

- 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. Seligy, 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. Siddharth, 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 (10^9 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.

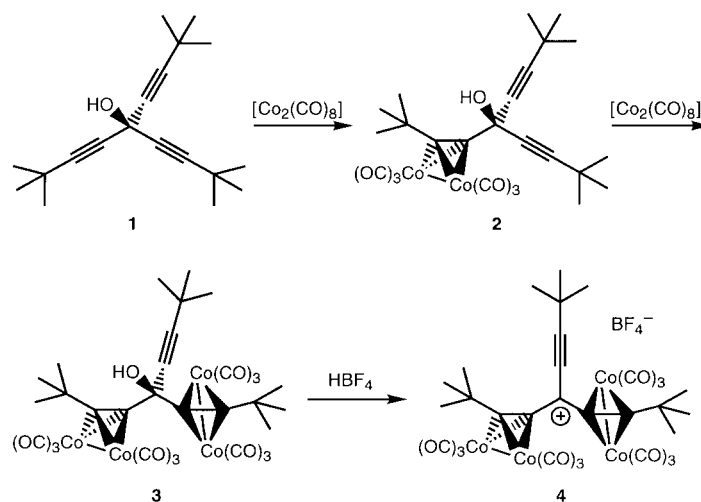
Synthese und Struktur eines $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -komplexierten Propargylkations**

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.^[1–3] Viele homo- und heteronucleare Metallkomplexe wurden durch NMR-Spektroskopie strukturell charakterisiert.^[4] Dagegen konnte die Röntgenbeugung wegen der thermischen Labilität und geringen Kristallinität der Salze von Organometallkationen nur vereinzelt angewendet werden. Als erstes wurden Ferrocenyl-^[5] und Bis(tricarbonylcyclobutadienyleisen)-stabilisierte^[6] Methylkationen beschrieben, später folgten Verbindungen^[7–11] mit tetraedrisch (oder quasi-tetraedrisch) umgebenen Metall-

kernen (Mo_2C_2 ,^[7] MoCoC_2 ,^[7a, 8, 11] W_2C_2 ^[9] und CoFeC_2 ^[11]). Sowohl die Synthese als auch die Struktur des durch $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -Cluster stabilisierten Propargylkations wurden gründlich untersucht.^[12] Nach NMR-Untersuchungen^[13–15] weist es in zweifacher Hinsicht eine fluktuierende Struktur auf: Es liegt zum einen eine niedrigerenergetische *antara*-faciale Bewegung des kationischen Zentrums in Richtung des einen oder anderen Metallatoms, zum anderen eine energie-reiche Rotation um die Bindung zwischen dem kationischen Zentrum und dem Cluster („apicale“ C=C-Bindung) vor.^[14] Obwohl das $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -komplexierte Propargylkation schon vor 20 Jahren isoliert wurde,^[13a] war die Kristallstruktur eines derartigen Kations bislang unbekannt.^[2, 12]

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 π -gebundener Organometallradikale und -Carbokationen sind.^[16] Durch die Einführung zweier ladungsstabilisierender Metallalkylgruppen in α -Stellung zum kationischen Zentrum strebten wir an, die thermische Stabilität und Kristallinität der Zielverbindung zu erhöhen. Die Ausgangsverbindung **1** wurde in Abwandlung einer Literaturvorschrift^[17] synthetisiert (55 %, Schema 1).



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

Die Dreifachbindungen von **1** wurden nacheinander mit $[\text{Co}_2(\text{CO})_6]$ -Gruppen^[18] unter Bildung des Mono- und Diclusters **2** bzw. **3**^[19] geschützt (Abb. 1). Die Umsetzung von **3** mit HBF_4 lieferte das Salz **4** des entsprechenden Komplexkations, einen schwarzen, bei Raumtemperatur an Luft stabilen Festkörper, der sich in Lösung (CH_2Cl_2 , Aceton) allerdings schnell zersetzt.

Die Struktur von **4** wurde anhand von Tieftemperatur- ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (-80°C) und Röntgenbeugungsmessungen (-105°C) bestimmt. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die *tert*-Butylgruppen im Vergleich zu denen des neutralen Diclusters **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)

[*] 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.

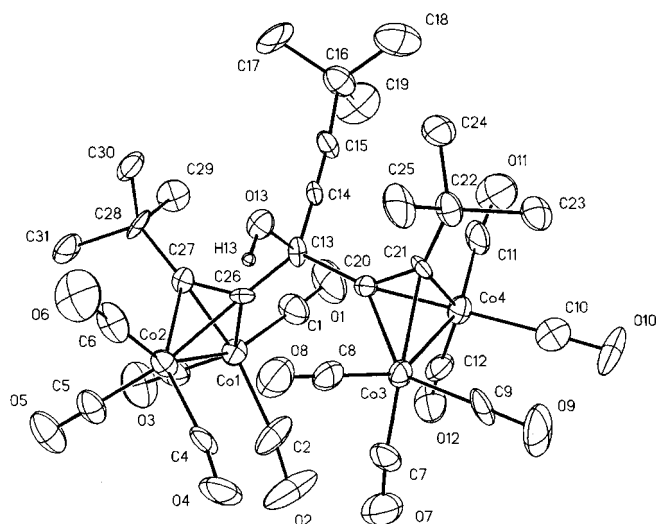


Abb. 1. Röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur des Komplexes **3** (thermische Ellipsoide, 30 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C13–C20 1.49(2), C13–C26 1.53(2), C13–C14 1.43(2), C13–Co1 3.29(1), C13–Co2 3.25(1), C13–Co3 3.26(1), C13–Co4 3.25(1); C14–C13–C20 108.9(11), 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).

