C(10)-C(9)-Co(2)	72.55(13)
C(27)-Si(4)-C(8)	108.65(13)	C(8)-C(9)-Co(2)	71.09(13)
C(25)-Si(4)-C(26)	108.97(17)	C(9)-C(10)-C(6)	109.7(2)
C(27)-Si(4)-C(26)	108.35(16)	C(9)-C(10)-Co(2)	68.79(14)
C(8)-Si(4)-C(26)	108.35(12)	C(6)-C(10)-Co(2)	71.91(14)
C(28)-Si(5)-C(30)	109.92(19)	C(15)-C(11)-C(12)	105.05(19)
C(28)-Si(5)-C(29)	110.88(16)	C(15)-C(11)-Si(5)	127.02(19)
C(30)-Si(5)-C(29)	109.03(18)	C(12)-C(11)-Si(5)	127.37(17)
C(28)-Si(5)-C(11)	108.34(13)	C(15)-C(11)-Co(3)	69.82(13)
C(30)-Si(5)-C(11)	111.80(12)	C(12)-C(11)-Co(3)	68.27(12)
C(29)-Si(5)-C(11)	106.84(12)	Si(5)-C(11)-Co(3)	132.48(12)
C(31)-Si(6)-C(33)	111.99(14)	C(13)-C(12)-C(11)	111.5(2)
C(31)-Si(6)-C(32)	109.28(14)	C(13)-C(12)-Co(3)	72.00(12)
C(33)-Si(6)-C(32)	108.39(14)	C(11)-C(12)-Co(3)	72.13(12)
C(31)-Si(6)-C(13)	109.42(12)	C(12)-C(13)-C(14)	104.2(2)
C(33)-Si(6)-C(13)	109.17(12)	C(12)-C(13)-Si(6)	128.47(18)
C(32)-Si(6)-C(13)	108.52(12)	C(14)-C(13)-Si(6)	127.26(16)
C(2)-C(1)-C(5)	105.6(2)	C(12)-C(13)-Co(3)	68.67(12)
C(2)-C(1)-Si(1)	124.5(2)	C(14)-C(13)-Co(3)	68.50(13)
C(5)-C(1)-Si(1)	129.6(2)	Si(6)-C(13)-Co(3)	128.76(12)
C(2)-C(1)-Co(1)	69.51(14)	C(15)-C(14)-C(13)	110.2(2)
C(5)-C(1)-Co(1)	68.91(13)	C(15)-C(14)-Co(3)	71.81(14)
Si(1)-C(1)-Co(1)	131.38(11)	C(13)-C(14)-Co(3)	72.00(14)
C(1)-C(2)-C(3)	111.5(2)	C(14)-C(15)-C(11)	109.0(2)
C(1)-C(2)-Co(1)	71.24(14)	C(14)-C(15)-Co(3)	69.21(14)
C(3)-C(2)-Co(1)	71.46(14)	C(11)-C(15)-Co(3)	71.35(14)
C(4)-C(3)-C(2)	104.9(2)	O(1)-C(34)-Co(3)	140.06(19)
C(4)-C(3)-Si(2)	130.55(18)	O(1)-C(34)-Co(2)	139.02(18)
C(2)-C(3)-Si(2)	123.9(2)	Co(3)-C(34)-Co(2)	80.75(10)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{Si2}Co$}$_3P_4$(CO)] (25c).
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:
$-2\pi^2$ [$(ha^*)^2U_{11}$ + ... + $2hka^*b^*U_{12}$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	38(1)	44(1)	36(1)	-1(1)	15(1)	-4(1)
Co(2)	38(1)	40(1)	32(1)	2(1)	12(1)	1(1)
Co(3)	33(1)	41(1)	36(1)	1(1)	11(1)	-2(1)
P(1)	46(1)	48(1)	34(1)	-1(1)	11(1)	-8(1)
P(2)	56(1)	40(1)	47(1)	-2(1)	24(1)	-1(1)
P(3)	39(1)	44(1)	40(1)	5(1)	12(1)	0(1)
P(4)	36(1)	42(1)	34(1)	-2(1)	13(1)	-1(1)
Si(1)	39(1)	69(1)	62(1)	-12(1)	13(1)	-5(1)
Si(2)	65(1)	66(1)	54(1)	15(1)	22(1)	-1(1)
Si(3)	51(1)	53(1)	53(1)	-2(1)	19(1)	10(1)
Si(4)	110(1)	47(1)	40(1)	2(1)	33(1)	11(1)
Si(5)	52(1)	67(1)	44(1)	-15(1)	15(1)	-8(1)
Si(6)	40(1)	54(1)	61(1)	5(1)	21(1)	2(1)
C(1)	43(1)	52(2)	53(1)	-2(1)	23(1)	-7(1)
C(2)	48(2)	50(2)	54(1)	1(1)	24(1)	-9(1)
C(3)	48(2)	61(2)	46(1)	4(1)	24(1)	-10(1)
C(4)	54(2)	62(2)	44(1)	-5(1)	26(1)	-11(1)
C(5)	45(2)	56(2)	57(1)	-3(1)	27(1)	-3(1)
C(6)	47(2)	41(2)	35(1)	2(1)	11(1)	4(1)
C(7)	46(1)	43(2)	36(1)	4(1)	6(1)	4(1)
C(8)	62(2)	40(2)	35(1)	9(1)	19(1)	10(1)
C(9)	58(2)	45(2)	49(1)	10(1)	28(1)	7(1)
