

**Darstellung, Eigenschaften und Reaktivität von
Carbonylclusterkomplexen mit
flächenüberbrückenden Cyclooctatetraen-Liganden**

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT
HEIDELBERG

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Rüdiger Merkel
aus Heidelberg
2000

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT
DER RUPRECHT-KARLS-UNIVERSITÄT
HEIDELBERG

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Rüdiger Merkel
aus Heidelberg

**Darstellung, Eigenschaften und Reaktivität von
Carbonylclusterkomplexen mit
flächenüberbrückenden Cyclooctatetraen-Liganden**

Gutachter: Prof. Dr. Hubert Wadepohl
Prof. Dr. Roland Krämer

Tag der mündlichen Prüfung: 20.10.2000

Herrn Prof. Dr. Hubert Wadepohl danke ich für das reizvolle Thema, die persönliche Betreuung und die gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Meinen Eltern

3.2.6. Strukturvergleich der μ_3 -C ₈ H ₆ R ₂ -Clusterkomplexe [Rh ₄ (CO) ₈ (μ_3 -C ₈ H ₈)] (37), [Rh ₄ (CO) ₆ (μ_3 -C ₈ H ₈)(η^4 -C ₈ H ₈)] (38), [Rh ₄ (CO) ₆ { μ_3 -C ₈ H ₆ (SiMe ₃) ₂ } { η^4 -C ₈ H ₆ (SiMe ₃) ₂ }] (40), [Rh ₄ (CO) ₆ (μ_3 -C ₈ H ₈)(η^4 -C ₆ H ₈)] (42) und [Rh ₄ (CO) ₆ (μ_3 -C ₈ H ₈)(μ - η^4 : η^4 -C ₈ H ₈)Co(η^5 -C ₅ H ₅)] (43)	63
3.3. Rhodiumcobaltcarbonylcluster mit facialen C₈H₆R₂-Liganden	
(R = H, SiMe₃)	70
3.3.1. Vierkernige Rhodiumcobaltcarbonylcluster im Überblick	70
3.3.2. Umsetzung von [Co ₃ Rh(CO) ₁₂] (47) mit cot	72
3.3.3. Umsetzung von [Co ₃ Rh(CO) ₁₂] (47) mit C ₈ H ₆ (SiMe ₃) ₂ (31)	75
3.3.4. Umsetzung von [Co ₂ Rh ₂ (CO) ₁₂] (46) mit cot	78
3.3.5. Umsetzung von [Co ₂ Rh ₂ (CO) ₁₂] (46) mit C ₈ H ₆ (SiMe ₃) ₂ (31)	84
3.4. Voltammetrische und coulometrische Untersuchungen an Clusterkomplexen mit facialen cot-Liganden	89
3.4.1. Theoretische Grundlagen	89
3.4.2. Meßergebnisse	90
4. Zusammenfassung	99
5. Experimenteller Teil	105
5.1. Allgemeines	105
5.2. Beschreibung der Versuche	107
5.2.1. Reaktionen von Cobaltcarbonylclusterkomplexen	107
5.2.2. Reaktionen von Rhodiumcarbonylclusterkomplexen	116
5.2.3. Reaktionen von Heterometall-Carbonylclustern mit Cobalt und Rhodium als Metallen	126
6. Verwendete Abkürzungen	131
7. Kristallstrukturdaten	132
8. Literaturverzeichnis	137
9. Formelindex	142

1. Einleitung

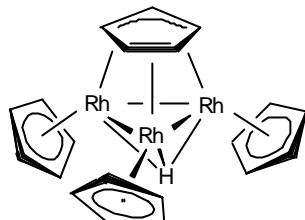
Komplexe mit den cyclischen π -Perimetern C_nH_n ($n = 3 - 8$) sind Klassiker in der Organometallchemie. Die Eigenschaften der koordinierten Liganden unterscheiden sich dabei häufig beträchtlich von denen des freien Kohlenwasserstoffes^[1]. Die größeren Ringe mit $n = 5 - 8$ sind in der Lage, an zwei oder drei Metallatome gleichzeitig zu koordinieren. Komplexe, bei denen der C_nH_n -Ligand an eine M_3 -Fläche koordiniert, spielen dabei eine besondere Rolle, da sich hier ein Vergleich mit molekularen Systemen anbietet. Bei der Adsorption von organischen Liganden an dichtest gepackte Metalloberflächen erfolgt nämlich die Koordination meist nur an wenige Atome der Oberfläche. In den letzten Jahren wurde diese Analogie zwischen Clustern und Metalloberflächen kontrovers diskutiert^[2,3,4].

Nach einer Definition von Cotton bezeichnet man Moleküle, bei denen eine direkte Bindung zwischen zwei oder mehr Metallatomen besteht, als Cluster^[5]. Heute ist es allgemein üblich, den Begriff Metallcluster erst für solche Aggregate zu verwenden, in denen mindestens drei Metallatome untereinander in Bindungsbeziehungen stehen. Das Auftreten von Metall-Metall-Bindungen wird durch eine niedrige formale Oxidationsstufe und eine hohe Kernladungszahl begünstigt, da dann weit ausladende d-Orbitale mit guten Überlappungseigenschaften angetroffen werden. Weiterhin werden M-M-Bindungen dort bevorzugt, wo im metallischen Zustand große Atomisierungsenthalpien vorliegen^[6]. Solche Clusterverbindungen sind in der Regel dunkel gefärbt und zeigen eine hohe Redoxaktivität.

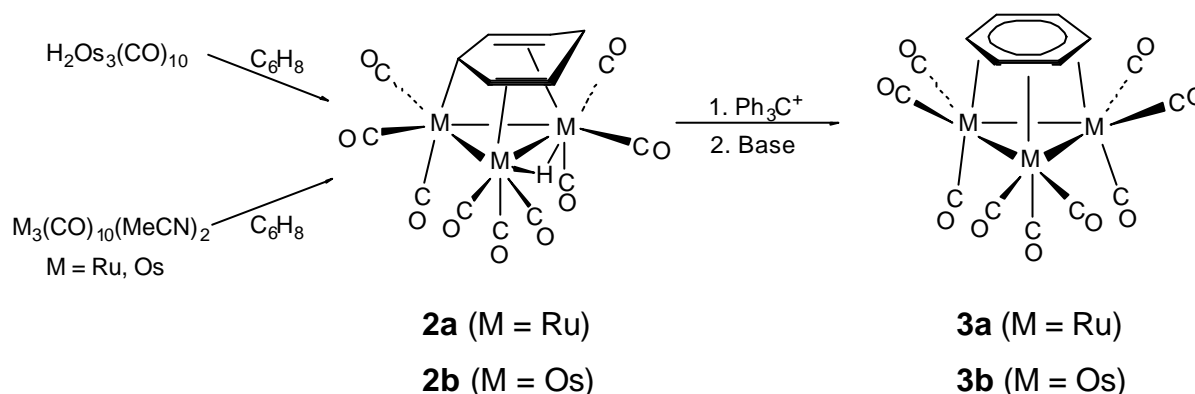
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit drei- und vierkernigen Metallclusterkomplexen der späten Übergangsmetalle Cobalt und Rhodium in niedrigen Oxidationsstufen, die die cyclischen C_nH_n -Polyene ($n = 7, 8$) als flächenüberbrückende (faciale) Liganden koordiniert haben.

Derzeit sind molekulare Clusterkomplexe mit facialen C_nH_n -Liganden für $n = 5 - 8$ bekannt.

Das bisher einzige bekannte Beispiel für μ_3 -Cyclopentadienyl ($n = 5$) ist der von Fischer 1968 publizierte Komplex $[(\mu_3\text{-H})(\text{CpRh})_3(\mu_3\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**1**), der in sehr geringer Ausbeute als Nebenprodukt bei der Umsetzung von RhCl_3 mit CpMgBr anfällt^[7].

**1**

Clusterkomplexe mit μ_3 -Sechsringliganden sind am besten untersucht. Die ersten Beispiele wurden von J. Lewis und B. F. G. Johnson 1985 veröffentlicht^[8]. Die dreikernigen Verbindungen **3** lassen sich durch Umsetzung der aktivierten Carbonylclusterkomplexe $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ oder $[\text{M}_3(\text{CO})_{10}(\text{MeCN})_2]$ ($\text{M} = \text{Os}, \text{Ru}$) mit Cyclohexadien darstellen. Die dabei zunächst entstehenden μ_3 -Cyclohexadienyl-Komplexe **2** werden schrittweise durch Hydrid-Abstraktion und nachfolgende Deprotonierung in die μ_3 -Benzol-Cluster **3** umgewandelt.



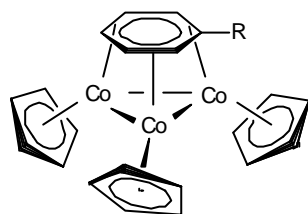
Ein besserer Zugang zum Trirutheniumcyclohexadienyl-Cluster **2a** stellt die Reaktion von $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ mit Me_3NO und Cyclohexadien in Dichlormethan dar.

Entsprechende μ_3 -Aren-Carbonylcluster mit Metallen der 1. Übergangsreihe sind bisher nicht bekannt. In unserer Arbeitsgruppe von S. Gebert angestellte Versuche, ausgehend von ^tBuS - und ^tBuP -verbrückten Trieisenclustern mit Cyclohexadien zu ähnlichen μ_3 -Benzol-Clustern zu gelangen, schlugen fehl. Es konnte lediglich der

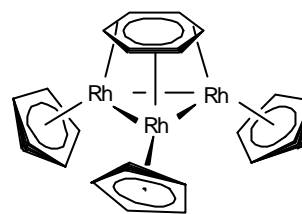
Komplex $[\text{Fe}_3(\text{CO})_7(\mu_3\text{-P}^t\text{Bu})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ mit einem apical gebundenen Benzol in geringer Ausbeute isoliert werden^[9].

Wadepohl et al. gelang es, durch eine Templatreaktion an Alkenylbenzolen $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})\text{Co}]_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Me}$) dreikernige Cluster aus einkernigen Metall-Ligand-Fragmenten aufzubauen^[10]. Mit dieser Reaktion, für die die ungesättigte Seitenkette am Arenliganden unabdingbar ist, konnten zahlreiche Clusterkomplexe des Typs $[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-Aren})]$ (**4**) hergestellt werden^[10,11,12,13,14].

J. Müller et al. konnte durch Photolyse von $[\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ mit Benzol den Clusterkomplex $[(\text{CpRh})_3(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**5**) darstellen^[15]. Interessanterweise bilden sich andere, höchstens zweikernige Produkte, wenn das Aren eine oder mehrere Alkenylgruppen aufweist^[16].

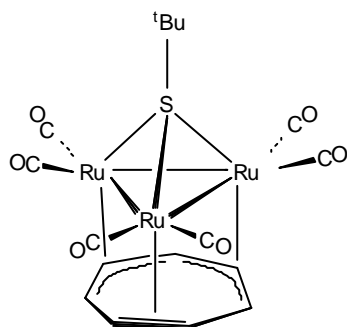


4

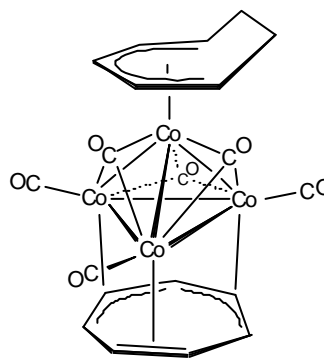


5

Wesentlich weniger gut untersucht sind Clusterkomplexe mit facialem Cycloheptatrienyl ($n = 7$) und Cyclooctatetraen ($n = 8$). Bis vor kurzem waren für $n = 7$ lediglich die drei sehr ähnlichen Clusterverbindungen $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**6**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_4(\mu_3\text{-S})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**7**) und $[\text{Ru}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)]$ (**8**) bekannt^[17]. S. Knox et al. konnten sie durch Reaktion von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})]$ (**9**) bzw. $[\text{H}_2\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})]$ (**10**) mit Cycloheptatrien darstellen.



6

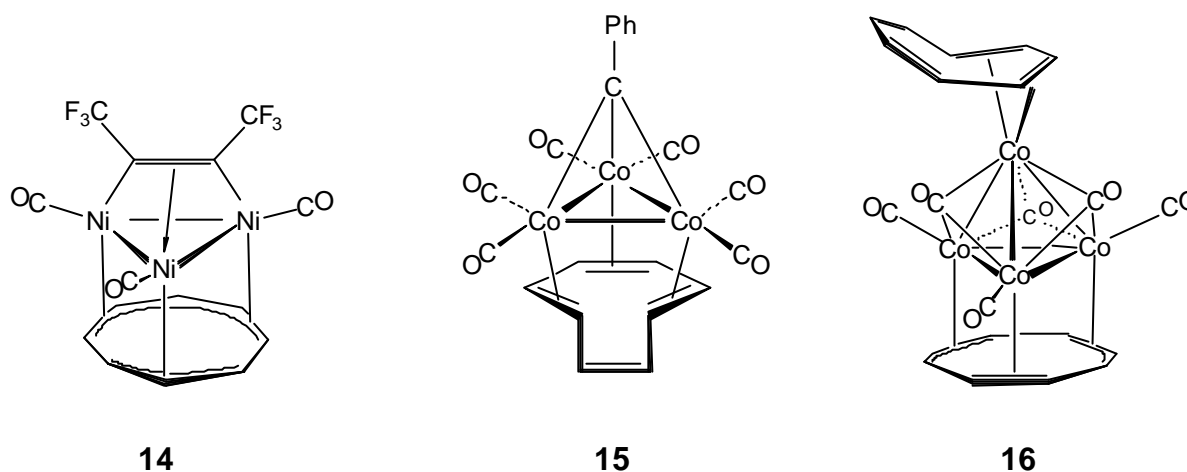


12

Vor zwei Jahren gelang S. Gebert in unserer Arbeitsgruppe erstmals die Synthese von Cobaltclusterkomplexen mit facialem Cycloheptatrienyl^[18,19]. Durch Umsetzung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) mit Cycloheptatrien läßt sich $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$ (**12**) in relativ guten Ausbeuten synthetisieren^[18,20].

Ähnlich wie beim Cycloheptatrienyl fand man auch für das Cyclooctatetraen in der Literatur bis vor zwei Jahren nur wenige Verbindungen, bei denen der cyclische Ligand eine faciale η^8 -Koordination aufweist.

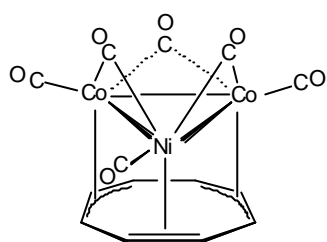
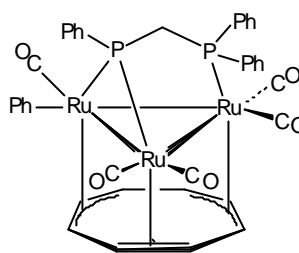
Der Clusterkomplex $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**13**) läßt sich analog zu den Verbindungen **7** und **8** durch Reaktion von Cyclooctatetraen mit **10** darstellen^[17]. F. G. A. Stone et al. erhielten $[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu_3\text{-F}_3\text{CC}_2\text{CF}_3)(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**14**) durch Umsetzung von $[\text{Ni}_4(\text{CO})_4(\mu_3\text{-F}_3\text{CC}_2\text{CF}_3)_3]$ mit cot^[21].



Bei dem von B. R. Penfold et al. 1971 publizierten Cyclooctatetraencluster **15** ist nicht das gesamte π -System des facialem Ringes an den Clusterkomplex koordiniert, vielmehr ist der Ligand η^6 an den Cluster gebunden^[22]. **15** ist in Lösung nur dann stabil, wenn cot im Überschuß vorliegt.

In unserer Arbeitsgruppe gelang analog zur Synthese des Carbonylclusters **12**, aus cot und $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ **11** die Darstellung des Clusterkomplexes $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) in hohen Ausbeuten^[18,19].

