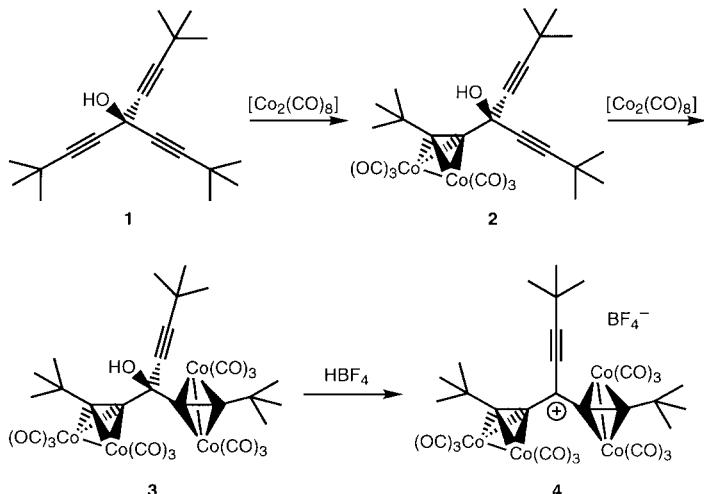


- Ergebnisse wurden unter denselben Bedingungen erhalten. Wir werden weitere, ausführliche Daten von **II–VIII** veröffentlichen.
- [13] U. Pachmann, R. Rigler, *Exp. Cell Res.* **1972**, *72*, 602–608.  
 [14] M. Nastasi, K. M. Morris, D. M. Rayner, V. L. Selygy, A. G. Szabo, D. F. Williams, R. E. Williams, R. W. Yip, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3979–3986.  
 [15] C. A. M. Seidel, A. Schulz, M. H. M. Sauer, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5541–5553.  
 [16] a) H. Sugiyama, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7063–7068; b) I. Saito, M. Takayama, H. Sugiyama, K. Nakatani, *ibid.* **1995**, *117*, 6406–6407; c) S. Steenken, S. V. Javanovic, *ibid.* **1997**, *119*, 617–618.  
 [17] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, 1984.  
 [18] Während des photophysikalischen Experiments wurde keine Zersetzung der Probe festgestellt.  
 [19] B. A. Jacobs, M. R. Mauk, W. D. Funk, A. T. Ross, MacGillivray, A. G. Mauk, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4390–4394.  
 [20] P. Siddarth, R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 3213–3217.  
 [21] Wir haben versucht, mit einem Nanosekunden-Transienten-Absorptionsspektrometer die transienten Absorptionsspektren zu messen. Da jedoch erstens der Absorptionskoeffizient des oxidierten Guanins sehr klein ist ( $\epsilon < 2000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bei 450–650 nm), zweitens das Absorptionsspektrum vollkommen von der Fluoreszenz von ACMA überlagert ist und drittens die Geschwindigkeit des umgekehrten Elektronentransfers sehr hoch sein dürfte ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ ;  $\tau < 10^{-9} \text{ s}$ ), ist dieses Experiment noch nicht gelungen.  
 [22] D. N. Beratan, J. N. Betts, J. N. Onuchic, *Science* **1991**, *252*, 1285–1288.  
 [23] C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature* **1992**, *355*, 796–802.  
 [24] S. Priyadarshy, S. M. Risser, D. N. Beratan, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17678–17682.  
 [25] a) A. K. Felts, W. T. Pollard, R. A. Friesner, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2929–2940; b) E. J. C. Olson, D. H. Hörmann, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 299–303.  
 [26] H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 508–515.  
 [27] C. A. Naleway, L. A. Curtiss, J. R. Miller, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8434–8437.