C(10)	51(2)	39(2)	41(1)	5(1)	15(1)	2(1)
C(11)	38(1)	46(2)	44(1)	-7(1)	8(1)	-8(1)
C(12)	37(1)	49(2)	42(1)	1(1)	6(1)	-5(1)
C(13)	36(1)	43(2)	50(1)	-1(1)	13(1)	-7(1)
C(14)	41(1)	45(2)	51(1)	2(1)	16(1)	-8(1)
C(15)	41(1)	41(2)	57(1)	-4(1)	15(1)	-3(1)
C(16)	74(2)	110(3)	76(2)	-34(2)	24(2)	-15(2)
C(17)	65(2)	136(4)	103(2)	-25(2)	31(2)	-39(2)
C(18)	84(3)	98(3)	112(3)	2(2)	-5(2)	16(2)
C(19)	101(3)	101(3)	75(2)	18(2)	-9(2)	-20(2)
C(20)	114(3)	120(4)	117(3)	44(2)	63(2)	47(3)
C(21)	111(3)	77(3)	94(2)	24(2)	38(2)	-16(2)
C(22)	76(2)	93(3)	102(2)	16(2)	52(2)	20(2)
C(23)	59(2)	75(2)	95(2)	10(2)	23(2)	19(2)
C(24)	88(2)	93(3)	81(2)	-36(2)	28(2)	8(2)
C(25)	159(4)	73(3)	70(2)	-18(2)	50(2)	-21(2)
C(26)	191(4)	77(3)	44(2)	5(2)	39(2)	30(3)
C(27)	140(3)	88(3)	89(2)	-6(2)	74(2)	27(2)
C(28)	126(3)	88(3)	68(2)	-9(2)	46(2)	-23(2)
C(29)	112(3)	121(4)	80(2)	-43(2)	43(2)	-50(3)
C(30)	81(2)	163(4)	73(2)	-23(2)	28(2)	34(3)
C(31)	74(2)	57(2)	79(2)	0(2)	27(2)	8(2)
C(32)	44(2)	76(3)	105(2)	-1(2)	20(2)	-1(2)
C(33)	67(2)	99(3)	76(2)	15(2)	42(2)	3(2)
C(34)	42(1)	43(2)	42(1)	6(1)	16(1)	-1(1)
O(1)	52(1)	64(1)	56(1)	-2(1)	30(1)	7(1)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{Si2}Co\}_3P_4(CO)$] (25c).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	270	-3035	3766	59
H(4)	693	-417	4916	61
H(5)	-531	41	3971	60
H(7)	-279	1429	2001	53
H(9)	2048	2339	2200	58
H(10)	1609	3483	2911	53
H(12)	3712	706	4851	54
H(14)	3123	2758	3393	54
H(15)	2276	3309	4004	56
H(16A)	-1363	-2824	2071	132
H(16B)	-546	-3103	2591	132
H(16C)	-620	-2040	2215	132
H(17A)	-2154	-2281	3389	152
H(17B)	-1710	-3318	3282	152
H(17C)	-2428	-2809	2750	152
H(18A)	-1333	-27	2516	164
H(18B)	-1911	-121	2878	164
H(18C)	-2170	-617	2232	164
H(19A)	2438	-2511	6049	156
H(19B)	1740	-1650	5892	156
H(19C)	2436	-1516	5640	156
H(20A)	2525	-2954	4662	167
H(20B)	1863	-3841	4374	167
H(20C)	2513	-4020	5016	167
H(21A)	1291	-4337	5601	140
H(21B)	639	-4328	4949	140
H(21C)	547	-3550	5439	140
H(22A)	-371	2131	3583	127
H(22B)	-975	1858	2936	127
H(22C)	-1164	2816	3296	127
H(23A)	-1292	3624	1979	116
H(23B)	-679	4587	2075	116
H(23C)	-1284	4576	2416	116
H(24A)	72	4778	3619	132
H(24B)	697	4845	3295	132
H(24C)	809	3977	3797	132
H(25A)	243	-957	904	148
H(25B)	-264	-341	1222	148
H(25C)	532	-950	1606	148
H(26A)	328	1042	225	157
H(26B)	672	2127	565	157
H(26C)	-176	1696	531	157
H(27A)	2166	-57	1688	145
H(27B)	2214	1061	1389	145
H(27C)	1912	24	990	145
H(28A)	2288	867	5895	137
H(28B)	3047	541	5744	137
H(28C)	2174	328	5277	137
H(29A)	3068	3195	6139	153
H(29B)	3247	3770	5616	153
H(29C)	3763	2763	5939	153
H(30A)	1113	2340	4703	158
H(30B)	1498	3497	4877	158
H(30C)	1308	2786	5354	158
H(31A)	3921	-895	3705	105
H(31B)	4591	-767	4344	105
H(31C)	4839	-947	3786	105