Bei der Umsetzung von $[\text{CpNiCo}_3(\text{CO})_9]$ mit Cyclooctatetraen läßt sich der Heterometall-Cluster $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**17**) isolieren^[23]. Es handelt sich dabei um den ersten dreikernigen Cluster mit einem an ein Heterometallgerüst facial koordinierten C_nH_n -Liganden.

**17****18**

Ein weiteres aktuelles Beispiel für einen μ_3 -C₈H₈-Komplex stellt der von M. I. Bruce publizierte Carbonylcluster [Ru₃(μ_3 -PPhCH₂PPh₂)(μ_3 -C₈H₈)(Ph)(CO)₅] (**18**) dar. Er wurde in sehr geringer Ausbeute als Nebenprodukt bei der Umsetzung von [Ru₃(μ -dppm)(CO)₁₀] mit cot isoliert^[24].

2. Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Ziele verfolgt:

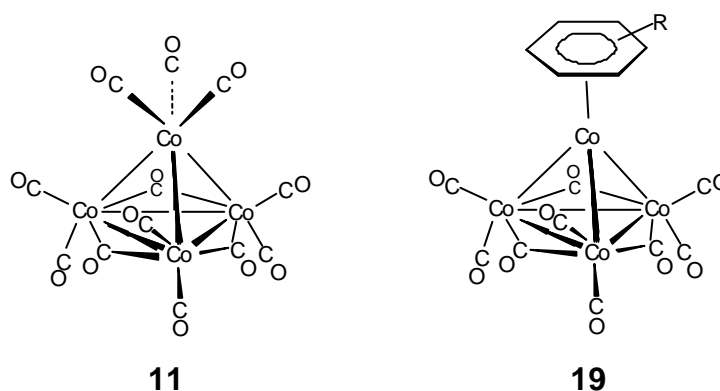
1. Zunächst sollte die Reaktivität des bekannten Carbonylclusters $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**)^[19], insbesondere bezüglich Substitution und dessen Redox Eigenschaften untersucht werden.
2. Weiterhin wurde versucht das cot-Derivat $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ an das Clustergerüst von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) zu binden, um den Reaktionsmechanismus bei facialer Koordination zu klären.
3. Der zweite Abschnitt gilt der Darstellung und der Untersuchung von Reaktivität und chemischen Eigenschaften von Rhodiumcarbonylclustern mit μ_3 -flächenüberbrückenden Liganden.
4. Der Synthese und Charakterisierung von vierkernigen Heterometall-Clustern $[\text{Rh}_m\text{Co}_{4-m}(\text{CO})_{12}]$ ($m = 1, 2$)^[25] mit facialen $\text{C}_8\text{H}_6\text{R}_2$ -Liganden ($\text{R} = \text{H}, \text{SiMe}_3$) gilt der dritte Abschnitt dieser Arbeit.

3. Beschreibung der Ergebnisse

3.1. Cobalt und Cobalt-Nickel-carbonylcluster mit facialen $C_8H_6R_2$ -Liganden (R = H, SiMe₃)

3.1.1. Co₄-Carbonylcluster im Überblick

[Co₄(CO)₁₂] (**11**) ist die einfachste Cobaltclusterverbindung. Sie besitzt 60 Valenzelektronen und erfüllt damit die „magische Zahl“ für einen tetraedrischen M₄-Cluster^[26]. Untersuchungen von **11** in Lösung zeigen, daß bei Raumtemperatur Carbonylaustauschprozesse stattfinden^[27]. Bei Tieftemperaturmessungen findet man im ⁵⁹Co-NMR-Spektrum zwei Signale^[27,28] und im ¹⁷O-NMR-Spektrum vier Signale^[29], was mit einer für im Kristall von **11** postulierten C_{3v}-Symmetrie übereinstimmt^[30,31,32]. Die Auswertung des IR-Spektrums von **11** in Lösung läßt Zweifel an der Korrektheit der postulierten Symmetrie zu, kann sie aber nicht eindeutig widerlegen^[27]. Frühere ¹³C-NMR-Studien zeigten nur drei Signale von gleicher Intensität^[27]. Dies stellte zunächst einen Widerspruch zur vermuteten Symmetrie dar. Erst Untersuchungen von Aime et al. zeigten, daß die bei einer C_{3v}-Symmetrie im ¹³C-NMR-Spektrum erwartete vierte Resonanz, als sehr breites Signal erscheint^[33].

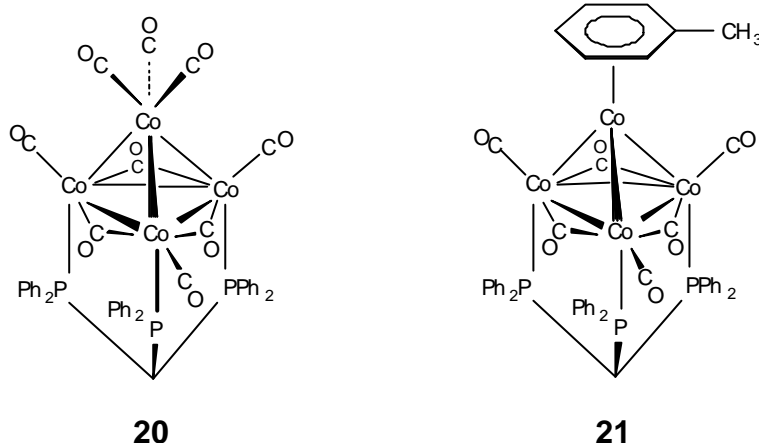


In der Literatur findet man zahllose Arbeiten, die Substitutionen von einem oder mehreren Carbonylliganden beschreiben.

Arene substituieren die drei Carbonyle des apicalen Cobaltatoms und koordinieren η^6 an den Carbonylcluster^[34,35]. Die gebildeten Arencluster **19** sind jedoch unter den

Reaktionsbedingungen (Siedepunkt des entsprechenden Aromaten) nicht lange beständig, so daß die Ausbeuten niedrig sind (Zerfall zur Ausgangsverbindung). S. Gebert gelang es durch Optimierung der Reaktionsbedingungen die Ausbeuten teilweise drastisch zu steigern^[19]. Wird beispielsweise bei der Reaktion von **11** mit Benzol Heptan (statt Benzol selbst) als Lösungsmittel verwendet, fällt das Reaktionsprodukt $[\text{Co}_4(\text{CO})_9(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**19a**) ($R = \text{H}$) aus der Lösung aus und die Ausbeute erhöht sich von 10 auf 69 %.

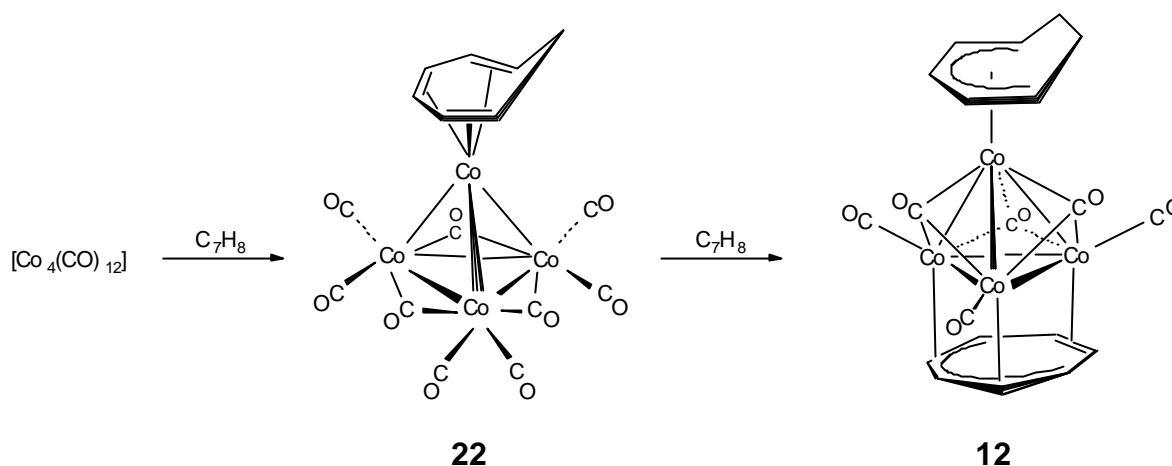
Bei der Umsetzung von **11** mit dem Tripodliganden $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ bildet sich der Cobaltcluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}(\text{PPh}_2)_3\text{CH}\}]$ (**20**), bei dem der eingeführte Ligand an drei Metallatome koordiniert^[36,37]. Dieser Tripodclusterkomplex zeigt eine größere thermische Stabilität als die Ausgangsverbindung **11**. **20** reagiert mit Toluol in hoher Ausbeute zum apical substituierten Derivat $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\{\mu_3\text{-}(\text{PPh}_2)_3\text{CH}\}]$ (**21**)^[36].



Kitamura und Joh untersuchten die Reaktionen von **11** mit verschiedenen Cycloolefinen^[38]. Für die Umsetzung mit Cycloheptatrien in siedendem n-Hexan formulierten sie die Clusterverbindungen $[\text{Co}_4(\text{CO})_9(\text{C}_7\text{H}_8)]$ (**22**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\text{C}_7\text{H}_8)_2]$ (**23**) als Reaktionsprodukte.

Analog zu den Arenclustern **19** postulierten sie für **22** aufgrund der NMR- und IR-spektroskopischen Daten eine η^6 -Koordination des cyclischen Liganden. Für den zweifach substituierten Carbonylcluster **23** schlugen Kitamura und Joh keine Struktur vor. Die Substanz wurde als so instabil beschrieben, daß keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden konnten. S. Gebert führte die Reaktion, statt in n-Hexan in siedendem n-Heptan durch. Auf diese Weise gelang es, die Clusterverbindung $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$ (**12**) in guter Ausbeute (63 %) zu erhalten.

darzustellen^[18]. Im Verlauf der Reaktion konnte er **22** in sehr geringen Konzentrationen IR-spektroskopisch nachweisen^[19]. Die ν_{CO} -Banden im IR-Spektrum von **12** stimmen mit den von Kitamura und Joh für **23** angegebenen Werten überein. Folglich handelt es sich daher bei dem als „ $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\text{C}_7\text{H}_8)_2]$ (**23**)“ beschriebenen Clusterkomplex sehr wahrscheinlich um **12**.

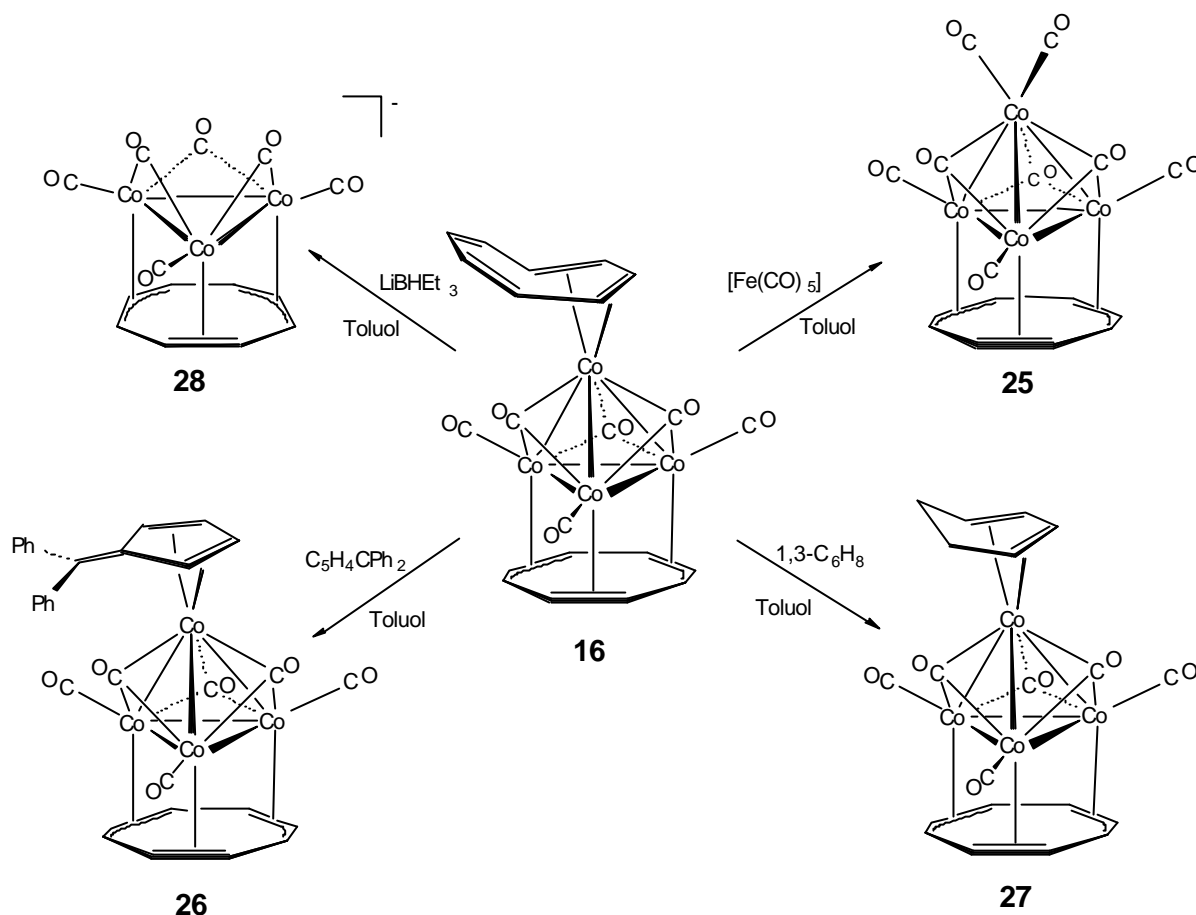


Kitamura und Joh setzten in einer weiteren Reaktion $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) mit Cyclooctatetraen in siedendem Benzol um. Dem einzig isolierbaren Produkt (2 % Ausbeute) schrieben sie die Zusammensetzung $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) zu^[38].

Wiederum erhielt S. Gebert für die gleiche Reaktion in n-Heptan statt Benzol als Lösungsmittel ein anderes Ergebnis und konnte den Carbonylcluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) in fast quantitativer Ausbeute isolieren. Aus **16** und CO oder besser $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ erhält man $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**), dessen NMR-spektroskopische Daten mit denen der von Kitamura und Joh als **24** formulierten Verbindung übereinstimmen.

Der apicale Ligand von **16** lässt sich auch durch andere Olefine selektiv substituieren. Bei der Umsetzung mit 6,6-Diphenylfulven bzw. 1,3-Cyclohexadien bilden sich die Clusterkomplexe $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]$ (**26**) bzw. $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**27**)^[18,19].

Mit Reduktionsmitteln, wie zum Beispiel LiBHET_3 , erhält man aus **16** nahezu quantitativ das dreikernige Clusteranion $[\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ (**28**)^[18,19,20]. Im Gegensatz zum analogen binären Carbonylclusteranion $[\text{Co}_3(\text{CO})_{10}]^-$, das man unter bestimmten Bedingungen durch reduktiven Abbau von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ **11** erhält^[39], handelt es sich bei **28** um eine sehr stabile Verbindung. Offensichtlich stabilisiert der μ_3 -flächenüberbrückende Ligand das Clustergerüst. **28** ist isoelektronisch zum Heterometallcluster $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**17**).