kernen ( $\text{Mo}_2\text{C}_2$ ,<sup>[7]</sup>  $\text{MoCoC}_2$ ,<sup>[7a, 8, 11]</sup>  $\text{W}_2\text{C}_2$ <sup>[9]</sup> und  $\text{CoFeC}_2$ <sup>[11]</sup>). Sowohl die Synthese als auch die Struktur des durch  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -Cluster stabilisierten Propargylkations wurden gründlich untersucht.<sup>[12]</sup> Nach NMR-Untersuchungen<sup>[13–15]</sup> weist es in zweifacher Hinsicht eine fluktuierende Struktur auf: Es liegt zum einen eine niedrigenergetische *antara-faciale* Bewegung des kationischen Zentrums in Richtung des einen oder anderen Metallatoms, zum anderen eine energiereiche Rotation um die Bindung zwischen dem kationischen Zentrum und dem Cluster („apicale“ C=C-Bindung) vor.<sup>[14]</sup> Obwohl das  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -komplexierte Propargylkation schon vor 20 Jahren isoliert wurde,<sup>[13a]</sup> war die Kristallstruktur eines derartigen Kations bislang unbekannt.<sup>[2, 12]</sup>

Wir berichten hier über die Synthese und die erste röntgenographische Charakterisierung eines zweifach  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -stabilisierten Propargylkations, die Teil unserer Untersuchungen über die Chemie  $\pi$ -gebundener Organometallradikale und -Carbokationen sind.<sup>[16]</sup> Durch die Einführung zweier ladungsstabilisierender Metallalkingruppen in  $\alpha$ -Stellung zum kationischen Zentrum streben wir an, die thermische Stabilität und Kristallinität der Zielverbindung zu erhöhen. Die Ausgangsverbindung **1** wurde in Abwandlung einer Literaturvorschrift<sup>[17]</sup> synthetisiert (55%, Schema 1).



Schema 1. Synthese von **4** aus dem Triin **1**.

## Synthese und Struktur eines $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -komplexierten Propargylkations\*\*

Gagik G. Melikyan,\* Stephen Bright, Todd Monroe, Kenneth I. Hardcastle und Joana Ciurash

Die stark stabilisierende Wirkung von ein- und mehrkernigen Übergangsmetallclustern auf benachbarte carbokationische Zentren ist gut dokumentiert.<sup>[1–3]</sup> Viele homo- und heteronukleare Metallkomplexe wurden durch NMR-Spektroskopie strukturell charakterisiert.<sup>[4]</sup> Dagegen konnte die Röntgenbeugung wegen der thermischen Labilität und geringen Kristallinität der Salze von Organometallkationen nur vereinzelt angewendet werden. Als erstes wurden Ferrocenyl-<sup>[5]</sup> und Bis(tricarbonylcyclobutadienyleisen)-stabilisierte<sup>[6]</sup> Methylkationen beschrieben, später folgten Verbindungen<sup>[7–11]</sup> mit tetraedrisch (oder quasi-tetraedrisch) umgebenen Metall-

[\*] Prof. G. G. Melikyan, S. Bright, T. Monroe, Prof. K. I. Hardcastle, J. Ciurash

Department of Chemistry, California State University Northridge Northridge, CA 91330 (USA)  
 Telefax: Int. + 818/677-2912  
 E-mail: hcchm025@csun.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Office of Graduate Studies und vom College of Science and Mathematics, California State University Northridge, gefördert.

Die Dreifachbindungen von **1** wurden nacheinander mit  $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -Gruppen<sup>[18]</sup> unter Bildung des Mono- und Dicusters **2** bzw. **3**<sup>[19]</sup> geschützt (Abb. 1). Die Umsetzung von **3** mit  $\text{HBF}_4^-$  lieferte das Salz **4** des entsprechenden Komplexkations, einen schwarzen, bei Raumtemperatur an Luft stabilen Festkörper, der sich in Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Aceton) allerdings schnell zersetzt.