H(32A)	5568	1252	4703	115
H(32B)	5456	2208	4248	115
H(32C)	5873	1126	4169	115
H(33A)	4689	937	2907	114
H(33B)	4257	2009	2981	114
H(33C)	3754	939	2770	114

14.1.5 [{$Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}$] (**22c**)

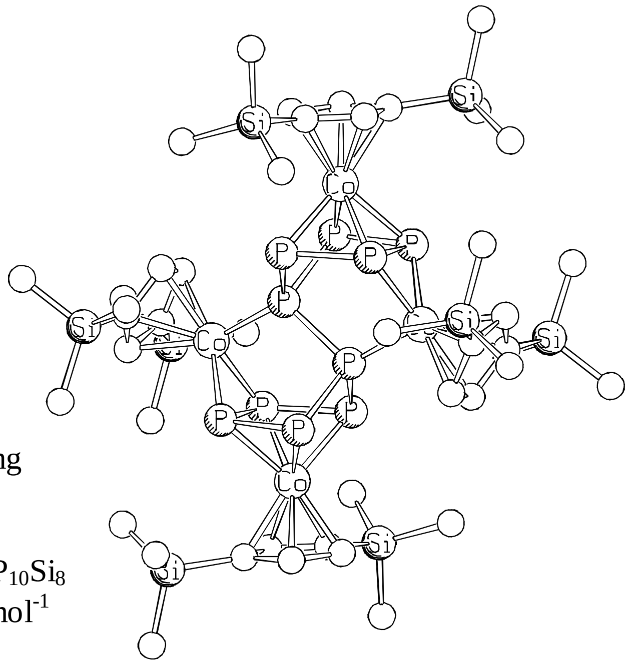


Tabelle 1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung

interne Benennung	**9806**	
Summenformel	$C_{50}H_{98}Co_4P_{10}Si_8$	
Molmasse	1469.42 $gmol^{-1}$	
Temperatur	293(2) K	
Strahlung	MoK_α	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Scanmodus	Ω–scans	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Zelldimensionen	a = 10.9820(10) Å	α = 109.180(10)°
	b = 14.117(2) Å	β = 102.050(10)°
	c = 14.6760(10) Å	γ = 109.890(10)°
Zellvolumen	1884.6(3) $Å^3$	
Formeleinheiten pro Zelle Z	1	
Berechnete Dichte	1.295 Mg/m^3	
Absorptionskoeffizient	1.234 mm^{-1}	
Kristallgröße	0.51 x 0.30 x 0.22 mm	
Gemessener θ-Bereich	2.05 bis 25.00°	
Anzahl der gemessenen Reflexe	7676	
Unabhängige Reflexe	6341 (Rint = 0.0246)	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.69819 und 0.60416	
Diffraktometer	Siemens P4	
Strukturlösung	Direkte Methoden	
Strukturlösungsprogramm	SHELXS-97 (Sheldrick, 1990)	
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares gegen F^2	
Strukturverfeinerungsprogramm	SHELXL-97 (Sheldrick, 1997)	
Daten / Restraints / Parameter	6341 / 5 / 339	
Endgültige R-Werte [I>2σ(I)]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0891	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0656, wR2 = 0.0997	
Wichtungsschema	$w=1/[\sigma^2(Fo^2)+(0.0399P)^2+0.9969P]$ mit $P=(Fo^2+2Fc^2)/3$	
GooF (alle Daten)	1.015	
Größtes Maximum und Minimum	0.519 und -0.255 $eÅ^{-3}$	