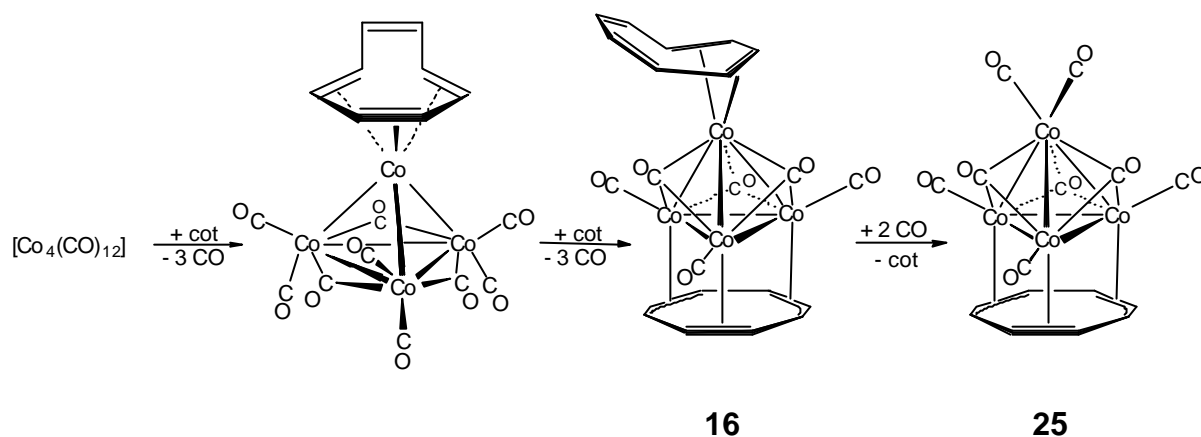
3.1.2. Umsetzungen von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit Cyclooctatetraen

Die Ergebnisse von S. Gebert zeigen, daß aus $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) mit Cyclooctatetraen der Clusterkomplex $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) mit je einem facial und einem apical gebundenen C_8H_8 -Liganden hergestellt werden kann. Weitere Umsetzung von **16** mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ führt zum Carbonylcluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**) dessen IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit dem der von Kitamura und Joh als $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**24**) formulierten Verbindung übereinstimmen. Sie beschrieben **24** als in Hexan gut löslich und wiesen die Verbindung auch massenspektrometrisch nach^[38], wobei nicht geklärt ist, ob es sich bei **24** möglicherweise nur um ein Zerfallsprodukt handelt. S. Gebert gelang es außerdem nicht die postulierte Verbindung **24** auch bei Durchführung der Reaktion unter zu Kitamura und Joh analogen Bedingungen als Produkt nachzuweisen. Weiterhin wird der zweikernige Komplex **24** außer in dieser Publikation nirgendwo in der Literatur erwähnt. Daß also **24** durch Umsetzen von **11** mit cot entsteht ist sehr zweifelhaft. Sollte man **24** jedoch trotzdem herstellen

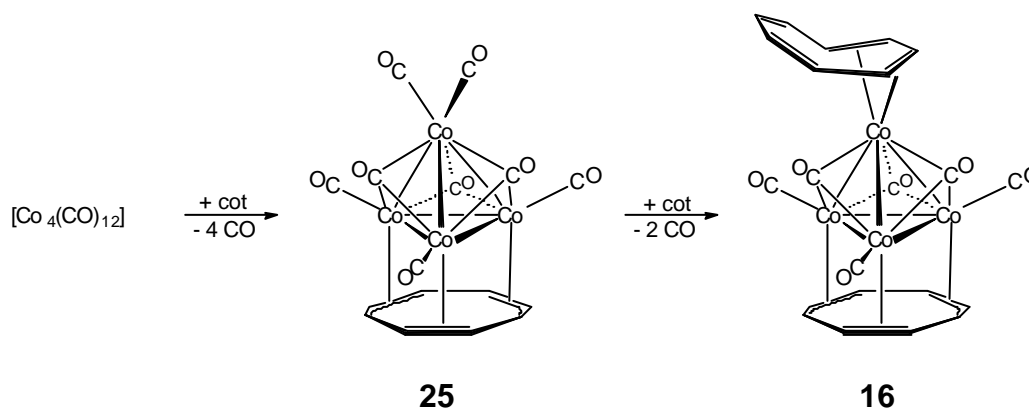
können, wäre ein möglicher Syntheseweg die Reaktion von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit Cyclooctatetraen.

Dazu werden die Edukte in n-Hexan bzw. n-Heptan bei verschiedenen Temperaturen umgesetzt (Tabelle 1). Bei allen Reaktionen lassen sich ausschließlich **16** und **25** als Produkte nachweisen. Verbindung **24** konnte bei keiner der nachfolgenden Umsetzungen als Reaktionsprodukt (FD-Massenspektrometrie) nachgewiesen werden.

Die Beobachtung, daß stets **16** und **25** gebildet werden, läßt sich auf zwei Weisen erklären. Würde der cot-Ligand zunächst apical gebunden, und erst bei der Koordination eines weiteren cot-Liganden die faciale Position besetzt werden, müßte zunächst **16** entstehen. Das freigesetzte CO in der Lösung würde die Folgereaktion zu **25** begünstigen^[19].



Die zweite Möglichkeit wäre, daß zuerst eine flächenüberbrückende Koordination stattfindet und dann, in einer Folgereaktion die Carbonyle des apicalen Cobaltatoms substituiert werden (Bildung von **25** vor **16**).



Alle Umsetzungen zu den Clusterkomplexen **16** und **25** verliefen mit nahezu quantitativer Ausbeute. Die Produktverhältnisse ließen sich aber teilweise erst durch Umkristallisieren NMR-spektroskopisch bestimmen, da nur so paramagnetische Verunreinigungen entfernt werden konnten. Auch die Ermittlung der Produktverhältnisse aus den FD-Massenspektren ist aufgrund der Meßmethode nur begrenzt aussagefähig^[40]. Alle Reaktionen wurden abgebrochen, sobald keine weitere Veränderung im IR-Spektrum zu erkennen war.

Tab. 1: Produktverhältnisse von $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**) bei verschiedenen Reaktionsbedingungen

Reaktions- temperatur [°C]	Reaktionszeit [h]	Produktverhältnis	
		16	25
25	48	-	-
40	4	1	6
70	6	1	20
98	2	1	2
98 ^a	4	3	2

^a N₂-Strom durch die Lösung geleitet

Bei 25°C findet keine Reaktion statt. Erhöht man die Temperatur auf 40°C (4 h), lassen sich die Carbonylcluster **16** und **25** IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch in einem Produktverhältnis von ca. 1 : 6 nachweisen. Bei einer weiteren Umsetzung mit einer Reaktionstemperatur von 70°C (6 h) entsteht deutlich mehr von Produkt **25** als von **16**. Erst bei noch höherer Temperatur läßt sich das Produktverhältnis auf die Seite von Verbindung **16** verschieben. Wird ein kräftiger N₂-Strom während der Reaktion durch die Lösung geleitet, dann liegt das Gleichgewicht des Produktgemischs noch weiter auf der Seite des Carbonylclusters **16**.

Es scheint, daß bis 70°C bevorzugt Verbindung **25** entsteht und erst in siedendem Heptan die Bildung von **16** begünstigt wird. Das könnte daran liegen, daß am Siedepunkt überschüssiges Kohlenmonoxid aus der Lösung ausgetrieben wird. Was bedeuten würde, daß sich zunächst **16** bildet und erst in einer Folgereaktion **25** entsteht. Bestärkt wird diese Hypothese dadurch, daß ein kräftiger N₂-Strom das Produktverhältnis weiter auf die Seite des Carbonylclusters **16** verschiebt.

Unklar bleibt der Reaktionsmechanismus, der zu den Carbonylclustern **16** und **25** führt. Bei Temperaturen unterhalb von 70°C ist es wahrscheinlich so, daß zunächst ein cot-Ligand an $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ koordiniert und sich an einer solchen Verbindung die entstehenden vierkernigen Carbonylcluster aufbauen. In diesem Fall ist es wahrscheinlich, daß sich zunächst **25** bildet und in einer Folgereaktion ein zweites cot apical koordiniert. Bei Reaktionstemperaturen ab 70°C läßt sich auch der Clusterkomplex $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) in der Reaktionslösung nachweisen, der aus $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ unter solchen Bedingungen darstellbar ist^[30b]. In diesem Fall könnte der cot-Ligand direkt mit **11** reagieren und es wäre möglich, daß zunächst die apicale Position durch einen C_8H_8 -Liganden besetzt wird und erst in einer Folgereaktion eine faciale Koordination stattfindet.

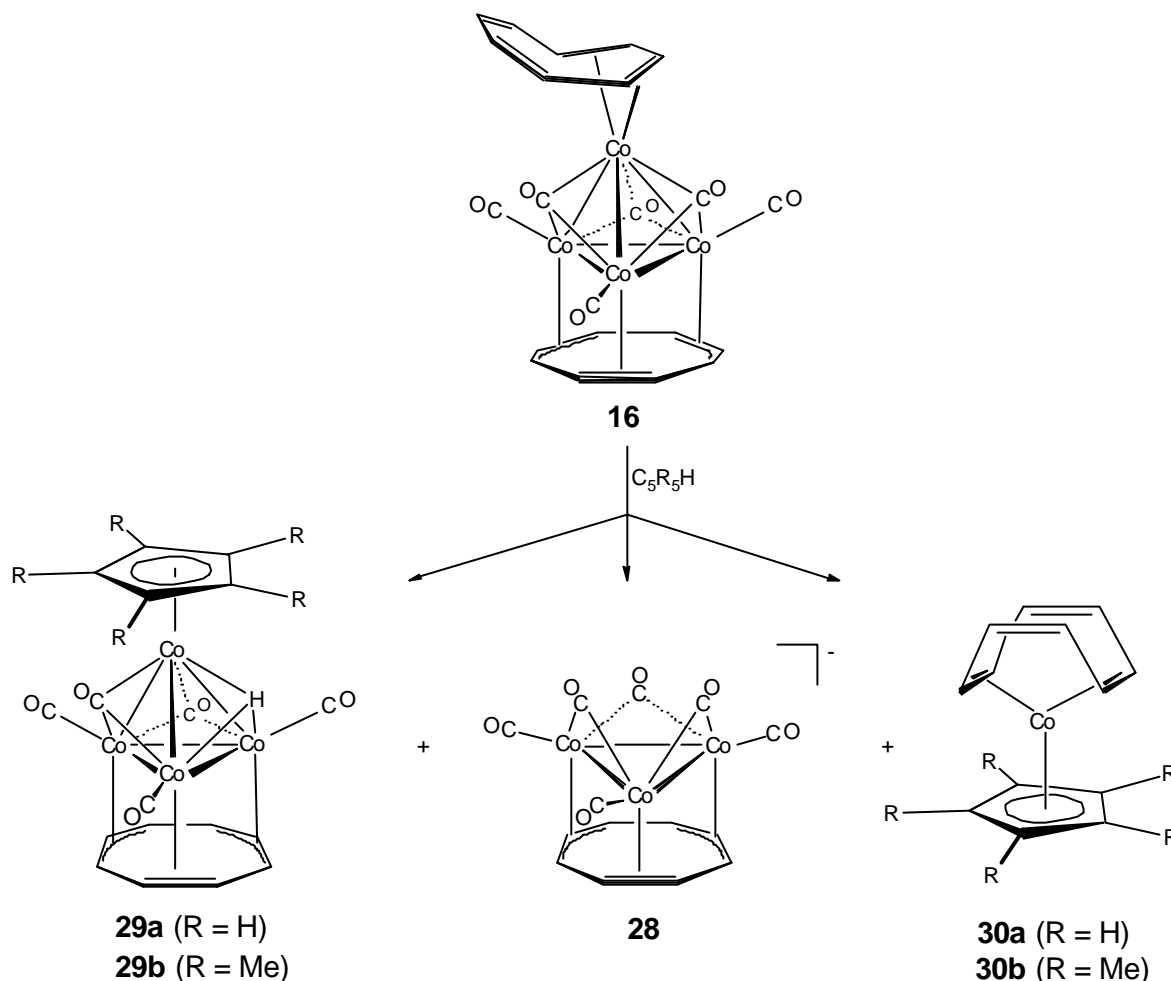
Die spektroskopischen Daten der von S. Gebert zuerst dargestellten Carbonylcluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**) lassen sich an andere Stelle nachlesen^[18,19].

3.1.3. Umsetzungen von $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) mit Cyclopentadien und Pentamethylcyclopentadien

Der apicale cot-Ligand von **16** läßt, wie Eingangs beschrieben, selektiv substituieren. Durch Reaktion von **16** mit $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ bzw. $[(\text{CpNiCO})_2]$ kann der paramagnetische 61 VE Carbonylcluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**32**) mit einem apical η^5 koordinierten Cyclopentadienyl dargestellt werden^[19]. Bei der Reaktion mit $[(\text{CpNiCO})_2]$ wird offensichtlich ein Cyclopentadienyl übertragen. Mit $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ könnte auch eine komplette CpCo-Ecke des Clusters ausgetauscht werden. Dafür spricht daß bisher noch keine Cp-Übertragungsreaktionen bei Umsetzungen mit $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ bekannt sind.

Bei der Umsetzung von **16** mit Cyclopentadien bzw. Pentamethylcyclopentadien in siedendem Toluol lassen sich nach säulenchromatographischer Aufarbeitung die intensiv grünen, luftempfindlichen Carbonylcluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{H}]$ (**29**) (R = H, Me) in jeweils 40 % Ausbeute isolieren. Die diamagnetischen 60 VE Carbonylcluster **29** unterscheiden sich von **32** durch einen μ_3 gebundenen Hydridoliganden anstelle einer μ_3 -Carbonylgruppe. Formal handelt es sich bei der

Umsetzung um eine oxidative Addition des Cyclopentadiens bzw. Pentamethylcyclopentadiens an den Metallcluster, wobei eine C-H-Bindung gespalten wird.



Als Nebenprodukte erhält man die Cobaltkomplexe $[Co(C_5R_5)(C_8H_8)]$ (**30**), die in 30 % (R = Me) bzw. 35 % (R = H) Ausbeute entstehen. Weitere Produkte sind die Cobaltverbindungen $[Co(C_5R_5)_2]^+[Co_3(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)]^-$ ($[Co(C_5R_5)_2]^+$ **28**) in 27 % (R = Me) bzw. 10 % (R = H) Ausbeute, die vermutlich durch reduktiven Clusterabbau von **16** entstehen. Wahrscheinlich entsteht bei der Reaktion intermediär $(C_5R_5)_2Co$, das den Clusterkomplex **16** reduziert. Unterstützt wird diese Vermutung durch einen anschließend durchgeführten Versuch **16** mit Cp_2Co zu reduzieren, wobei sich $[Co(C_5R_5)_2]^+$ **28** als Produkt isolieren lässt (s. a. Kapitel 3.1.3.2.)

3.1.3.1. Charakterisierung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{H}]$ (**29**)

Im FD-Massenspektrum entspricht der Basispeak dem Molekülionenpeak und liegt bei $m/z = 545.8$ (**29a**) bzw. $m/z = 615.8$ (**29b**). Die Molekülionenpeaks und die Isotopenmuster bestätigen die Summenformel der Carbonylcluster **29**.

Die IR-Spektren von **29a** und **29b** sehen sich im Bereich der CO-Schwingungen sehr ähnlich.

In Toluol ist für **29a** eine starke Hauptbande bei 1975 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1968 cm^{-1} für die terminalen Carbonyle zu finden. Die Bande bei 1732 cm^{-1} kann den facialen Carbonylgruppen zugeordnet werden.

Das IR-Spektrum von **29b** in Methylenchlorid weist bei 1985 cm^{-1} eine starke Bande mit einer Schulter (1955 cm^{-1}) auf, die von den terminalen Carbonylen stammen. Bei 1711 cm^{-1} ist die Bande der flächenüberbrückenden CO-Gruppen zu finden.

Tab. 2: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (200 MHz) von $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ (**29a**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$ (**29b**) in C_6D_6 bzw. CD_2Cl_2

	δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
29a C_6D_6	5.05	s	5H	C_5H_5
	3.45	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
	-18.25	s	1H	Co_3H
29a CD_2Cl_2	5.38	s	5H	C_5H_5
	4.16	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
	-17.83	s	1H	Co_3H
29b C_6D_6	3.72	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
	1.74	s	15H	C_5Me_5
	-17.22	s	1H	Co_3H
29b CD_2Cl_2	4.41	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
	1.93	s	15H	C_5Me_5
	-16.51	s	1H	Co_3H

Die ^1H -NMR-Spektren der Carbonylcluster **29** sind, wie die bisher beschriebenen diamagnetischen Cobaltclustern mit facialem cot -Liganden, in einem Temperaturbereich zwischen 298 und 200 K temperaturunabhängig, was auf eine hochdynamische Struktur in Lösung hinweist. Die Rotationsbarrieren für die facialen C_8H_8 -Liganden müssen folglich in Lösung sehr gering sein.