Die Struktur von **4** wurde anhand von Tieftemperatur-<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ( $-80^\circ\text{C}$ ) und Röntgenbeugungsmessungen ( $-105^\circ\text{C}$ ) bestimmt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die *tert*-Butylgruppen im Vergleich zu denen des neutralen Dicusters **3** entschirmt. Die Absolutwerte von  $\Delta\delta$  für die Substituenten an der unkomplexierten und den komplexierten Dreifachbindungen von 0.128 bzw. 0.076 deuten auf eine höhere Empfindlichkeit ersterer gegenüber der Bildung eines kationischen Zentrums hin. Einkristalle von **4** (Abb. 2)

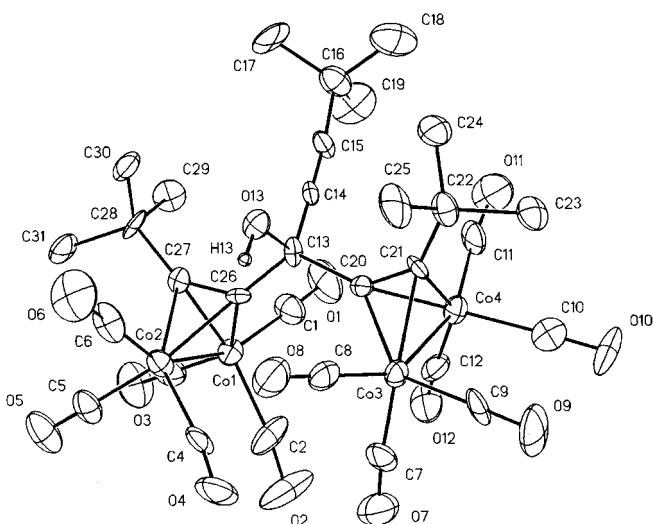


Abb. 1. Röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur des Komplexes 3 (thermische Ellipsoide, 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: C13-C20 1.49(2), C13-C26 1.53(2), C13-C14 1.43(2), C13-Co1 3.29(1), C13-Co2 3.25(1), C13-Co3 3.26(1), C13-Co4 3.25(1); C14-C13-C20 108.9(11), C14-C13-C26 108.0(10), C20-C13-C26 119.5(12), C14-C13-O13 108.0(12), C20-C13-O13 106.0(10), C26-C13-O13 105.9(10), C27-C26-C13 133.6(12), C21-C20-C13 134.8(13); C28-C27-C26-C13 4.8(1), C22-C21-C20-C13 4.4(1); Winkel zwischen den Bindungen C26-C27 und Co1-Co2 89.2(5), zwischen C20-C21 und Co3-Co4 90.1(5), zwischen Co1-Co2 und Co3-Co4 24.2(4).