Tabelle 2. Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [$\{Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}$] (22c).
U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	-629(1)	-1720(1)	3162(1)	34(1)
Co(2)	-3532(1)	-831(1)	3398(1)	36(1)
P(1)	580(1)	-434(1)	4693(1)	34(1)
P(2)	-1437(1)	721(1)	3988(1)	39(1)
P(3)	-1764(1)	-784(1)	2738(1)	39(1)
P(4)	-2626(1)	-2126(1)	3459(1)	39(1)
P(5)	-2581(1)	-982(1)	4881(1)	40(1)
Si(1)	-1332(1)	-4515(1)	2971(1)	57(1)
Si(2)	-450(2)	-1683(1)	719(1)	58(1)
Si(3)	-6404(1)	-3586(1)	1732(1)	53(1)
Si(4)	-4113(2)	1154(1)	2498(1)	81(1)
C(1)	-5539(4)	-1361(3)	3426(3)	47(1)
C(2)	-5613(4)	-2021(3)	2419(3)	43(1)
C(3)	-5076(4)	-1238(3)	2023(3)	45(1)
C(4)	-4692(4)	-137(3)	2731(3)	52(1)
C(5)	-4975(4)	-229(4)	3612(3)	55(1)
C(6)	765(4)	-2422(3)	3159(3)	45(1)
C(7)	-591(4)	-3319(3)	2643(3)	41(1)
C(8)	-1205(4)	-3143(3)	1790(3)	42(1)
C(9)	-240(4)	-2196(3)	1743(3)	43(1)
C(10)	991(4)	-1752(3)	2610(3)	45(1)
C(21)	-8230(5)	-4082(4)	895(4)	86(2)
C(22)	-5437(5)	-3998(4)	904(4)	76(2)
C(23)	-6388(6)	-4168(5)	2699(5)	92(2)
C(41)	-2921(7)	1135(6)	1771(5)	114(2)
C(42)	-3328(7)	2421(4)	3762(6)	117(3)
C(43)	-5719(7)	1096(6)	1689(6)	148(4)
C(71)	-891(8)	-3996(6)	4386(4)	123(3)
C(72)	-540(9)	-5457(6)	2541(8)	158(4)
C(73)	-3247(6)	-5253(5)	2316(5)	100(2)
C(91)	508(8)	-2150(6)	-103(5)	107(2)
C(92)	-2325(6)	-2300(5)	-76(4)	92(2)
C(93)	342(6)	-124(4)	1331(5)	87(2)
C(11)	-2224(13)	-3015(9)	6604(9)	202(5)
C(12)	-3745(11)	-3580(9)	6049(12)	274(9)
C(13)	-4236(5)	-4697(7)	5242(8)	207(6)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für [{Cp^{Si2}Co}$_4$P$_{10}$] (22c).