Die ^1H -NMR-Resonanzen (Tabelle 2) des facialen Ringliganden findet man in C_6D_6 bei $\delta = 3.45$ (**29a**) und $\delta = 3.72$ (**29b**). Das vergleichbare Signal des flächenüberbrückenden cot -Liganden von **16** erscheint $\delta = 3.65$ ^[19].

Die Verschiebungen der Resonanzsignale von **29a** und **29b** sind, wie man es auch für Verbindung **16** beobachtet, vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. In CD_2Cl_2 sind die Singulets für die C_8H_8 -Liganden im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen in C_6D_6 um 0.7 – 0.8 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 3) beobachtet man das Resonanzsignal für den facialen Ring-Liganden bei $\delta = 68.6$ (**29a** und **29b**). Es liegt damit im Bereich der entsprechenden Resonanz des Carbonylclusters **16** ($\delta = 70.2$)^[19].

Das Resonanzsignal der terminalen Carbonylkohlenstoffatome von **29b** erscheint bei $\delta = 219.4$; das der facialen CO-Gruppen tritt bei $\delta = 256.8$ auf. Diese Werte sind mit denen von $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**27**) vergleichbar, dessen CO-Resonanzen bei $\delta = 202.1$ und 262.7 erscheinen.

Tab. 3: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (50.3 MHz) von $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ (**29a**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$ (**29b**) in C_6D_6

Komplex	$\delta(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)$	$\delta(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)$	$\delta(-\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CO})$	$\delta(\mu_3\text{-CO})$
29a	68.6	89.0	—	a	a
29b	68.6	100.0	10.3	219.4	256.8

^a konnte nicht detektiert werden

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$ (**29b**)

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **29b** wurden durch Umkristallisieren aus Toluol bei 8°C erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 1

dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Das Molekül besteht aus einem näherungsweise tetraedrischen Co_4 -Cluster, bei dem eine Co_3 -Fläche von einem μ_3 - C_8H_8 -Liganden überbrückt wird. Im Folgenden wird diese Fläche als Basis und das vierte Co-Atom als Apex des Co_4 -Polyeders bezeichnet. Das apicale Cobaltatom trägt als endständigen Liganden ein η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl. Die basalen Co-Atome tragen je ein terminales CO. Die Ligandensphäre wird durch zwei flächenüberbrückende Carbonylliganden und einen flächenüberbrückenden Wasserstoff-Liganden vervollständigt.

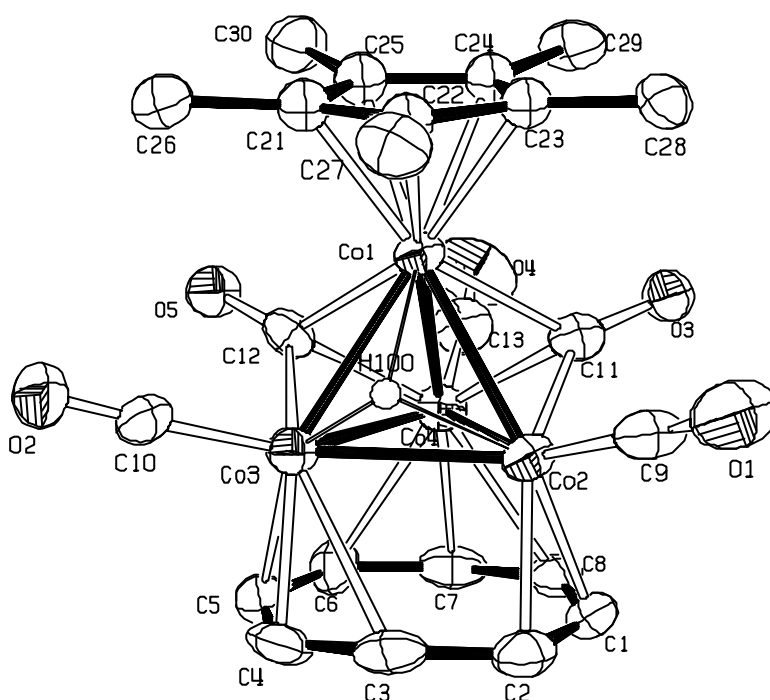


Abbildung 1: Molekülstruktur von $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$ (**29b**)

Das Clustergerüst

Das Metallgerüst von **29b** ist nicht ideal tetraedrisch, was sich durch die unterschiedlichen facialen Liganden (CO, H) erklären lässt. Das apicale Co-Atom ist deutlich zum Co4-Atom verschoben. Der Co1-Co4-Abstand ist der kürzeste im gesamten Cobaltgerüst {2.470 (1) Å}.

Die durchschnittliche Co-Co-Bindungslänge {2.509 (21) Å} liegt im Bereich des Stammclusters $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) {2.492 (29) Å}^[30].

Man findet die größten Co-Co-Abstände an der Co₃-Dreiecksfläche, an die das faciale Wasserstoffatom koordiniert ist. Die Co1-Co2- und Co1-Co3-Bindungsabstände fallen mit 2.506 (1) Å und 2.515 (1) Å deutlich länger aus.

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **29b** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Co1 – Co2	2.506(2)	Co2 – C9	1.762(10)
Co1 – Co3	2.515(2)	Co3 – C 10	1.753(10)
Co1 – Co4	2.470(2)	Co4 – C13	1.795(10)
Co2 – Co3	2.541(2)	Co – C(CO) _{term} (Mittel) ^a	1.770[18]
Co2 – Co4	2.513(2)	Co1 – C11	2.096(9)
Co3 – Co4	2.511(2)	Co2 – C11	1.898(9)
Co – Co (Mittel) ^a	2.509 [21]	Co4 – C11	1.990(9)
Co2 – C1	2.125(9)	Co1 – C12	2.121(9)
Co2 – C2	2.059(8)	Co3 – C12	1.885(9)
Co3 – C3	2.472(9)	Co4 – C12	1.974(10)
Co3 – C4	2.052(9)	Co1 – H100	2.043
Co3 – C5	2.129(9)	Co2 – H100	1.846
Co4 – C6	2.280(9)	Co3 – H100	1.735
Co4 – C7	2.057(9)	Co1 – C(C ₅ Me ₅) (Mittel) ^a	2.102[17]
Co4 – C8	2.334(9)	C – C (η ⁵ -C ₅ Me ₅) (Mittel) ^a	1.427[10]
		C – C (μ ₃ -C ₈ H ₈) (Mittel) ^a	1.400(12) – 1.436(12)
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
Co1- C11 – O3	131.8(7)	Co1- C12 – O5	132.4(6)
Co2- C11 – O3	136.7(7)	Co3- C12 – O5	135.0(7)
Co4- C11 – O3	132.1(7)	Co4- C12 – O5	133.2(7)

^a Bei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben.

Bei **29b** ist wie auch bei den Clusterverbindungen **16**, [Co₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**25**) und [Co₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₆H₈)] (**30**) der Mittelwert für die Co-Co-Bindungen zwischen Apex und Basis (2.497 Å) merklich kleiner als der durchschnittliche Co-Co-Abstand innerhalb der Co₃-Basis (2.522 Å).

Die Carbonyle

Der sterische Anspruch des C₅Me₅-Liganden bewirkt ein Ausweichen der CO-Liganden weg vom Co1-Atom in Richtung einer basalen μ₂-Koordination. Die gleiche Beobachtung wurde auch für [Co₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁵-C₅H₅)] (**32**) gemacht. Die Co1-

C11- und Co1-C12-Bindungslängen betragen für **29b** 2.096 (9) Å bzw. 2.121(9) Å und für **32** 2.04 – 2.12 Å. Die Abstände der facialen Carbonyle zur Basis fallen deutlich geringer aus {1.885 (9) – 1.990 (9) Å}.

Die terminalen Carbonyle sind um 17 – 21° aus der basalen Ebene in Richtung des apicalen Cobaltatoms verschoben. Eine derartige Anhebung findet sich auch in den bisher bekannten Carbonylclustern $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$ (**12**) und **16**^[19].

Der Hydridligand

Der Hydrid-Ligand wurde bei der Strukturanalyse zwar lokalisiert, aber seine Lageparameter nicht verfeinert. Der Ligand überbrückt die Co1-Co2-Co3-Fläche. Die Co-H-Bindungsabstände überstreichen einen Bereich von 1.74 bis 2.04 Å.

Der faciale cot-ligand

Der flächenüberbrückende Ligand tendiert zu einer Sesselform, wobei der Faltungswinkel bis zu 17.5° betragen. Die C-C-Bindungsabstände variieren nur wenig (1.40 – 1.43 Å). Längere und kürzere C-C-Abstände sind unregelmäßig über den C₈H₈-Ring verteilt. Die endocyclischen Bindungswinkel überstreichen einen Bereich von 132 – 137°. Der faciale Ligand ist über alle Kohlenstoffatome in einer $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{:}\eta^3$ -Koordinationsform an den Metallcluster gebunden (der Co-C-Bindungsabstand beträgt 2.06 – 2.47 Å). Allerdings sollte der Koordinationsmodus des C₈H₈-Liganden nicht überbewertet werden, da zum Einen nur geringe geometrische Unterschiede zwischen den verschiedenen Koordinationsarten bestehen^[19] und zum Anderen die hohe Dynamik des facialen Liganden vermutlich auch im Festkörper besteht. So wurde für $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**27**) festgestellt, daß durch Drehung des facialen C₈H₈-Liganden um 7.5° die $\mu_3\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{:}\eta^3$ -Koordination in eine $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^3\text{:}\eta^3$ -Anbindung übergeht^[19].

Der apicale Cp*-Ligand

Die endocyclischen C=C-Bindungsabstände des C₅Me₅-Liganden sind nahezu gleich und überstreichen einen Bereich von 1.413 (11) – 1.441 (10) Å. Der mittlere Co-C-

Abstand beträgt 2.102 [11] Å. Der Abstand zwischen dem apicalen Cobaltatom und dem C₅-Ring beträgt 1.72 Å. Dieser Abstand ist damit kürzer als bei dem 61 VE Carbonylcluster [Co₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁵-C₅H₅)] (**32**) (1.76 Å).

Der Cp^{*}-Ligand ist gegenüber der basalen Co₃-Ebene um 5.3° zum, μ₃-Hydridliganden geneigt, der im Vergleich zu den facialen Carbonylen sterisch weniger anspruchsvoll ist.

3.1.3.2. Charakterisierung von [Co(C₅R₅)₂]⁺[Co₃(CO)₆(μ₃-C₈H₈)]⁻ {[Co(C₅R₅)₂]⁺**28**} (R = H, Me)

Die Darstellung des Anions **28** gelang erstmals S. Gebert durch reduktiven Clusterabbau von **16** mit LiBHEt₃^[19,20]. Bei der Umsetzung von **16** mit Cyclopentadien bzw. Pentamethylcyclopentadien läßt sich das Salz [Co(C₅R₅)₂]⁺**28** als 3. Fraktion säulenchromatographisch in 10 % (R = H) bzw. 27 % (R = Me) Ausbeute isolieren. Die roten Verbindungen sind in thf und CH₂Cl₂ löslich und an Luft mäßig stabil. Das Gegenion [Co(C₅R₅)₂]⁺ muß bei der Reaktion entstanden sein. Vermutlich bildet sich aus [Co(C₅R₅)(C₈H₈)] (**30**) und C₅R₅H zunächst Cobaltocen bzw. Dekamethylcobaltocen, das den Carbonylcluster **16** reduktiv zum dreikernigen Clusteranion **28** abbaut.

Um diese Vermutung zu bestärken wird **16** in Toluol bei Raumtemperatur mit Cobaltocen umgesetzt. Direkt nach Zugabe des Reduktionsmittels fällt ein roter Niederschlag aus. Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten belegen, daß sich **16** quantitativ zu [Co(C₅H₅)₂]⁺**28** umgesetzt hat.

Durch Umkristallisieren von [Co(C₅H₅)₂]⁺**28** aus thf konnten Einkristalle erhalten werden. Die Qualität dieser Einkristalle war jedoch so schlecht, daß zwar die Struktur gelöst, nicht aber verfeinert werden konnte.

Im Bereich der CO-Schwingungen sind die IR-Spektren von [Co(C₅H₅)₂]⁺**28** und [Co(C₅Me₅)₂]⁺**28** identisch. Die beiden Absorptionsbanden der terminalen Carbonyle erscheinen bei 1977 und 1936 cm⁻¹ und die der verbrückenden CO-Gruppen bei 1787 und 1750 cm⁻¹. Die Banden stimmen mit denen überein, die man auch für (NEt₄)⁺**28** beobachtet.^[19]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+\mathbf{28}$ (Tabelle 5) tritt jeweils ein Singulett bei $\delta = 5.03$ für die Cp-Ringe und bei $\delta = 4.12$ für den Cyclooctatetraen-Liganden auf. Das Protonensignal des C_8H_8 -Liganden von $(\text{NEt}_4)^+\mathbf{28}$ erscheint bei $\delta = 4.10$.

Für $[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+\mathbf{28}$ findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Singulett für den facialen cot-Ring bei $\delta = 4.14$ und ein Singulett für die Methylgruppen des Cp^* -Liganden bei $\delta = 2.03$.

Tab. 5: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (200 MHz) von $[\{\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}^+\mathbf{28}]$ in CDCl_3 , $[\{\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\}^+\mathbf{28}]$ in C_6D_6 und $(\text{NEt}_4)^+\mathbf{28}$ in CD_2Cl_2 ^[19]

Verbindung	δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+\mathbf{28}$	5.03	s	10H	C_5H_5
	4.12	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+\mathbf{28}$	4.14	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
	2.03	s	30H	C_5Me_5
$(\text{NEt}_4)^+\mathbf{28}$	4.10	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
	3.24	m	8H	CH_2
	1.35	m	12H	CH_3

Tab. 6: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (50.3 MHz) von $[\{\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\}^+\mathbf{28}]$ in CDCl_3 , $[\{\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\}^+\mathbf{28}]$ in C_6D_6 und $(\text{NEt}_4)^+\mathbf{28}$ in CD_2Cl_2 ^[19]

Verbindung ^a	$\delta(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)$	$\delta(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)$	$\delta(-\text{CH}_2)$	$\delta(-\text{CH}_3)$
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]^+\mathbf{28}$	69.0	87.3	—	—
$[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+\mathbf{28}$	69.1	101.2	—	9.4
$(\text{NEt}_4)^+\mathbf{28}$	75.4	—	59.3	14.1

^a CO nicht detektiert

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 6) liegen die Resonanzsignale bei $\delta = 87.3$ (Cp) und $\delta = 69.0$ (cot). Im Vergleich dazu beobachtet man die Resonanz des facialen Liganden von $(\text{NEt}_4)^+\mathbf{28}$ bei $\delta = 75.4$. Die ^{13}C -Resonanzsignale bei $\delta = 101.2$ und $\delta =$

9.4 lassen sich den Cp*-Liganden zuordnen. Die Resonanz des cot-Liganden tritt bei $\delta = 69.1$ auf.

3.1.3.3. Charakterisierung von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30**) (R = H, Me)

Die literaturbekannten Cobaltkomplexe^[41] $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30a**) bzw. $[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30b**) ließen sich jeweils als drittes Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von **16** mit Cyclopentadien bzw. Pentamethylcyclopentadien in 10 bzw. 27 % Ausbeute isolieren. **30a** und **30b** wurden durch ihre NMR-Spektren^[42,43,44] eindeutig nachgewiesen. Beide Komplexe liegen jeweils als zwei Isomere vor, bei denen der cot-Ligand über zwei konjugierte (1-4- η^4) oder nicht konjugierte Doppelbindungen (1,2,5,6- η^4) an das Cobaltatom gebunden ist. W. E. Geiger et al. untersuchten sehr ausführlich das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren. In Lösung bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht für **30a** und **30b** fast vollständig auf der Seite des thermodynamisch stabileren 1,2,5,6- η^4 -Isomers^[42].