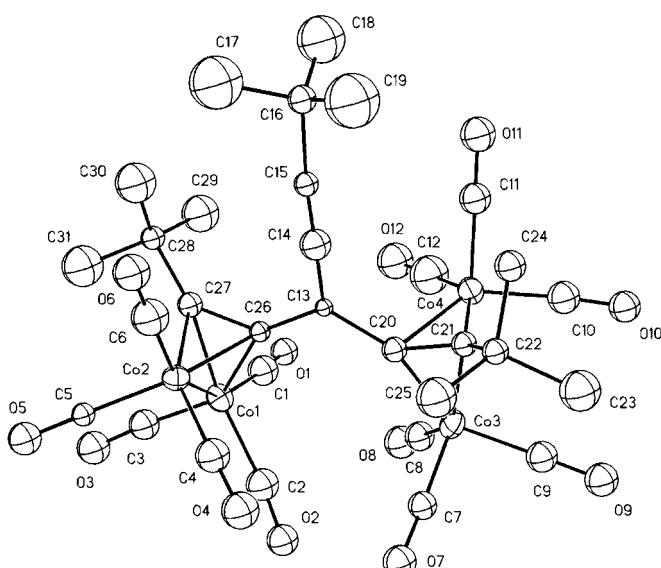


Abb. 2. Röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von 4 (thermische Ellipsoide, 30 % Wahrscheinlichkeit, anisotrope Verfeinerung nur für die Co-Atome). Ausgewählte Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ]: C13-C20 1.45(2), C13-C26 1.51(2), C13-C14 1.34(2), C13-Co1 3.07(1), C13-Co2 2.81(1), C13-Co3 3.27(1), C13-Co4 2.89(1); C14-C13-C20 120.5(11), C14-C13-C26 118.6(11), C20-C13-C26 120.9(10), C27-C26-C13 135.5(12), C21-C20-C13 135.9(12); C28-C27-C26-C13 55(1), C22-C21-C20-C13 43(1); Winkel zwischen den Bindungen C26-C27 und Co1-Co2 82.3(6), zwischen C20-C21 und Co3-Co4 89.7(6), zwischen Co1-Co2 und Co3-Co4 88.0(5).

wurden durch langsames Kristallisieren aus einer Lösung in Diethylether bei  $-20^\circ\text{C}$  erhalten.<sup>[20]</sup> Bei der Bildung des Kations ändert sich die Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms (C13) zu  $\text{sp}^2$ , was durch die nahezu planare (Out-

of-plane-Winkel  $<0.5^\circ$ ) und fast ideal trigonale Anordnung ( $119-121^\circ$ ) belegt wird. Die kovalenten Bindungen um das kationische Zentrum sind wegen des erhöhten s-Charakters der Hybrid-Orbitale leicht verkürzt. Bemerkenswerterweise reagiert die C13-C14-Bindung in Nachbarschaft zur nichtkoordinierten Dreifachbindung sensibler auf die Bildung des Kations ( $1.43 \text{ \AA}$  in 3,  $1.34 \text{ \AA}$  in 4) als die Bindungen zu den koordinierten Dreifachbindungen (C13-C20 1.49 bzw.  $1.45 \text{ \AA}$ ; C13-C26 1.53 bzw.  $1.51 \text{ \AA}$ ). Die Geometrie der koordinierten Dreifachbindungen (Winkel C27-C26-C13 und C21-C20-C13) ist überraschenderweise unabhängig von der Ladung und Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms (3:  $134-135$ , 4:  $136^\circ$ ). Ein wichtiges strukturelles Charakteristikum zweikerniger Metallkomplexe ist die Bandbreite möglicher Anordnungen der  $\text{C}\equiv\text{C}$ - und Metall-Metall-Bindungen von aufeinander senkrecht stehend bis nahezu parallel und  $\sigma$ -gebunden.<sup>[3]</sup> In 3 betragen die entsprechenden Winkel  $89.2$  und  $90.1^\circ$ . Die Entstehung der positiven Ladung am zentralen Kohlenstoffatom führt zu einer Nichtäquivalenz der Metallcluster (Winkel zwischen den Bindungen C26-C27 und Co1-Co2 82.3, zwischen den Bindungen C20-C21 und Co3-Co4 89.7°), von denen einer eine schräge Geometrie annimmt, die  $7.7^\circ$  von der senkrechten Orientierung abweicht. Mit diesen Konfigurationsänderungen gehen eine Verdrillung des  $\pi$ -gebundenen Liganden und eine Verschiebung des Zentrums der positiven Ladung in Richtung einer der Dreifachbindungen einher. Ersteres zeigt sich in der Größe der Diederwinkel C28-C27-C26-C13 und C22-C21-C20-C13: In der Vorstufe 3 mit fast ungestörter linearer Anordnung sind beide Winkel klein ( $4.8$  bzw.  $4.4^\circ$ ). Die Bildung der positiven Ladung an C13 bewirkt eine bevorzugte Koordination dieses Zentrums an eines der Metallatome jedes Clusters, und folglich eine starke Verdrillung (Diederwinkel  $55$  bzw.  $43^\circ$ ). Dieser Befund wird durch die Analyse der Abstände zwischen dem kationischen Zentrum C13 und den vier Cobaltatomen bekräftigt: In 3 ist das zentrale Kohlenstoffatom gleichweit von den Metallatomen entfernt (die Abweichungen von der mittleren C13-Co-Bindungslänge betragen  $0.04 \text{ \AA}$  für C13-Co1 und C13-Co2 sowie  $0.01 \text{ \AA}$  für C13-Co3 und C13-Co4). Dagegen befindet sich C13 in 4  $0.26 \text{ \AA}$  näher an Co2 und sogar  $0.38 \text{ \AA}$  näher an Co4; die kleinsten C13-Co-Abstände betragen  $2.81$  und  $2.89 \text{ \AA}$  für C13-Co2 bzw. C13-Co4.