Co(1)-C(6)	2.088(4)	C(11)-C(12)	1.480(9)
Co(1)-C(8)	2.106(3)	C(12)-C(13)	1.452(10)
Co(1)-C(10)	2.111(4)	C(13)-C(13)#2	1.475(10)
Co(1)-P(1)	2.1311(11)	C(6)-Co(1)-C(8)	65.11(15)
Co(1)-C(9)	2.149(4)	C(6)-Co(1)-C(10)	39.66(16)
Co(1)-C(7)	2.152(4)	C(8)-Co(1)-C(10)	64.98(15)
Co(1)-P(3)	2.2405(11)	C(6)-Co(1)-P(1)	93.28(11)
Co(1)-P(4)	2.2446(11)	C(8)-Co(1)-P(1)	158.39(11)
Co(2)-C(5)	2.069(4)	C(10)-Co(1)-P(1)	99.10(11)
Co(2)-C(1)	2.087(4)	C(6)-Co(1)-C(9)	66.22(15)
Co(2)-C(3)	2.103(4)	C(8)-Co(1)-C(9)	39.26(14)
Co(2)-C(4)	2.122(4)	C(10)-Co(1)-C(9)	38.98(14)
Co(2)-C(2)	2.130(3)	P(1)-Co(1)-C(9)	133.93(11)
Co(2)-P(2)	2.3108(12)	C(6)-Co(1)-C(7)	39.05(14)
Co(2)-P(5)	2.3196(12)	C(8)-Co(1)-C(7)	39.25(14)
Co(2)-P(3)	2.3355(11)	C(10)-Co(1)-C(7)	66.10(15)
Co(2)-P(4)	2.3753(11)	P(1)-Co(1)-C(7)	122.26(11)
P(1)-P(1)#1	2.1793(18)	C(9)-Co(1)-C(7)	66.66(15)
P(1)-P(2)#1	2.1948(14)	C(6)-Co(1)-P(3)	157.63(12)
P(1)-P(5)#1	2.1985(14)	C(8)-Co(1)-P(3)	106.33(11)
P(2)-P(3)	2.1573(14)	C(10)-Co(1)-P(3)	118.14(12)
P(2)-P(1)#1	2.1948(14)	P(1)-Co(1)-P(3)	93.95(4)
P(3)-P(4)	2.4743(15)	C(9)-Co(1)-P(3)	93.83(11)
P(4)-P(5)	2.1573(14)	C(7)-Co(1)-P(3)	143.23(11)
P(5)-P(1)#1	2.1985(14)	C(6)-Co(1)-P(4)	133.60(12)
Si(1)-C(72)	1.841(6)	C(8)-Co(1)-P(4)	101.20(11)
Si(1)-C(73)	1.855(6)	C(10)-Co(1)-P(4)	165.90(11)
Si(1)-C(7)	1.872(4)	P(1)-Co(1)-P(4)	93.44(4)
Si(1)-C(71)	1.849(6)	C(9)-Co(1)-P(4)	131.06(11)
Si(2)-C(92)	1.862(6)	C(7)-Co(1)-P(4)	101.69(11)
Si(2)-C(93)	1.865(5)	P(3)-Co(1)-P(4)	66.96(4)
Si(2)-C(9)	1.876(4)	C(5)-Co(2)-C(1)	39.60(16)
Si(2)-C(91)	1.865(5)	C(5)-Co(2)-C(3)	65.39(16)
Si(3)-C(2)	1.875(4)	C(1)-Co(2)-C(3)	65.51(16)
Si(3)-C(22)	1.854(5)	C(5)-Co(2)-C(4)	39.80(17)
Si(3)-C(21)	1.863(5)	C(1)-Co(2)-C(4)	66.71(17)
Si(3)-C(23)	1.860(6)	C(3)-Co(2)-C(4)	38.93(15)
Si(4)-C(41)	1.856(7)	C(5)-Co(2)-C(2)	66.69(15)
Si(4)-C(42)	1.866(6)	C(1)-Co(2)-C(2)	39.73(14)
Si(4)-C(4)	1.885(5)	C(3)-Co(2)-C(2)	39.28(15)
Si(4)-C(43)	1.868(6)	C(4)-Co(2)-C(2)	66.82(16)
C(1)-C(5)	1.408(6)	C(5)-Co(2)-P(2)	106.10(12)
C(1)-C(2)	1.434(5)	C(1)-Co(2)-P(2)	143.66(11)
C(2)-C(3)	1.423(6)	C(3)-Co(2)-P(2)	118.26(12)
C(3)-C(4)	1.408(5)	C(4)-Co(2)-P(2)	93.74(12)
C(4)-C(5)	1.428(6)	C(2)-Co(2)-P(2)	157.50(12)
C(6)-C(7)	1.419(5)	C(5)-Co(2)-P(5)	108.23(14)
C(6)-C(10)	1.425(6)	C(1)-Co(2)-P(5)	94.91(12)
C(7)-C(8)	1.431(5)	C(3)-Co(2)-P(5)	156.64(12)
C(8)-C(9)	1.430(5)	C(4)-Co(2)-P(5)	146.15(13)
C(9)-C(10)	1.422(5)	C(2)-Co(2)-P(5)	117.40(12)