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30a**)

Von Verbindung **30a** ließen sich durch Sublimation (100°C, $4 \cdot 10^{-2}$ bar) für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 zusammengefaßt. Wie Abbildung 2 zeigt, liegt **30a** im Kristall ausschließlich als 1,2,5,6- η^4 -Isomer vor.

Insgesamt ist die Molekülstruktur von **30a** der von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-1,5-cod})]$ ^[45] sehr ähnlich.

Der cot-Ligand in **30a** ist, wie auch der cod-Ligand in $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-1,5-cod})]$ ^[45], wannenförmig an das Cobaltatom gebunden. Im Vergleich zum freien Cyclooctatetraen^[46] ist die C₈-Wanne in **30a** jedoch weniger weit geöffnet. Die Faltungswinkel entlang der transannularen Vektoren C1...C6 und C2...C5 betragen 125.9 (2) und 126.1 (2)° im Komplex und 138.4° im freien Liganden. Folglich sind die transannularen Abstände zwischen den Zentren der gegenüberliegenden Doppelbindungen in **30a** kürzer {2.714 (11) Å für die Metall-koodinierten und 2.974

(12) Å für die nicht gebundenen C=C-Doppelbindungen} als im freien Liganden (3.085 Å).

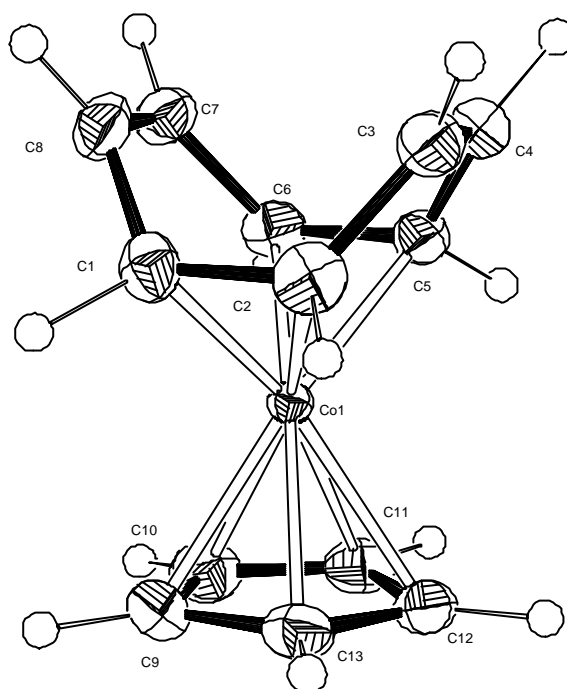


Abbildung 2: Molekülstruktur von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30a**)

Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30a**)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Co1-C1	2.014 (3)	C3-C4	1.314 (6)
Co1-C2	2.015 (3)	C4-C5	1.485 (6)
Co1-C5	2.024 (3)	C5-C6	1.426 (5)
Co1-C6	2.029 (3)	C6 – C7	1.492 (6)
C1-C2	1.418 (5)	C7 – C8	1.342 (5)
C1-C8	1.494 (5)	C – C (Cp)	1.400 (5) – 1.442(4)
C2-C3	1.495 (5)	Co – Cp (Fläche)	1.718 (1)
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
C2-C1-C8	121.2 (3)	C6-C5-C4	120.7 (3)
C1-C2-C3	122.0 (3)	C5-C6-C7	121.6 (3)
C4-C3-C2	117.8 (3)	C8-C7-C6	117.6 (3)
C3-C4-C5	118.2 (3)	C7-C8-C1	117.1 (3)

Während die Bindungslängen der nicht koordinierten C=C-Doppelbindungen von **30a** {1.314 (6) und 1.342 (5) Å} denen im freien Cyclooctatetraen {1.333 (2) Å}^[46] entsprechen, sind die Bindungslängen der an das Cobaltatom koordinierten C=C-

Doppelbindungen {1.418 (5) bzw. 1.426 (5) Å} mit den entsprechenden Bindungen in $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\eta^4\text{-1,5-cod})]$ {1.412 (4) bzw. 1.411 (4) Å} vergleichbar.

Die endocyclischen C=C-Bindungsabstände des Cp-Liganden sind nahezu gleich und überstreichen einen Bereich von 1.400 (5) – 1.442 (4) Å. Der mittlere Co-C-Abstand beträgt 2.116 [19] Å. Der Abstand des Cobaltatoms zur Koordinationsebene des Cp-Liganden beträgt 1.718 (1) Å.

Die Koordinationsflächen des Cyclopentadienyl- und des C_8H_8 -Liganden sind nahezu parallel zueinander {Winkel zwischen beiden Koordinationsebenen 1.3 (2)°}.

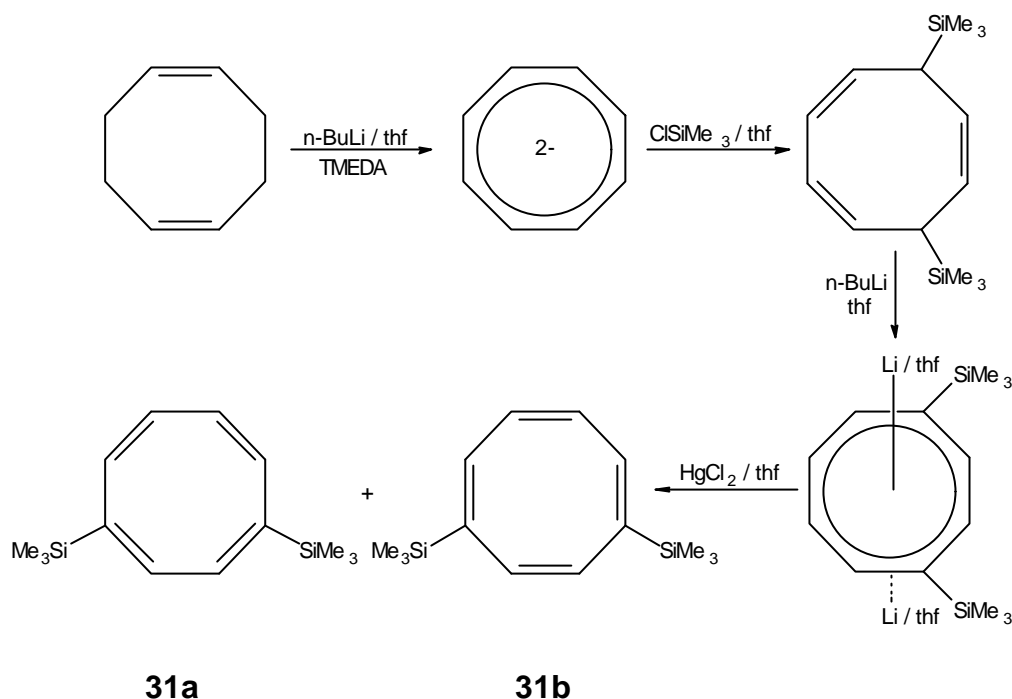
3.1.4. Reaktion von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$

Die Ergebnisse von S. Gebert zeigen, daß aus $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) mit Cyclooctatetraen der Clusterkomplex $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) hergestellt werden kann^[19]. Im Verlauf der Reaktion läßt sich der mit einem cot substituierte-Carbonylcluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**) IR-spektroskopisch nachweisen. Die beiden cot-Liganden treten im Verlauf der Reaktion sicherlich schrittweise in den Clusterkomplex ein. Wie in Kapitel 3.1.2. bereits diskutiert ist allerdings nicht geklärt, ob aus **11** zunächst **25** entsteht, das dann mit weiterem cot zu **16** reagiert, oder ob aus einer, bisher nicht nachgewiesenen Zwischenstufe, mit apicalem cot **16** gebildet wird, welches dann mit freigesetztem CO teilweise zu **25** abreagiert.

Eine Möglichkeit die Reaktion auf der Stufe des monosubstituierten Carbonylclusters anzuhalten könnte die Umsetzung mit einem cot-Derivat sein, das sperrige Substituenten trägt. Die sperrigen Substituenten könnten die faciale Koordination des Ringliganden verhindern, so daß möglicherweise eine Verbindung mit nur einem apical koordinierten cyclischen Liganden abgefangen werden kann.

Das bis-Trimethylsilyl-cyclooctatetraen (**31**)^[47] läßt sich aus Cyclooctadien darstellen. Dazu wird cod mit n-Butyllithium, TMEDA und Chlortrimethylsilan zum 5,8-bis(trimethylsilyl)cycloocta-1,3,6-trien umgesetzt. Das Cyclooctatrien-Derivat wird mit n-Butyllithium und HgCl_2 zum bis-Trimethylsilyl-cyclooctatetraen (**31**) umgesetzt. Da im Cyclooctatetraen und seinen substituierten Derivaten lokalisierte Einfach- und Doppelbindungen vorliegen, treten für **31** die beiden Isomere 1,4-bis-Trimethylsilyl-

cyclooctatetraen (**31a**) und 1,6-bis-Trimethylsilyl-cyclooctatetraen (**31b**) auf. Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren geht hervor, daß das 1,4-Isomer **31a** und das 1,6-Isomer **31b** in einem Verhältnis von 1,5 : 1 entstehen.



Metallkomplexe mit **31** als Ligand waren bisher nur für einige Lanthanide ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}, \text{Th}, \text{U}$)^[48] und die frühen Übergangsmetalle Titan, Zirkonium und Hafnium^[49] bekannt. Bei den Komplexen des Typs $[\text{Ln}\{\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ sind beide Liganden in einem η^8 -Koordinationsmodus an das Metall gebunden. In den Metallkomplexen des Typs $[\text{M}\{\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ oder Hf) ist dagegen ein Ligand η^8 und der zweite 1-4- η^4 an das Metall koordiniert.

Um **11** mit **31** zur Reaktion zu bringen, wird **11** in Heptan gelöst und die 2,5-fache molare Menge von **31** zugegeben. Bei Raumtemperatur wird keine Reaktion beobachtet (IR-Kontrolle). Die Umsetzungen bei 40, 70 und 98°C werden abgebrochen, sobald **11** nicht mehr IR-spektroskopisch nachweisbar ist. Während der Reaktion kann man eine Gasentwicklung (vermutlich CO) beobachten. Während der Reaktionen treten im IR-Spektrum keine neuen Banden im Bereich der CO-Schwingungen auf. Es wird jeweils lediglich eine Abnahme der Carbonylbanden beobachtet, die sich dem Clusterkomplex **11** zuordnen lassen. Durch die FD-massenspektrometrische Untersuchung der Reaktionslösung läßt sich nur der Molekülionenpeak des freien Liganden **31** nachweisen. Bei allen Umsetzungen bildet

sich ein schwarzer Niederschlag, der selbst in Methylenchlorid und thf nicht löslich ist und somit nicht näher charakterisiert wird.

S. Gebert stellte fest, daß bei der Darstellung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) ein Hauptkriterium für die fast quantitative Ausbeute darin liegt, daß das Produkt aus der Reaktionslösung (n-Heptan) ausfällt, und daß **16** in Lösung wenig stabil ist^[19]. Es ist daher nicht auszuschließen, daß die eventuell entstehenden Cobaltkomplexe mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden besser löslich sind und sich daher unter den gewählten Bedingungen schnell zersetzen.

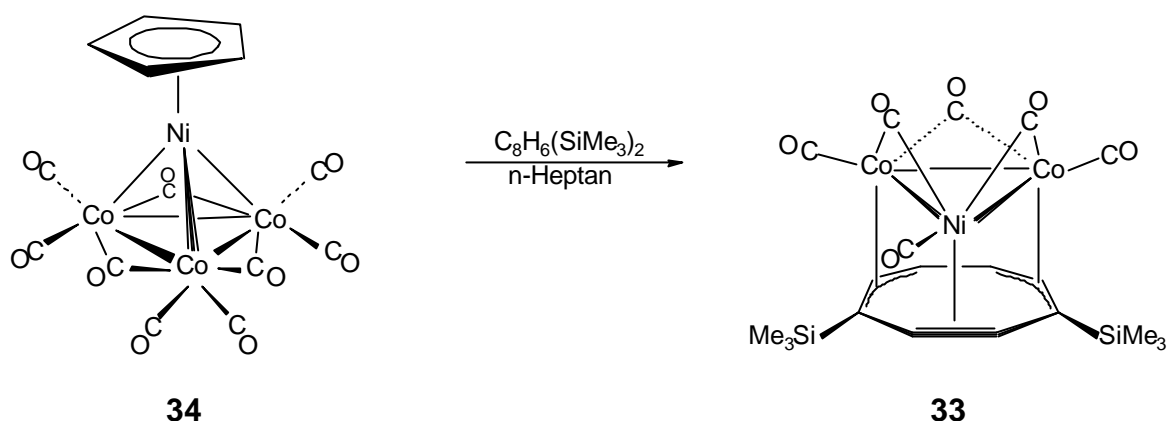
3.1.5. Darstellung von $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**)

Da bei der Umsetzung von **11** mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) die Koordination des Liganden an das Clustergerüst nicht gelungen ist, war es von Interesse, ob sich der cyclische Ligand an einen anderen Carbonylcluster koordinieren läßt.

Der Clusterkomplex $[\text{CpNiCo}_3(\text{CO})_9]$ (**34**)^[50] läßt sich von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) formal durch Substitution eines $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragments durch das isolobale CpNi -Fragment ableiten. Die Reaktion von **34** mit cot in siedendem n-Heptan führt zum Heterometallcluster $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**17**) in 25 % Ausbeute^[19,23].

Der Clusterkomplex **34** wird in siedendem n-Heptan mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) umgesetzt. Nach drei Stunden wird die Reaktion abgebrochen. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung läßt sich der dreikernige Heterometall-Clusterkomplex $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**) in 38 % Ausbeute isolieren.

Analog zur Umsetzung von **34** mit cot findet auch hier eine faciale Koordination des Achtring-Liganden an eine Co_2Ni -Dreiecksfläche statt. Als weiteres Produkt läßt sich der Carbonylkomplex $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ IR-spektroskopisch nachweisen. Vermutlich wird intra- oder intermolekular der Cyclopentadienylligand vom Nickel- auf ein Cobaltatom übertragen, das anschließend mit zwei Carbonylen den Clusterkomplex als $[\text{CpCo}(\text{CO})_2]$ verläßt.

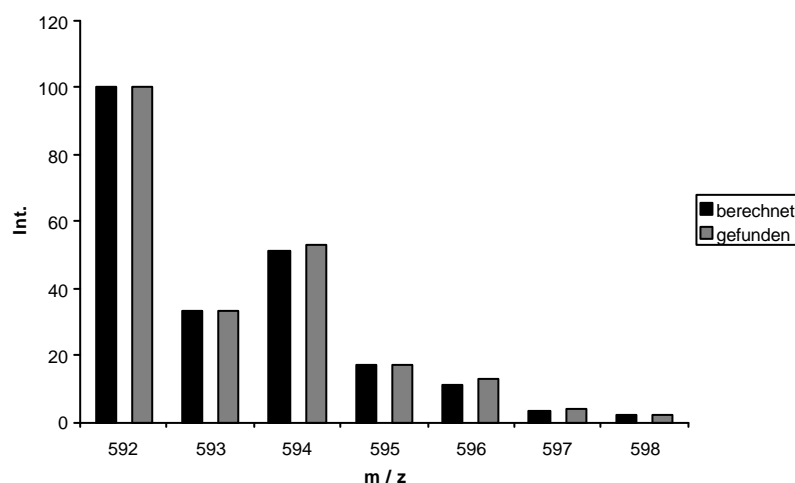


Charakterisierung von $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**)

Die IR-Spektren von **33** und $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**17**)^[19] sehen sich im Bereich der Carbonylschwingungen sehr ähnlich. Im IR-Spektrum von **33** findet man sechs CO-Banden, wovon drei den terminalen Carbonylgruppen ($2059, 2023, 2008\text{ cm}^{-1}$) und drei den verbrückenden Carbonylen ($1882, 1857, 1843\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden können. Im Vergleich dazu erscheinen die Banden der terminalen Carbonyle von **17** bei $2059, 2020$ und 2003 cm^{-1} und die der verbrückenden Carbonyle bei $1883, 1853$ und 1834 cm^{-1} .