### Experimentelles

**2:** a) **1** wurde nach Lit.<sup>[17]</sup> in 54.6 % Ausbeute erhalten.  $R_f$  (DC, Petrolether/Diethylether, 10/1) = 0.40; Schmp.  $101-102^\circ\text{C}$  (im verschlossenen Rohr); Schmp.  $102-103^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.24$  (s,  $27 \text{ H}$ ;  $t\text{Bu}$ ),  $2.64$  (s,  $1 \text{ H}$ ; OH). b) Monokomplexierung von **1**: Eine Lösung von  $376 \text{ mg} [\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  (1.1 mmol) in wasserfreiem Diethylether (15 mL) wurde bei Raumtemperatur unter Schutzgas zu einer kräftig gerührten Lösung von **1** (272 mg, 1 mmol) in wasserfreiem Diethylether (20 mL) getropft. Nach der Zugabe (55 min) wurde die Reaktionsmischung 2 h gerührt (dünnschichtchromatographische Kontrolle). Der Ether wurde im Vakuum verdampft. Nach chromatographischer Trennung des Rückstands an Kieselgel wurde **2** (483 mg, 86.5 %) in Form dunkelroter Kristalle erhalten.  $R_f$  (DC, Petrolether/Diethylether 15/1) = 0.74; Schmp.  $110-122^\circ\text{C}$  (Zersetzung, verschlossenes Rohr);  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.21$  (s,  $18 \text{ H}$ ;  $t\text{Bu}$ ),  $1.41$  (s,  $9 \text{ H}$ ;  $t\text{Bu}$ ),  $2.70$  (s,  $1 \text{ H}$ ; OH); FAB-MS:  $m/z$  (%): 557 (16) [ $M^+ - \text{H}$ ], 530 (100) [ $M^+ - \text{CO}$ ], 390 (15) [ $M^+ - 6\text{CO}$ ]; C,H-Analyse ( $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{Co}_2$ , 558.4): ber. C 53.78, H 5.05; gef. C 53.89, H 5.09.

**3:** Analog wurden durch Umsetzung von 407 mg **2** (0.73 mmol), in wasserfreiem Diethylether (20 mL) mit 250 mg  $[Co_2(CO)_8]$  (0.73 mmol) in wasserfreiem Diethylether (15 mL) dunkelrote Kristalle von **3** (439 mg, 71.3 %) erhalten.:  $R_f$  (DC, Petrolether) = 0.23; Schmp. 84–101 °C (Zersetzung, verschlossenes Rohr);  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ , –80 °C, TMS):  $\delta$  = 1.09 (s, 9 H; *t*Bu), 1.40 (s, 18 H; 2*t*Bu), 3.11 (s, 1 H; OH);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_2Cl_2$ , –70 °C, TMS):  $\delta$  = 27.32, 29.00, 32.41, 36.26, 71.50, 84.34, 92.68, 100.41, 115.04, 200.25; FAB-MS: *m/z* (%): 843 (6) [ $M^+ - H$ ], 788 (6) [ $M^+ - 2CO$ ], 508 (14) [ $M^+ - 12CO$ ]; C,H-Analyse ( $C_{31}H_{28}O_1Co_4$ , 844.3): ber. C 44.10, H 3.34; gef. C 43.98, H 3.41. Die Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 1) wurden durch Methanoldampfdiffusion in eine Pentanlösung von **3** erhalten.