P(2)-Co(2)-P(5)	85.02(4)	C(22)-Si(3)-C(21)	109.0(2)
C(5)-Co(2)-P(3)	146.59(14)	C(2)-Si(3)-C(23)	109.4(2)
C(1)-Co(2)-P(3)	158.27(11)	C(22)-Si(3)-C(23)	112.1(3)
C(3)-Co(2)-P(3)	97.28(12)	C(21)-Si(3)-C(23)	109.7(3)
C(4)-Co(2)-P(3)	108.89(13)	C(41)-Si(4)-C(42)	113.1(3)
C(2)-Co(2)-P(3)	118.55(11)	C(41)-Si(4)-C(4)	110.2(3)
P(2)-Co(2)-P(3)	55.33(4)	C(42)-Si(4)-C(4)	109.2(3)
P(5)-Co(2)-P(3)	98.14(4)	C(41)-Si(4)-C(43)	109.0(4)
C(5)-Co(2)-P(4)	149.76(14)	C(42)-Si(4)-C(43)	108.9(3)
C(1)-Co(2)-P(4)	112.02(13)	C(4)-Si(4)-C(43)	106.1(3)
C(3)-Co(2)-P(4)	119.00(11)	C(5)-C(1)-C(2)	108.7(4)
C(4)-Co(2)-P(4)	157.57(12)	C(5)-C(1)-Co(2)	69.5(2)
C(2)-Co(2)-P(4)	97.46(11)	C(2)-C(1)-Co(2)	71.8(2)
P(2)-Co(2)-P(4)	97.53(4)	C(3)-C(2)-C(1)	105.0(3)
P(5)-Co(2)-P(4)	54.69(4)	C(3)-C(2)-Si(3)	127.8(3)
P(3)-Co(2)-P(4)	63.36(4)	C(1)-C(2)-Si(3)	127.0(3)
Co(1)-P(1)-P(1)#1	111.43(6)	C(3)-C(2)-Co(2)	69.3(2)
Co(1)-P(1)-P(2)#1	124.26(5)	C(1)-C(2)-Co(2)	68.49(19)
P(1)#1-P(1)-P(2)#1	100.11(7)	Si(3)-C(2)-Co(2)	130.4(2)
Co(1)-P(1)-P(5)#1	124.26(6)	C(4)-C(3)-C(2)	111.6(4)
P(1)#1-P(1)-P(5)#1	101.18(6)	C(4)-C(3)-Co(2)	71.3(2)
P(2)#1-P(1)-P(5)#1	90.82(5)	C(2)-C(3)-Co(2)	71.4(2)
P(3)-P(2)-P(1)#1	99.52(5)	C(3)-C(4)-C(5)	105.3(4)
P(3)-P(2)-Co(2)	62.92(4)	C(3)-C(4)-Si(4)	126.9(4)
P(1)#1-P(2)-Co(2)	92.11(5)	C(5)-C(4)-Si(4)	127.5(3)
P(2)-P(3)-Co(1)	116.02(5)	C(3)-C(4)-Co(2)	69.8(2)
P(2)-P(3)-Co(2)	61.76(4)	C(5)-C(4)-Co(2)	68.1(2)
Co(1)-P(3)-Co(2)	114.11(5)	Si(4)-C(4)-Co(2)	131.0(2)
P(2)-P(3)-P(4)	98.86(5)	C(1)-C(5)-C(4)	109.4(4)
Co(1)-P(3)-P(4)	56.60(4)	C(1)-C(5)-Co(2)	70.9(2)
Co(2)-P(3)-P(4)	59.10(4)	C(4)-C(5)-Co(2)	72.1(2)
P(5)-P(4)-Co(1)	117.08(5)	C(7)-C(6)-C(10)	109.7(3)
P(5)-P(4)-Co(2)	61.34(4)	C(7)-C(6)-Co(1)	72.9(2)
Co(1)-P(4)-Co(2)	112.43(5)	C(10)-C(6)-Co(1)	71.0(2)
P(5)-P(4)-P(3)	98.58(5)	C(6)-C(7)-C(8)	104.8(3)
Co(1)-P(4)-P(3)	56.44(4)	C(6)-C(7)-Si(1)	126.5(3)
Co(2)-P(4)-P(3)	57.53(4)	C(8)-C(7)-Si(1)	128.5(3)
P(4)-P(5)-P(1)#1	98.88(5)	C(6)-C(7)-Co(1)	68.1(2)
P(4)-P(5)-Co(2)	63.97(4)	C(8)-C(7)-Co(1)	68.7(2)
P(1)#1-P(5)-Co(2)	91.78(5)	Si(1)-C(7)-Co(1)	130.39(19)
C(72)-Si(1)-C(73)	110.9(4)	C(7)-C(8)-C(9)	111.4(3)
C(72)-Si(1)-C(7)	107.4(3)	C(7)-C(8)-Co(1)	72.1(2)
C(73)-Si(1)-C(7)	110.0(2)	C(9)-C(8)-Co(1)	72.0(2)
C(72)-Si(1)-C(71)	109.1(4)	C(10)-C(9)-C(8)	105.2(3)
C(73)-Si(1)-C(71)	109.3(3)	C(10)-C(9)-Si(2)	125.9(3)
C(7)-Si(1)-C(71)	110.1(2)	C(8)-C(9)-Si(2)	128.7(3)
C(92)-Si(2)-C(93)	111.2(3)	C(10)-C(9)-Co(1)	69.1(2)
C(92)-Si(2)-C(9)	109.8(2)	C(8)-C(9)-Co(1)	68.8(2)
C(93)-Si(2)-C(9)	109.9(2)	Si(2)-C(9)-Co(1)	129.8(2)
C(92)-Si(2)-C(91)	110.1(3)	C(9)-C(10)-C(6)	108.8(3)
C(93)-Si(2)-C(91)	108.8(3)	C(9)-C(10)-Co(1)	71.9(2)
C(9)-Si(2)-C(91)	106.9(2)	C(6)-C(10)-Co(1)	69.3(2)
C(2)-Si(3)-C(22)	109.2(2)	C(11)-C(12)-C(13)	113.1(8)
C(2)-Si(3)-C(21)	107.4(2)	C(13)#2-C(13)-C(12)	113.2(9)