Im FD-Massenspektrum (Diagramm 1) liegt der Molekülionenpeak bei $m/z = 592.0$. Das Isotopenmuster bestätigt das Vorliegen von **33** mit zwei Cobaltatomen und einem Nickelatom.

Diagramm 1: Isotopenverteilung von **33**



Im ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 8) erscheint für die chemisch äquivalenten Protonen H2 und H3 ein Singulett bei $\delta = 4.30$. Für die restlichen vier CH-Gruppen beobachtet man die Multipletts eines AA'BB'-Spin-Systems, dessen Resonanzen im Bereich von $\delta = 4.40 - 4.23$ erscheinen. Das Protonensignal der SiMe_3 -Gruppen liegt mit $\delta = 0.19$ im üblichen Bereich.

Tab. 8: ^1H -NMR-Daten (200 MHz) von $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**) in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
4.30	s	2H	H2/3
4.40 – 4.23	m	4H	H5 – H8
0.19	s	18H	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 9) erscheint bei $\delta = 84.1$ die Resonanz der Kohlenstoffatome C1/4, die mit den SiMe_3 -Gruppen substituiert sind. Die Resonanzsignale der CH-Gruppen findet man bei $\delta = 76.0$, 74.3 und 74.0 . Für die Methylkohlenstoffatome liegt das Resonanzsignal bei $\delta = -1.0$.

Tab. 9: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (50.3 MHz) von $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**) in CDCl_3

δ	Zuordnung
246.6	CO (μ_2 -verbrückend)
185.3	CO (terminal)
84.1	C-SiMe ₃
76.0	CH
74.3	CH
74.0	CH
-1.0	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Für die terminalen bzw. verbrückenden Carbonyle beobachtet man jeweils nur ein Resonanzsignal bei $\delta = 185.3$ und $\delta = 246.6$. Ein Erklärungsversuch dafür könnte sein, daß jeweils die terminalen und die verbrückenden Carbonyle gleiche

Verschiebungen besitzen, egal ob sie an ein Cobalt oder ein Nickelatom gebunden sind. Eine zweite Möglichkeit wäre, daß zwar ein schneller Austausch der Carbonylgruppen stattfindet, jedoch die terminalen CO-Gruppen nur mit terminalen die Position tauschen, und verbrückende Carbonyle nur mit verbrückenden wechseln.

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**)

Durch Umkristallisieren aus Pentan bei 8°C konnten Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die wichtigsten Ergebnisse sind in Abbildung 3 und Tabelle 10 aufgelistet.

Der Clusterkomplex **33** besitzt eine ähnliche Molekülstruktur wie der Heterometallcluster $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**17**)^[19]. Die eine Fläche des näherungsweise gleichseitigen Metalldreiecks wird von einem $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden überbrückt. Ergänzt wird die Koordinationsphäre von drei terminalen und drei kantenverbrückenden Carbonylen.

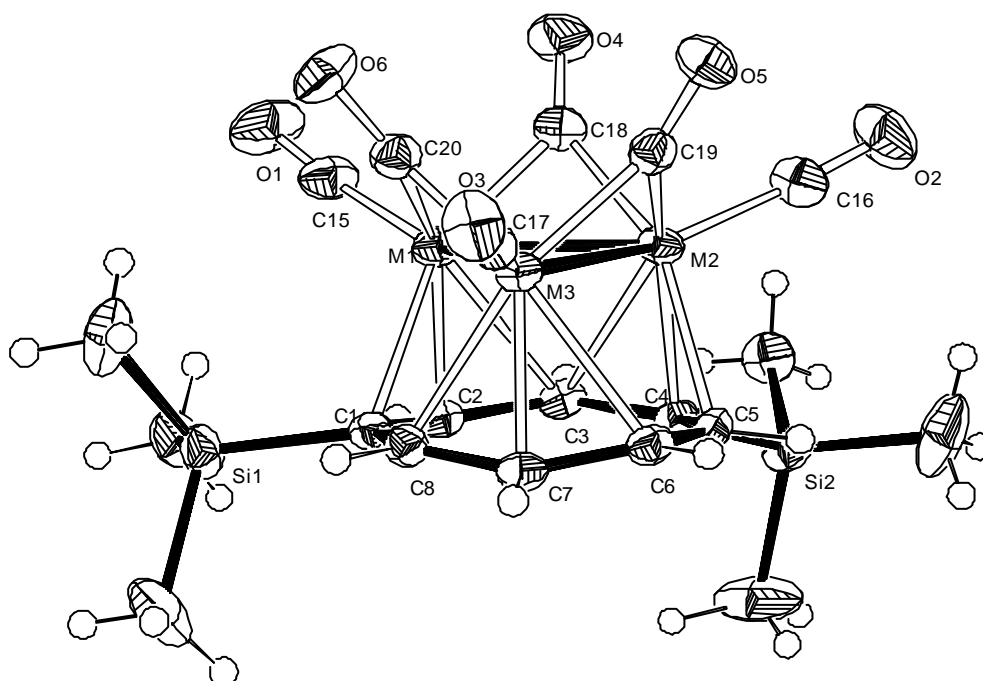


Abbildung 3: Molekülstruktur von $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**)

Das Clustergerüst

Wie schon in der Kristallstrukturanalyse von **17**, kann bei **33** nicht eindeutig zwischen Cobalt und Nickel unterschieden werden. Die Problematik der Unterscheidung des Cobalt- und des Nickelatoms wurde auch schon bei den strukturanalytisch untersuchten Clusterkomplexen $[\text{NiCo}_2(\mu_3\text{-CO})_3(\text{PMe}_3)_6]^{[51]}$ und $[\text{Co}_4\text{Ni}_2(\text{CO})_{14}]^{2-}$ [52] mit Co_2Ni -Dreiecken diskutiert.

Der mittlere Metall-Metall-Abstand des cot-überbrückten NiCo_2 -Dreiecks beträgt 2.519 [28] Å und entspricht damit dem Wert, den man auch für **17** ermittelt (2.514 [12] Å). Die einzelnen M-M-Bindungen (zwei kürzere, eine längere) unterscheiden sich um bis zu 0.04 Å, wogegen diese in **17** um maximal 0.02 Å voneinander abweichen. In einem Co_2Ni -Dreieck sollten, wegen der kleineren Kovalenzradien des Nickelatoms, die Co-Ni-Bindungen kürzer als die Co-Co-Bindung sein. Die längste M-M-Bindung {2.5402 (4) Å} sollte daher der Co-Co-Bindung (M2-M3-Bindung in Abbildung 2) zugeordnet werden können. Demnach wäre M1 das Nickelatom und M2, M3 die beiden Cobaltatome.

Die Carbonylliganden

Jedoch stehen die M-C(O)-Bindungsabstände im Widerspruch zu dieser Metallzuordnung. Beide μ_2 -CO-Liganden am M1-Atom haben längere Bindungsabstände zu M1 (1.97 und 2.00 Å) und kürzere Abstände zu M2 und M3 (1.88 und 1.89 Å). Erwarten würde man, daß die Ni-C-Bindungen kürzer sind als die Co-C-Bindungslängen. Die dritte kantenüberbrückende Carbonylgruppe zeigt eine längere (1.97 Å) und eine kürzere (1.91 Å) M-C(O)-Bindung, wie man es auch im Clusterkomplex **17** beobachtet^[19]. Die zugehörigen M-C-O-Bindungswinkel korrelieren mit den M-C(O)-Bindungslängen. Man findet die kleinsten Bindungswinkel für die an das Metallatom M1 gebundenen Carbonyle (134 und 136°), während die M2/3-C-O-Winkel zwischen 136 und 146° variieren.

Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6 \{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
M1 - M2	2.500 (1)	M3 - C17	1.771 (2)
M2 - M3	2.540 (1)	M1 - C1	2.198 (2)
M1 - M3	2.518 (1)	M1 - C2	2.088 (2)
M - M (Mittel) ^a	2.519 [28]	M1 - C3	2.474 (2)
M1 - C18	1.971 (2)	M2 - C3	2.482 (3)
M2 - C18	1.892 (2)	M2 - C4	2.109 (2)
M2 - C19	1.971 (2)	M2 - C5	2.151 (2)
M3 - C19	1.905 (2)	M3 - C6	2.279 (2)
M1 - C20	1.999 (2)	M3 - C7	2.070 (2)
M3 - C20	1.884 (2)	M3 - C8	2.238 (2)
M1 - C15	1.792 (2)	C - C (C ₈ -Ring)	1.406 (3) – 1.451 (3)
M2 - C16	1.773 (2)		
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
M3 - M1 - M2	60.81 (1)	M2 - C19 - O5	135.8 (2)
M1 - M2 - M3	59.94 (1)	M3 - C19 - O5	142.3 (2)
M2 - M3 - M1	59.24 (1)	M1 - C20 - O6	133.5 (2)
M1 - C18 - O4	135.6 (2)	M3 - C20 - O6	145.7 (2)
M2 - C18 - O4	143.7 (2)	C - C - C (C ₈ -Ring)	128.4 (2) – 138.8 (2)

^a Bei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben.

Der C₈H₆(SiMe₃)₂-Ligand

Der flächenüberbrückende Ligand ist in einem $\mu_3\text{-}\eta^3:\eta^3:\eta^3$ -Koordinationsmodus an das Clustergerüst gebunden. Die M1-C3- (2.474 (2) Å) und M2-C3-Abstände (2.482 (3) Å) sind relativ groß und es ist daher fraglich, ob eine bindende Wechselwirkung vorliegt. Jedoch wurden derartige Bindungsabstände auch schon von S. Gebert bei Co₄-Clusterkomplexen mit facialen cot-Liganden beobachtet und diskutiert^[19].

Bei einer lokalisierten Betrachtungsweise des C₈H₆(SiMe₃)₂-Liganden wird die 18 VE-Regel nur dann für alle Metallatome exakt erfüllt, wenn eine C=C-Doppelbindung an das Nickel und zwei Enyl-Einheiten an die Cobaltatome koordiniert sind. Dieser $\mu_3\text{-}\eta^2:\eta^3:\eta^3$ -Koordinationsmodus wird im Kristall von **17** festgestellt.

Die C-C-Bindungslängen sind wie bei **17** und $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$ (**29b**) weitgehend gleich {1.41 (1) – 1.45 (1) Å}; unterschiedliche C-C-Abstände sind unregelmäßig über den Ring verteilt.

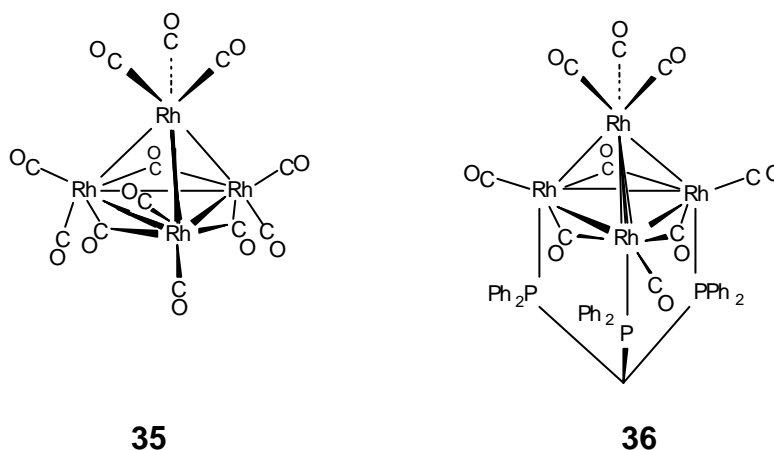
3.2. Rhodiumcarbonylcluster mit facialem $C_8H_6R_2$ -Liganden ($R = H, SiMe_3$)

3.2.1. Rh_4 -Carbonylcluster im Überblick

Der Rhodiumcarbonylcluster $[Rh_4(CO)_{12}]$ (**35**) wurden erstmals 1943 von Hieber und Lagally in einer Hochdrucksynthese aus $RhCl_3$ und CO bei 50 - 80°C und 200 bar dargestellt^[53]. Die rote kristalline Verbindung wurde von ihnen als polymeres Rhodiumcarbonyl formuliert. Dahl et al. konnten 1967 durch eine Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß es sich bei dieser Substanz um **35** handelt^[54].

Einen für den Laborgebrauch besseren Zugang zu **35** stellt die Umsetzung von $[{RhCl(CO)_2}]_2$ mit CO in Hexan bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck dar^[55,56].

35 ist der einfachste binäre Rhodiumcarbonylcluster. Mit 60 Valenzelektronen ist die „magische Zahl“ für ein tetraedrisches M_4 -Clustergerüst erfüllt^[26]. Im Kristall werden die Kanten einer Rh_3 -Fläche jeweils von einer CO-Gruppe symmetrisch überbrückt; die übrigen Carbonylliganden sind terminal. Die IR-Daten bei Raumtemperatur^[57] und die NMR-Daten bei tiefer Temperatur (^{13}C)^[58,59] bestätigen den Strukturtyp mit C_{3v} -Symmetrie auch in Lösung. Oberhalb -65°C werden im ^{13}C -NMR-Spektrum Carbonylaustauschprozesse beobachtet.

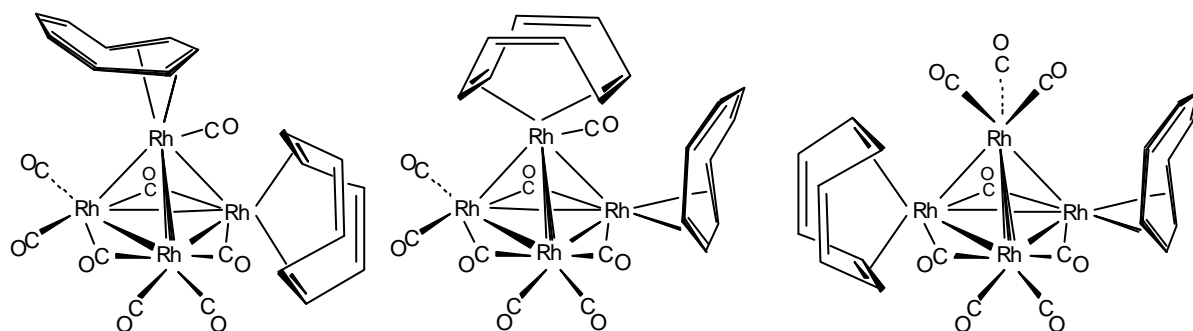


In der Literatur findet man viele Beispiele für Substitutionsreaktionen, bei denen eine oder mehrere CO-Gruppen ersetzt werden können. Beispielsweise läßt sich mit $PPhMe_2$ eine Carbonylgruppe unter milden Bedingungen substituieren^[58].

Durch geeignete zwei- oder dreizählige Phosphor-Liganden kann eine kanten- oder flächenüberbrückende Koordination verwirklicht werden. Bei $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ sind vier Carbonyle durch zwei $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ -Gruppen (dppm) substituiert, wobei jedes Phosphoratom an ein anderes Rhodiumatom koordiniert^[31]. Für Rhodiumcluster mit facial gebundenen Liganden gibt es in der Literatur nur wenige Beispiele. Hierzu zählen die bereits in der Einleitung genannten Cluster $[(\mu_3\text{-H})(\text{CpRh})_3(\mu_3\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**1**) und $[(\text{CpRh})_3(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_6)]$ (**5**) und außerdem der Carbonylcluster $[\text{Rh}_4(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}(\text{PPh}_2)_3\text{CH}\}]$ (**36**)^[60], bei dem der Tripod-Ligand eine Rh_3 -Fläche überbrückt. Die Darstellung des dreikernigen Rhodiumclusters $[\{\text{Rh}(\text{cod})\}_3(\mu_3\text{-H})\{\mu_3\text{-C}(\text{CH}_2)_3\}]$ mit einem facialen Trimethylenmethan-Liganden gelang G. E. Herberich et al. aus $\text{Li}_2[\text{C}(\text{CH}_2)_3] \cdot 2 \text{ TMEDA}$ und $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ ^[61]. Beispiele für Rhodiumcluster mit einem facial koordinierten C_nH_n -Polyen ($n > 6$) waren bisher nicht bekannt.