**4:** 58 mg  $HBF_4 \cdot Et_2O$  (0.36 mmol) wurde zu einer Lösung von 101 mg **3** (0.12 mmol) in wasserfreiem Diethylether (30 mL) bei –20 °C unter Schutzgas getropft (15 min). Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 1 h gerührt. Die überstehende organische Lösung wurde mit einer Spritze entfernt, der Bodenkörper wurde sorgfältig mit wasserfreiem Diethylether gewaschen (4 × 20 mL). Das erhaltene **4** (96 mg, 88.1 %) lag als schwarzer Festkörper vor.  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CD_2Cl_2$ , –80 °C, TMS):  $\delta$  = 1.22 (s, *t*Bu), 1.48 (s, 2*t*Bu);  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_2Cl_2$ , –70 °C, TMS):  $\delta$  = 12.25, 14.90, 32.00 (br.), 65.74, 83.58, 194–200 (br.) Durch langsame Zugabe von  $HBF_4$  zu einer Lösung von **3** in Diethylether bei –20 °C wurden Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten (Abb. 2).

Eingegangen am 9. Juni 1997 [Z10527]

**Stichwörter:** Alkinkomplexe • Cobalt • Kationen • Strukturen • Aufklärung

- [1] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, Kap. 7, S. 17–20; *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 1 (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**, Kap. 11, 14,16; siehe auch: T. Laube in *Stable Carbocation Chemistry* (Hrsg.: G. K. S. Prakash, P. von R. Schleyer), Wiley, New York, **1996**, S. 453–496.
- [2] M. J. McGlinchey, L. Girard, R. Ruffolo, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 331–381.
- [3] G. G. Melikyan, K. M. Nicholas in *Modern Acetylene Chemistry* (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, **1995**, S. 99–138.
- [4] M. F. D'Agostino, C. S. Frampton, M. J. McGlinchey, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 145–166; P. A. Downton, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1992**, *11*, 3281–3286; D. Seyferth, J. S. Merola, C. S. Eschbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4124–4131; M. Acampora, A. Ceccon, M. D. Farra, G. Giacometti, G. Rigatti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1977**, 483–486; G. A. Olah, S. H. Yu, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1694–1697; N. M. Loim, L. A. Malutschenko, Z. N. Parnes, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *108*, 363–369; L. L. Troitskaya, V. I. Sokolov, V. I. Bakhmutov, O. A. Reutov, M. Gruselle, C. Cordier, G. Joauen, *ibid.* **1989**, *364*, 195–206.
- [5] S. Lupon, M. Kapon, M. Cais, F. H. Herbstein, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 1104–1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 1025–1027; R. L. Sime, R. J. Sime, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 892–896; U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 89–98.
- [6] R. E. Davis, H. D. Simpson, N. Grice, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6688–6690.
- [7] a) M. Gruselle, H. E. Hafa, M. Nikolski, G. Joauen, J. Vaissermann, L. Li, M. McGlinchey, *Organometallics* **1993**, *12*, 4917–4925; b) A. Meyer, D. J. McCabe, M. D. Curtis, *ibid.* **1987**, *6*, 1491–1498; c) I. V. Barinov, O. A. Reutov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, V. I. Sokolov, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *418*, C24–C27.
- [8] M. Kondratenko, H. Hafa, M. Gruselle, J. Vaissermann, G. Joauen, M. J. McGlinchey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6907–6913.
- [9] S. F. T. Froom, M. Green, K. R. Nagle, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1305–1307.