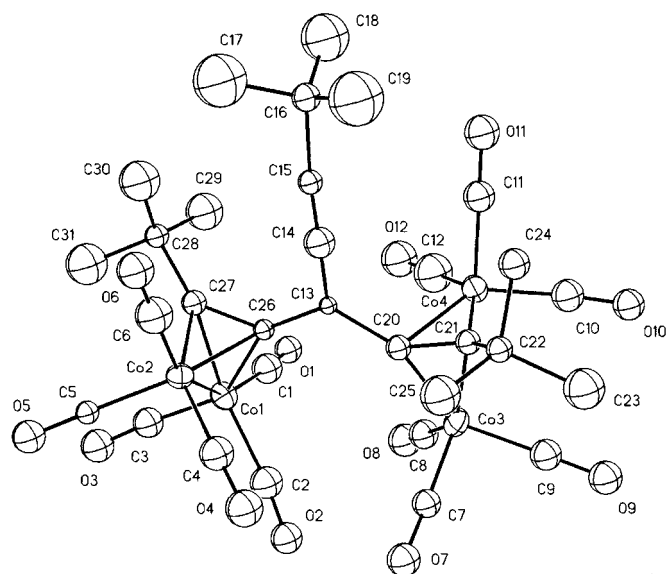


Abb. 2. Röntgenographisch ermittelte Molekülstruktur von **4** (thermische Ellipsoide, 30 % Wahrscheinlichkeit, anisotrope Verfeinerung nur für die Co-Atome). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: C13–C20 1.45(2), C13–C26 1.51(2), C13–C14 1.34(2), C13–Co1 3.07(1), C13–Co2 2.81(1), C13–Co3 3.27(1), 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°C erhalten.^[20] Bei der Bildung des Kations ändert sich die Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms (C13) zu 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 nicht-kordinierten Dreifachbindung sensibler auf die Bildung des Kations (1.43 Å in **3**, 1.34 Å in **4**) als die Bindungen zu den koordinierten Dreifachbindungen (C13–C20 1.49 bzw. 1.45 Å; C13–C26 1.53 bzw. 1.51 Å). 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**: $134-135^{\circ}$, **4**: 136°). 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 σ -gebunden.^[3] In **3** betragen die entsprechenden Winkel 89.2 und 90.1° . 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 schiefe Geometrie annimmt, die 7.7° von der senkrechten Orientierung abweicht. Mit diesen Konfigurationsänderungen gehen eine Verdrillung des π -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°). 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°). 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 Å für C13–Co1 und C13–Co2 sowie 0.01 Å für C13–Co3 und C13–Co4). Dagegen befindet sich C13 in **4** 0.26 Å näher an Co2 und sogar 0.38 Å näher an Co4; die kleinsten C13–Co-Abstände betragen 2.81 und 2.89 Å für C13–Co2 bzw. C13–Co4.

Experimentelles

2: a) **1** wurde nach Lit.^[17] 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, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ = 1.24 (s, 27H; *t*Bu), 2.64 (s, 1H; OH). b) Monokomplexierung von **1**: Eine Lösung von 376 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, CDCl_3 , 25°C , TMS): δ = 1.21 (s, 18H; 2*t*Bu), 1.41 (s, 9H; *t*Bu), 2.70 (s, 1H; 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 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (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); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C , TMS): δ = 1.09 (s, 9H; *t*Bu), 1.40 (s, 18H; 2*t*Bu), 3.11 (s, 1H; OH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , -70°C , TMS): δ = 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) [$M^+ - \text{H}$], 788 (6) [$M^+ - 2\text{CO}$], 508 (14) [$M^+ - 12\text{CO}$]; C,H-Analyse ($\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_{13}\text{Co}_4$, 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 $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (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. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , -80°C , TMS): δ = 1.22 (s, *t*Bu), 1.48 (s, 2*t*Bu); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_2Cl_2 , -70°C , TMS): δ = 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 • Strukturaufklärung

- [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. Cecon, 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. Lupan, M. Kapon, M. Cais, F. H. Herstein, *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. Jaouen, 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. 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*, 230995j]; 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**: orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61), $a = 17.277(5)$, $b = 19.393(7)$, $c = 21.190(8)$ Å, $Z = 8$, $V = 7100(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.58$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.12 \times 0.20 \times 0.37$ mm³, $\mu = 1.90$ 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, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Strukturlösung und Verfeinerung wurden durchgeführt mit DEC 3000 und Personalcomputern mit den Programmpaketen Open MolEN und SHELXTL Version 5.0 sowie der Patterson-Fourier-Methode. Wasserstoffatome wurden an berechneten Positionen eingesetzt (HFIX). b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) 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 CB21 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [20] Kristallstrukturanalyse von **4**: tetragonal, Raumgruppe *P4₃2₁2* (Nr. 96), $a = 16.562(6)$, $c = 26.637(11)$ Å, $Z = 8$, $V = 7307(5)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.66$ g cm⁻³, Kristallabmessungen $0.07 \times 0.10 \times 0.23$ mm³, $\mu = 1.86$ 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.^[19b]