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x,-y,-z+1   #2 -x-1,-y-1,-z+1

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}$] (22c).
Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form:
$-2\pi^2$ [$(ha^*)^2U_{11}$ + ... + $2hka^*b^*U_{12}$]

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Co(1)	27(1)	32(1)	33(1)	6(1)	6(1)	13(1)
Co(2)	24(1)	36(1)	36(1)	6(1)	4(1)	13(1)
P(1)	24(1)	33(1)	34(1)	6(1)	4(1)	12(1)
P(2)	32(1)	34(1)	42(1)	12(1)	6(1)	14(1)
P(3)	34(1)	45(1)	34(1)	13(1)	9(1)	21(1)
P(4)	28(1)	32(1)	43(1)	9(1)	7(1)	10(1)
P(5)	31(1)	40(1)	39(1)	12(1)	10(1)	12(1)
Si(1)	64(1)	46(1)	67(1)	25(1)	26(1)	27(1)
Si(2)	75(1)	62(1)	54(1)	29(1)	33(1)	37(1)
Si(3)	32(1)	42(1)	59(1)	6(1)	3(1)	10(1)
Si(4)	59(1)	57(1)	110(1)	38(1)	-3(1)	24(1)
C(1)	25(2)	56(3)	47(2)	9(2)	13(2)	16(2)
C(2)	24(2)	45(2)	42(2)	6(2)	3(2)	13(2)
C(3)	30(2)	48(2)	40(2)	12(2)	-1(2)	14(2)
C(4)	32(2)	51(2)	60(3)	17(2)	0(2)	20(2)
C(5)	33(2)	52(3)	60(3)	4(2)	6(2)	25(2)
C(6)	38(2)	49(2)	46(2)	13(2)	12(2)	27(2)
C(7)	42(2)	35(2)	45(2)	10(2)	19(2)	21(2)
C(8)	43(2)	36(2)	35(2)	2(2)	12(2)	17(2)
C(9)	45(2)	42(2)	41(2)	11(2)	18(2)	23(2)
C(10)	34(2)	46(2)	53(2)	14(2)	19(2)	22(2)
C(21)	38(3)	64(3)	98(4)	1(3)	-5(3)	12(2)
C(22)	58(3)	66(3)	65(3)	-5(2)	10(2)	26(3)
C(23)	76(4)	82(4)	116(5)	52(4)	31(4)	25(3)
C(41)	115(5)	110(5)	136(6)	86(5)	38(5)	43(5)
C(42)	94(5)	50(3)	160(6)	21(4)	-3(4)	31(3)
C(43)	92(5)	107(5)	206(9)	83(6)	-33(5)	40(4)
C(71)	143(6)	100(5)	77(4)	53(4)	16(4)	1(4)
C(72)	189(8)	104(5)	309(12)	128(7)	179(9)	114(6)
C(73)	76(4)	77(4)	115(5)	51(4)	10(4)	4(3)
C(91)	171(7)	128(5)	105(5)	74(4)	103(5)	105(5)
C(92)	95(4)	110(5)	66(3)	43(3)	12(3)	46(4)
C(93)	106(5)	67(3)	115(5)	53(3)	62(4)	42(3)
C(11)	232(14)	158(10)	201(12)	59(9)	104(11)	73(10)
C(12)	235(17)	229(17)	380(3)	93(17)	120(18)	159(15)
C(13)	231(15)	277(17)	237(15)	165(14)	137(15)	165(17)