- [10] C. Cordier, M. Gruselle, J. Vaissermann, I. Bakhmutov, V. I. Sokolov, G. Joauen, *Organometallics* **1992**, *11*, 3825–3832.
- [11] D. Osella, G. Dutto, G. Joauen, A. Vessieres, P. R. Raithby, L. Benedetto, M. J. McGlinchey, *Organometallics* **1993**, *12*, 4545–4552.
- [12] K. M. Nicholas, *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 207–214; A. Caffyn, K. M. Nicholas in *Comprehensive Organomet. Chem.*, Vol. 12 (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 685.
- [13] a) R. E. Connor, K. M. Nicholas, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *125*, C45–C48; b) S. Padmanabhan, K. M. Nicholas, *ibid.* **1983**, *268*, C23–C27.
- [14] S. L. Schreiber, M. T. Klimas, T. Sammakia, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5749–5759.
- [15] S. C. Benneth, M. A. Phipps, M. J. Went, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 225–226.
- [16] G. G. Melikyan, V. M. Mkrtchyan, K. A. Atanesyan, G. Kh. Asaryan, Sh. O. Badanyan, *Bioorg. Khim.* **1990**, *16*, 1000–1001 [Chem. Abstr. **1992**, *113*, 23095j]; G. G. Melikyan, A. Mineif, O. Vostrowsky, H. J. Bestmann, *Synthesis* **1991**, 633–636; G. G. Melikyan, O. Vostrowsky, W. Bauer, H. J. Bestmann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *423*, C24–C27; G. G. Melikyan, A. Deravakian, *ibid.* **1997**, *544*, 143–145.
- [17] C. Tseng, K. Migliorese, S. I. Miller, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 377–383.
- [18] H. Greenfield, H. W. Sternberg, R. A. Friedel, J. H. Wotiz, R. Markby, I. Wender, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 120–124.
- [19] a) Kristallstrukturanalyse von **3**: orthorhomatisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61),  $a = 17.277(5)$ ,  $b = 19.393(7)$ ,  $c = 21.190(8)$  Å,  $Z = 8$ ,  $V = 7100(4)$  Å $^3$ ,  $\rho_{ber.} = 1.58$  g cm $^{-3}$ , Kristallabmessungen  $0.12 \times 0.20 \times 0.37$  mm $^3$ ,  $\mu = 1.90$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 3408$ ; 10912 Reflexe mit  $3.7 < 2\theta < 40.0^\circ$ . Strukturlösung und Verfeinerung für 3316 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  und 433 Parametern, max./min. empirische Absorptionskorrektur, 0.999/0.878;  $R = 0.077$ ;  $R_w = 0.168$ , max./min. Restelektronendichte 0.64/–1.13 e Å $^{-3}$ . b) Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Strukturlösung und Verfeinerung wurden durchgeführt mit DEC3000 und Personalcomputern mit den Programm paketen Open MolEN und SHELXTL Version 5.0 sowie der Patterson-Fourier-Methode. Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen eingesetzt (HFIX). b) Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100541“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [20] Kristallstrukturanalyse von **4**: tetragonal, Raumgruppe *P4<sub>2</sub>2<sub>1</sub>* (Nr. 96),  $a = 16.562(6)$ ,  $c = 26.637(11)$  Å,  $Z = 8$ ,  $V = 7307(5)$  Å $^3$ ,  $\rho_{ber.} = 1.66$  g cm $^{-3}$ , Kristallabmessungen  $0.07 \times 0.10 \times 0.23$  mm $^3$ ,  $\mu = 1.86$  mm $^{-1}$ ,  $F(000) = 3664$ ; 9927 Reflexe mit  $2.9 < 2\theta < 35.0^\circ$ . Der Kristall wurde unter Paratonöl präpariert, und alle Messungen wurden bei –105 °C durchgeführt. Die Strukturlösung und isotrope Verfeinerung (DAMP-1000), ausgenommen der Co-Atome, für 2469 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$  und 227 Parametern, ohne Absorptionskorrektur, gaben  $R = 0.104$  und  $R_w = 0.175$ ; max./min. Restelektronendichte 0.75/–0.59 e Å $^{-3}$ .<sup>[19b]</sup>