Umsetzungen von **35** mit cyclischen Polyenen wurden von Kitamura und Joh durchgeführt^[38]. Bei der Reaktion von **35** mit cyclischen Dienen (1,5-cod, 1,4-chd, 2,3-dimethylbutadien und Norbornadien) in siedendem Hexan erhielten sie die sechskernigen Carbonylcluster $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\text{dien})]$ als Produkte. Der cyclische Ligand koordiniert η^4 an ein Rhodiumatom des Clustergerüsts. Bei der Umsetzung von **35** mit Norbornadien in Hexan bei Raumtemperatur formulierten sie den zweikernigen Carbonylkomplex $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{C}_7\text{H}_8)_3]$ als Reaktionsprodukt.

Dem Reaktionsprodukt von **35** mit cot in siedendem Benzol wurde die Zusammensetzung $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ zugeschrieben.



Strukturvorschläge für $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ ^[38]

Es wurden drei Strukturvorschläge angegeben, bei denen jeweils ein cot-Ligand 1-4- η und der andere 1,2,5,6- η koordiniert ist. Es ist allerdings offensichtlich, daß in allen

drei Strukturen starke sterische Behinderungen zwischen den einzelnen Liganden auftreten würden.

3.2.2. Umsetzungen von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) mit Benzol, α -Methylstyrol und 1,3,5-Cycloheptatrien

Um $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) mit Benzol, α -Methylstyrol bzw. 1,3,5-Cycloheptatrien zur Reaktion zu bringen wird **35** in n-Heptan gelöst und die 2.5-fache molare Menge des Liganden zugegeben. Bei Raumtemperatur und 60°C werden keine Reaktionen beobachtet (IR-Kontrolle). Die Umsetzungen bei 98°C werden abgebrochen, sobald **35** nicht mehr IR-spektroskopisch nachweisbar ist. Während der Reaktionen kann man eine Gasentwicklung (vermutlich CO) beobachten. Es treten während den Reaktionen im IR-Spektrum keine neue Banden im Bereich der CO-Schwingungen auf. Es wird bei allen Reaktionen lediglich die Abnahme der Carbonylbanden beobachtet, die sich dem Clusterkomplex **35** zuordnen lassen. Durch die massenspektrometrische Untersuchung der jeweiligen Reaktionslösung lassen sich lediglich die Molekülionenpeaks der Aromaten bzw. von Cycloheptatrien nachweisen. Bei allen Umsetzungen bildet sich ein schwarzer Niederschlag, der selbst in Methylenechlorid und thf nicht löslich ist und somit nicht näher charakterisiert wurde.

Auch die Reaktion von **35** mit 1,3,5-Cycloheptatrien in Gegenwart von Me_3NO in Methylenechlorid führt zu keinem Erfolg. Ein substituierter Clusterkomplex kann nicht isoliert werden. Stattdessen deuten die IR-Spektren auf einen Clusterabbau hin.

S. Gebert stellte bei der Umsetzung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) mit verschiedenen Aromaten in siedendem n-Heptan fest, daß diese η^6 an das apicale Cobaltatom koordinieren^[19]. Dies wird bei den Umsetzungen von **35** mit Aromaten unter analogen Bedingungen nicht beobachtet.

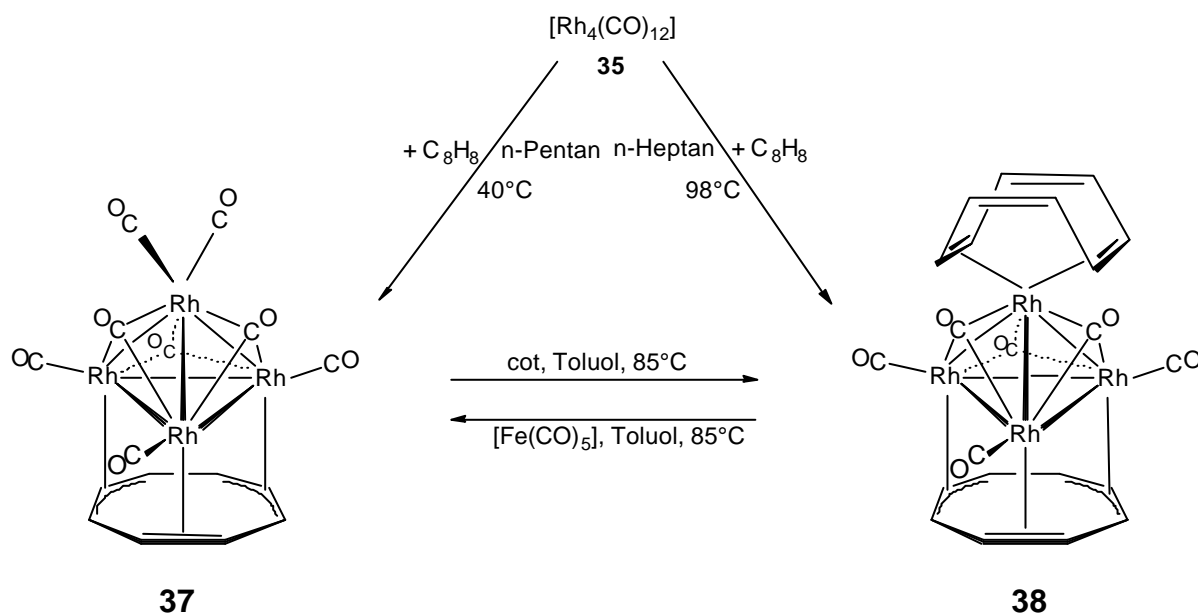
Der Clusterkomplex $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$ (**12**) mit einem facialen C_7H_7 -Ligand ist aus **11** und Cycloheptatrien in siedendem n-Heptan in guten Ausbeuten darstellbar^[19]. **35** reagiert mit Cycloheptatrien unter analogen Bedingungen nicht zu einem zu **12** äquivalenten Rh-Clusterkomplex.

3.2.3. Umsetzungen von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) mit cot; Darstellung und Charakterisierung der $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Clusterkomplexe $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**)

Die oben beschriebenen sterischen Behinderungen die in dem von Kitamura und Joh postulierten Clusterkomplex $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ ^[38] zu erwarten sind, lassen Zweifel an der angegebenen Zusammensetzung aufkommen.

S. Gebert hat bei der Umsetzung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) mit cot den Clusterkomplex $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**)^[19] als einziges Reaktionsprodukt nachgewiesen. Es wäre daher möglich, daß auch bei der Reaktion von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) mit cot ein Clusterkomplex entsteht, bei dem ein cot-Ligand facial gebunden ist und daher nur noch sechs Carbonylliganden enthält. Daher war es naheliegend auch die Umsetzung von **35** mit cot erneut durchzuführen.

35 wird mit cot zunächst bei niedriger Temperatur (siedendes n-Pentan) umgesetzt. Als Reaktionsprodukt läßt sich der Rhodiumcluster $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) in fast quantitativer Ausbeute isolieren.



Bei höherer Temperatur (siedendes Heptan statt Pentan) bildet sich $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**). Die Reaktion muß abgebrochen werden, sobald **35** im IR-Spektrum nicht mehr nachweisbar ist, da sich **38** unter diesen Bedingungen langsam zersetzt. Bei dieser Reaktionsführung kann **38** in 85 % Ausbeute isoliert werden.

Die beiden Produkte lassen sich gezielt ineinander überführen. So reagiert **37** mit cot in Toluol bei 85°C weiter zu **38**. Die Rückreaktion gelingt durch Umsetzung von **38** mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in 60 % Ausbeute. Bei dieser Reaktion bildet sich als Nebenprodukt der Carbonylkomplex $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_8\text{H}_8)]$, der IR-spektroskopisch nachgewiesen werden kann^[62].

Charakterisierung von **37** und **38**

In den FD-Massenspektren beobachtet man die Molekülionenpeaks von **37** und **38** bei $m/z = 739.5$ und 787.6 . Die Molekülionenpeaks und das Isotopenmuster bestätigen die Summenformel der Carbonylcluster **37** und **38**.

Im IR-Spektrum von **37** läßt sich eine breite Bande bei 2032 cm^{-1} , mit einer Schulter bei 2010 cm^{-1} , den terminalen Carbonylen der basalen Rhodiumatome zuordnen. Eine Bande bei 2080 cm^{-1} stammt vermutlich von den terminalen CO-Gruppen des apicalen Rhodiumatoms, da diese Bande im zweifach substituierten Carbonylcluster **38** nicht erscheint. Bei deutlich geringeren Wellenzahlen (1780 cm^{-1}) liegt die Bande der facialen Carbonyle.

Im IR-Spektrum von **38** sind im Bereich der CO-Schwingungen vier sehr breite Banden zu finden, wovon zwei den terminalen ($2011, 1993\text{ cm}^{-1}$) und die anderen beiden ($1776, 1745\text{ cm}^{-1}$) den flächenüberbrückenden Carbonylen zugeordnet werden können.

Die NMR-Spektren von **37** und **38** (Tabelle 11 und 12) zeigen für den $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden jeweils nur eine ^1H - und ^{13}C -Resonanz. Die ^1H -NMR-Resonanz ($\delta = 4.96$ bzw. 4.94) erscheint im Vergleich zu unkoordiniertem cot bei höherem Feld. Das Signal liegt damit in einem Bereich der auch für $1\text{-}4\text{-}\eta^4$ koordinierte cot-Liganden typisch ist. Als Beispiel sei hier das Resonanzsignal von $[\text{CpRh}(1\text{-}4\text{-}\eta\text{-C}_8\text{H}_8)]$ erwähnt ($\delta = 5.02, \text{CDCl}_3$)^[43].

Die ^1H -NMR-Spektren sind zwischen Raumtemperatur und 200 K temperaturunabhängig. Es wird jeweils nur ein Signal für den facialen C_8H_8 -Liganden beobachtet, was auf eine hochdynamische Struktur in Lösung hinweist. Die Barrieren für die Rotation der μ_3 -koordinierten Ringe müssen in Lösung folglich sehr gering

sein. Die Verschiebungen der Signale sind vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. In C_6D_6 sind die Singulett für die C_8H_8 -Liganden von **37** und **38** im Vergleich zu den entsprechenden Signalen in $CDCl_3$ um 0.7 – 0.9 ppm hochfeldverschoben (Tabelle 11). S. Gebert machte die gleiche Beobachtung bei den Cobaltcarbonylclustern mit facialen Ringliganden^[19].

Tab. 11: 1H -NMR-Daten (200 MHz) von $[Rh_4(CO)_8(\mu_3-C_8H_8)]$ (**37**) und $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**38**) in $CDCl_3$ und C_6D_6

Verbindung	δ		Multiplizität	Intensität	Zuordnung
	$CDCl_3$	C_6D_6			
37	4.96	4.02	s	8H	$\mu_3-C_8H_8$
38	6.11	5.76	d, $^3J(H,H) = 1.2$ Hz	4H	H3/4 und H7/8 $\eta^4-C_8H_8$
	5.23	5.39	dd, $^3J(H,H) = 1.2$ Hz, $J(H,Rh) = 0.7$ Hz	4H	H1/2 und H5/6 $\eta^4-C_8H_8$
	4.94	4.22	s	8H	$\mu_3-C_8H_8$

Die ^{13}C -Resonanzen der facialen C_8H_8 -Liganden von **37** und **38** liegen im Bereich des Carbonylclusters $[Co_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**16**)^[19] ($\delta = 70.2$, CD_2Cl_2), sind aber im Vergleich zum Rutheniumclusterkomplex $[Ru_3(CO)_6(\mu_3-S)(\mu_3-C_8H_8)]$ (**13**)^[17] ($\delta = 48.0$) tieffeld verschoben. Damit fallen sie eher in einen für μ_2 -verbrückende C_8H_8 -Liganden erwarteten Bereich, wie zum Beispiel $[(CO)_3M(\mu-C_8H_8)Co(C_5H_5)]$ {M = Cr, Mo; $\delta = 68.4$ (Mo); $\delta = 69.3$ (Cr)}^[63] oder $[(C_5H_5)Rh(\mu_2-C_8H_8)Rh(C_5H_5)]$ (**39**) ($\delta = 72.0$)^[64].

Für den apical 1,2,5,6- η koordinierten C_8H_8 -Liganden von **38** beobachtet man zwei Resonanzen. Bei $\delta = 6.11$ erscheint das Dublett der unkoordinierten olefinischen Protonen, mit einer Kopplungskonstanten von $^3J(H,H) = 1.2$ Hz. Für die Protonen der an das Rhodium koordinierten CH-Gruppen beobachtet man ein Dublett von Dubletts. Die Kopplungskonstanten betragen $^3J(H,H) = 1.2$ Hz und $J(H,Rh) = 0.7$ Hz und liegen in dem zu erwartenden Bereich^[43].

Eine zur 1,2,5,6- η -Koordination alternative 1-4- η -Anbindung des apicalen cot-Liganden konnte für **38** NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Für den Komplex $[(C_5Me_5)Rh(C_8H_8)]$ ist die 1-4- η -Koordination kinetisch günstiger. Sie kann aber nur beobachtet werden, wenn man den Komplex unterhalb $-20^\circ C$ darstellt und charakterisiert. Oberhalb dieser Temperatur wandelt sich das 1-4- η -Isomer irreversibel in die thermodynamisch stabilere 1,2,5,6-Koordinationsform um, für die man im 1H -NMR-Spektrum zwei breite Signale bei $\delta = 4.33$ und 6.82 findet^[43].

Für die freien Kohlenstoffatome des apicalen Liganden in **38** findet man das Resonanzsignal bei $\delta = 135.0$ (zum Vergleich $[(C_5Me_5)Rh(C_8H_8)]$ $\delta = 135.0$)^[43]. Das Signal, der an das Rhodium gebundenen Kohlenstoffatome liegt mit einer Rh-C-Kopplungskonstante von $^1J(Rh,C) = 10$ Hz bei $\delta = 92.2$. Die entsprechenden Literaturwerte für an Rhodium η^4 -1,2,5,6 koordiniertes Cyclooctatetraen liegen im Bereich von $\delta = 70 - 80$ ^[43,64].

Eine ähnliche Verschiebung zu tieferem Feld, wie man sie bei **38** beobachtet, findet man lediglich in Salzen, wie zum Beispiel dem zweikernigen Komplex $[(C_6Me_6)Rh(C_8H_8)Rh(C_6Me_6)](BF_4)_2$ ($\delta = 89.9$)^[64], bei dem die beiden Rhodiumatome anti-facial an den cot-Liganden gebunden sind. Die Kopplungskonstante $^1J(Rh,C)$ entspricht der, der koordinierten C-Atome des C_8H_8 -Liganden von $[(C_5Me_5)Rh(C_8H_8)]$ $\{^1J(Rh,C) = 12$ Hz}, deren Resonanzsignal bei $\delta = 75.5$ erscheint.

Tab. 12: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten (50.3 MHz) von $[Rh_4(CO)_8(\mu_3-C_8H_8)]$ (**37**) und $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**38**) in $CDCl_3$

Verbindung	δ	Multiplizität, $^1J(Rh,C)$	Zuordnung
37^a	71.4	s ^c	$\mu_3-C_8H_8$
38^b	184.8	d, 98 Hz	CO
	135.0		C3,4,7,8
	92.2	d, 10 Hz	C1,2,5,6
	71.2	s ^c	$\mu_3-C_8H_8$

^a CO nicht detektiert; ^b μ_3 -CO nicht detektiert; ^c Kopplung zu ^{103}Rh nicht aufgelöst

Das Resonanzsignal der terminalen Carbonylgruppen von **38** erscheint bei $\delta = 184.8$; die Rh-C-Kopplungskonstante beträgt $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 98$ Hz. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem der terminalen Carbonyle in **35**, deren Resonanzsignal bei $\delta = 183.4$ (218K) liegt ($^1J(\text{Rh},\text{C}) = 75$ Hz)^[58]. Vergleichbare Rh-C-Kopplungskonstanten besitzen die Komplexe $[\text{Rh}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_3]$ ($^1J(\text{Rh},\text{C}) = 83$ Hz)^[58] und $[\text{CpRhCO}(\text{SiEt}_3)\text{H}]$ ($^1J(\text{Rh},\text{C}) = 80$ Hz)^[65]. Kopplungskonstanten die größer sind, als die für **38** beobachteten, findet man für die terminalen Carbonylkohlenstoffe der anionischen Clusterkomplexe $[\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}]^{3-}$ ($^1J(\text{Rh},\text{C}) = 103$ Hz)^[66] und $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4-}$ ($^1J(\text{Rh},\text{C}) = 102$ Hz)^[67].