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten [x 10^4] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$Å^2$ x 10^3] für [{$Cp^{Si2}Co\}_4P_{10}$] (22c).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-5817	-1635	3882	57
H(3)	-4991	-1430	1378	54
H(5)	-4812	367	4216	66
H(6)	1410	-2290	3765	54
H(8)	-2115	-3589	1326	51
H(10)	1810	-1127	2789	53
H(21A)	-8718	-3823	1313	120
H(21B)	-8678	-4884	554	120
H(21C)	-8233	-3793	386	120
H(22A)	-5464	-3678	419	106
H(22B)	-5856	-4798	534	106
H(22C)	-4489	-3731	1329	106
H(23A)	-5450	-3987	3073	129
H(23B)	-6926	-4966	2351	129
H(23C)	-6782	-3853	3173	129
H(41A)	-2697	1762	1606	160
H(41B)	-3363	453	1144	160
H(41C)	-2085	1179	2188	160
H(42A)	-2481	2474	4172	164
H(42B)	-3966	2365	4122	164
H(42C)	-3132	3076	3640	164
H(43A)	-5480	1741	1551	207
H(43B)	-6352	1086	2053	207
H(43C)	-6150	431	1049	207
H(71A)	-1408	-4588	4536	172
H(71B)	-1119	-3384	4638	172
H(71C)	85	-3746	4717	172
H(72A)	-920	-6092	2680	221
H(72B)	446	-5065	2907	221
H(72C)	-733	-5704	1812	221
H(73A)	-3480	-5496	1583	141
H(73B)	-3640	-4755	2570	141
H(73C)	-3613	-5891	2454	141
H(91A)	83	-2952	-445	149
H(91B)	1457	-1878	323	149
H(91C)	478	-1861	-611	149
H(92A)	-2772	-1939	312	129
H(92B)	-2753	-3085	-255	129
H(92C)	-2417	-2194	-696	129
H(93A)	666	147	865	122
H(93B)	1107	165	1961	122
H(93C)	-341	117	1482	122
H(11A)	-1888	-3565	6572	283
H(11B)	-2011	-2540	7314	283
H(11C)	-1786	-2572	6286	283
H(12A)	-4006	-3131	5744	356
H(12B)	-4201	-3628	6543	356
H(13A)	-3853	-4643	4713	269
H(13B)	-3896	-5123	5534	269

Dank

Zum Abschluß dieser Arbeit möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn Dr. *G. Wolmershäuser* für die Aufnahme aller Röntgenstrukturen und seine stete Diskusssions- und Hilfsbereitschaft.

- Herrn Prof. Dr. *H. Sitzmann* für die Überlassung der Synthesevorschrift von $HCp^{3/2}$ vor deren Veröffentlichung sowie für hilfreiche Ratschläge bei der Herstellung von Carbonylkomplexen.

- Frau Dr. *G. Hornung* für die Aufnahme von Massenspektren.

- Frau Dr. *C. Hofmann*, Frau Dipl.-Chem. *B. Koch*, Frau Dipl.-Chem. *K. Mast*, Frau *H. Ruzek* und den Herren Dipl.-Chem. *T. Hilt* und *S. Weigel* für die Aufnahme einiger NMR-Spektren.

Die Studierenden *J. Frunzke*, *M. Krein* und *M. Zeiger* haben im Rahmen ihres AC-II/2-Praktikums mit vollem Engagement an den experimentellen Arbeiten mitgewirkt.

Lebenslauf

Angaben zur Person

Name:	Thomas Völmecke
Geburtsdatum:	30. Mai 1969
Geburtsort:	Frankenthal/Pfalz
Nationalität:	deutsch

Schulbildung

1975-1979	Grundschule Beindersheim
1979-1988	Staatl. Karolinengymnasium Frankenthal/Pfalz
1988	Allgem. Hochschulreife
1988-1990	Zivildienst

Studium

1990-1992	Universität Kaiserslautern, Grundstudium Chemie, Vordiplom
1992-1995	Hauptstudium mit Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. J. Scherer
1995	Diplom in Chemie, Preisträger der Professor Dr. Drs. h.c. Adolf Steinhofer-Stiftung
1995-98	Anfertigung einer Doktorarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. O. J. Scherer
1995-98	wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Kaiserslautern