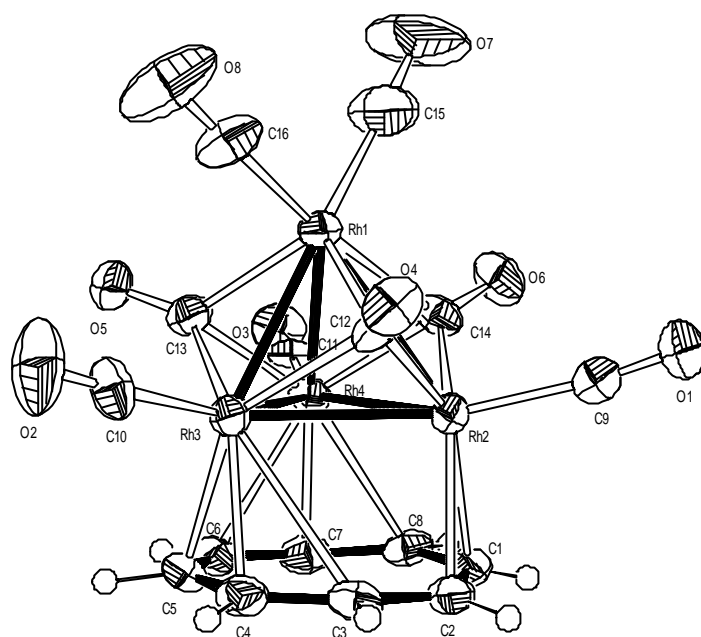
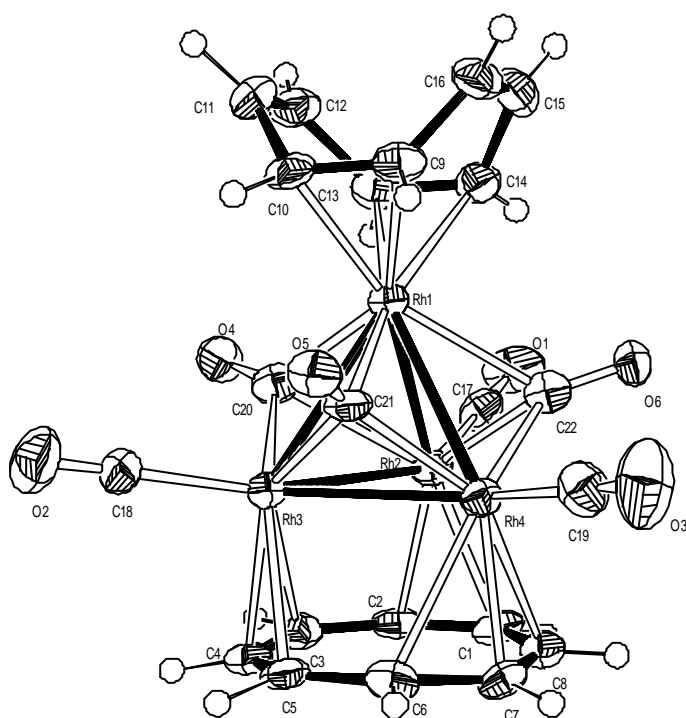
Die ^1H -NMR- und IR-spektroskopischen Daten der von Kitamura und Joh postulierten Clusterverbindung $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ stimmen exakt mit den Spektren von **38** überein. Dies läßt vermuten, daß bei der von ihnen beschriebenen Umsetzung sich nicht $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)_2]$ sondern vielmehr **38** mit einem $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$ - und einem $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden bildet.

Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**)

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **37** und **38** wurden durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 bei 8°C erhalten. Die Elementarzelle von **37** enthält vier unabhängige Moleküle (A, B, C und D), die sich nur geringfügig unterscheiden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 4 und 5 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 13, 14 und 15 zusammengefaßt.

Die Moleküle bestehen aus annäherungsweise tetraedrischen Rh_4 -Clustern, bei denen jeweils eine Rh_3 -Fläche von einem $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden überbrückt wird. Das apicale Rhodiumatom trägt als endständige Liganden zwei Carbonyle (**37**) oder ein $\eta^4\text{-Cyclooctatetraen}$ (**38**). Die Ligandensphäre beider Clusterkomplexe wird durch jeweils drei terminale und drei flächenüberbrückende CO-Liganden vervollständigt.

Strukturelle Einzelheiten des Rh_4 -Clustergerüsts, der Carbonyle, der apicalen Liganden und der facialen C_8H_8 -Liganden werden in Kapitel 3.2.6. diskutiert.

Abbildung 4: Molekülstruktur von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (37) (Molekül A)Abbildung 5: Molekülstruktur von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (38)

Tab. 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **37** (Molekül A und B)
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Molekül A		Molekül B	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Rh1 – Rh2	2.820(1)	Rh5 – Rh6	2.654(1)
Rh1 – Rh3	2.644(1)	Rh5 – Rh7	2.920(2)
Rh1 – Rh4	2.819(1)	Rh5 – Rh8	2.729(1)
Rh2 – Rh3	2.752(1)	Rh6 – Rh7	2.743(1)
Rh2 – Rh4	2.749(1)	Rh6 – Rh8	2.730(1)
Rh3 – Rh4	2.715(1)	Rh7 – Rh8	2.737(1)
Rh – Rh (Mittel) ^a	2.75[6]	Rh – Rh (Mittel) ^a	2.75[8]
Rh–C(CO) _{term} (Mittel) ^a	1.908[12]	Rh–C(CO) _{term} (Mittel) ^a	1.911[6]
Rh1 – C12	2.190(6)	Rh5 – C32	2.314(7)
Rh2 – C12	2.024(6)	Rh6 – C32	2.162(6)
Rh3 – C12	2.325(6)	Rh7 – C32	2.014(7)
Rh1 – C13	2.229(6)	Rh5 – C33	2.386(6)
Rh3 – C13	2.162(6)	Rh7 – C33	2.033(7)
Rh4 – C13	2.070(6)	Rh8 – C33	2.054(7)
Rh1 – C14	2.353(6)	Rh5 – C34	2.133(6)
Rh2 – C14	2.076(6)	Rh6 – C34	2.157(6)
Rh4 – C14	2.047(6)	Rh8 – C34	2.133(6)
Rh2 – C1	2.285(6)	Rh6 – C21	2.233(6)
Rh2 – C2	2.241(6)	Rh6 – C22	2.224(7)
Rh2 – C3	2.724(7)	Rh7 – C23	2.570(7)
Rh3 – C4	2.205(6)	Rh7 – C24	2.222(7)
Rh3 – C5	2.252(6)	Rh7 – C25	2.340(6)
Rh4 – C6	2.468(6)	Rh8 – C26	2.325(6)
Rh4 – C7	2.194(6)	Rh8 – C27	2.201(6)
Rh4 – C8	2.426(6)	Rh8 – C28	2.596(6)
C – C (C ₈ H ₈)	1.40(1) – 1.43(1)	C – C (C ₈ H ₈)	1.40(1) – 1.42(1)
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
Rh1 – C12 – O4	132.7(5)	Rh5 – C32 – O14	126.3(6)
Rh2 – C12 – O4	137.5(5)	Rh6 – C32 – O14	131.1(5)
Rh3 – C12 – O4	127.9(5)	Rh7 – C32 – O14	137.5(5)
Rh1 – C13 – O5	130.9(5)	Rh5 – C33 – O15	127.2(5)
Rh3 – C13 – O5	132.6(5)	Rh7 – C33 – O15	134.2(5)
Rh4 – C13 – O5	135.1(5)	Rh8 – C33 – O15	132.5(6)
Rh1 – C14 – O6	127.9(5)	Rh5 – C34 – O16	136.0(5)
Rh2 – C14 – O6	132.4(5)	Rh6 – C34 – O16	130.4(5)
Rh4 – C14 – O6	134.2(5)	Rh8 – C34 – O16	132.9(5)

^a Bei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben.

Tab. 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **37** (Molekül C und D)(Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Molekül C		Molekül D	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Rh9 – Rh10	2.653(1)	Rh13 – Rh14	2.644(1)
Rh9 – Rh11	2.904(1)	Rh13 – Rh15	2.863(2)
Rh9 – Rh12	2.745(1)	Rh13 – Rh16	2.778(1)
Rh10 – Rh11	2.729(1)	Rh14 – Rh15	2.737(1)
Rh10 – Rh12	2.728(1)	Rh14 – Rh16	2.726(1)
Rh11 – Rh12	2.745(1)	Rh15 – Rh16	2.756(1)
Rh – Rh (Mittel) ^a	2.75[7]	Rh – Rh (Mittel) ^a	2.75[7]
Rh–C(CO) _{term} (Mittel) ^a	1.898[11]	Rh–C(CO) _{term} (Mittel) ^a	1.911[12]
Rh9 – C52	2.300(6)	Rh13 – C72	2.254(6)
Rh10 – C52	2.177(7)	Rh14 – C72	2.215(6)
Rh11 – C52	2.016(6)	Rh15 – C72	2.040(7)
Rh9 – C53	2.378(7)	Rh13 – C73	2.344(6)
Rh11 – C53	2.030(7)	Rh15 – C73	2.060(6)
Rh12 – C53	2.070(7)	Rh16 – C73	2.046(7)
Rh9 – C54	2.153(7)	Rh13 – C74	2.181(6)
Rh10 – C54	2.185(7)	Rh14 – C74	2.192(6)
Rh12 – C54	2.120(7)	Rh16 – C74	2.106(6)
Rh10 – C41	2.251(6)	Rh14 – C61	2.217(6)
Rh10 – C42	2.202(7)	Rh14 – C62	2.202(7)
Rh11 – C43	2.553(6)	Rh15 – C63	2.579(7)
Rh11 – C44	2.222(6)	Rh15 – C64	2.223(7)
Rh11 – C45	2.354(6)	Rh15 – C65	2.339(7)
Rh12 – C46	2.355(7)	Rh16 – C66	2.330(7)
Rh12 – C47	2.215(6)	Rh16 – C67	2.204(6)
Rh12 – C48	2.567(7)	Rh16 – C68	2.575(7)
C – C (C ₈ H ₈)	1.39(1) – 1.42(1)	C – C (C ₈ H ₈)	1.40(1) – 1.43(1)
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
Rh9 – C52 – O24	127.2(5)	Rh13 – C72 – O34	129.8(5)
Rh10 – C52 – O24	130.8(6)	Rh14 – C72 – O34	129.9(5)
Rh11 – C52 – O24	137.8(5)	Rh15 – C72 – O34	137.7(5)
Rh9 – C53 – O25	125.9(6)	Rh13 – C73 – O35	128.0(5)
Rh11 – C53 – O25	134.7(6)	Rh15 – C73 – O35	131.9(5)
Rh12 – C53 – O25	133.0(5)	Rh16 – C73 – O35	133.6(5)
Rh9 – C54 – O26	134.2(6)	Rh13 – C74 – O36	133.5(5)
Rh10 – C54 – O26	131.1(6)	Rh14 – C74 – O36	130.6(5)
Rh12 – C54 – O26	134.6(5)	Rh16 – C74 – O36	135.6(5)

^a Bei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben.

Tab. 15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **38** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

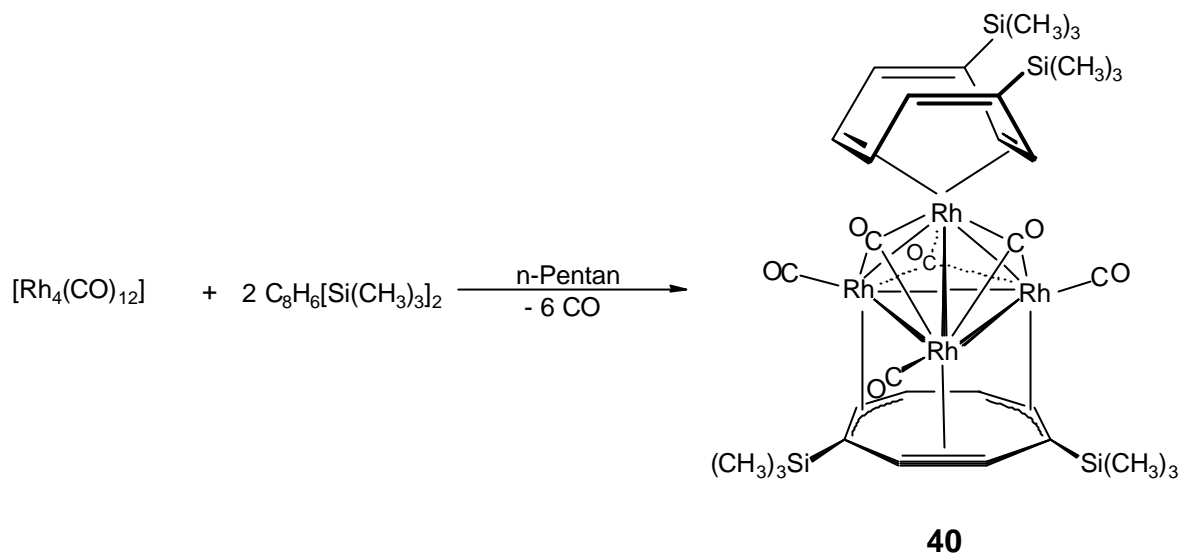
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Rh1 – Rh2	2.643(1)	Rh1 – C14	2.194(8)
Rh1 – Rh3	2.802(1)	Rh1 – C20	2.168(8)
Rh1 – Rh4	2.887(2)	Rh2 – C20	2.290(8)
Rh2 – Rh3	2.752(2)	Rh3 – C20	2.046(8)
Rh2 – Rh4	2.727(2)	Rh1 – C21	2.253(8)
Rh3 – Rh4	2.745(2)	Rh3 – C21	2.075(7)
Rh – Rh(Mittel) ^a	2.76[7]	Rh4 – C21	2.035(7)
Rh2 – C1	2.236(8)	Rh1 – C22	2.292(8)
Rh2 – C2	2.197(7)	Rh2 – C22	2.150(8)
Rh3 – C3	2.711(8)	Rh4 – C22	2.057(7)
Rh3 – C4	2.235(7)	Rh – C(O) _{term} (Mittel) ^a	1.906 [5]
Rh3 – C5	2.291(7)	C9 – C16	1.472(11)
Rh4 – C6	2.436(7)	C9 – C10	1.391(11)
Rh4 – C7	2.214(7)	C10 – C11	1.482(11)
Rh4 – C8	2.531(8)	C11 – C12	1.309(11)
C – C (μ_3 -C ₈ H ₈)	1.40(1) – 1.43(1)	C12 – C13	1.491(11)
Rh1 – C9	2.190(7)	C13 – C14	1.411(11)
Rh1 – C10	2.182(7)	C14 – C15	1.477(11)
Rh1 – C13	2.170(7)	C15 – C16	1.315(12)
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
C – C – C (η^4 -C ₈ H ₈)	119.0(8) – 121.9(7)	Rh3 – C21 – O5	129.6(6)
Rh1 – C20 – O4	135.4(6)	Rh4 – C21 – O5	133.0(6)
Rh2 – C20 – O4	128.0(6)	Rh1 – C22 – O6	131.8(6)
Rh3 – C20 – O4	134.8(6)	Rh2 – C22 – O6	131.0(6)
Rh1 – C21 – O5	127.4(5)	Rh4 – C22 – O6	134.7(6)

^a Bei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben.

3.2.4. Umsetzung von [Rh₄(CO)₁₂] (**35**) mit C₈H₆(SiMe₃)₂; Darstellung und Charakterisierung des Clusterkomplexes [Rh₄(CO)₆{ μ_3 -C₈H₆(SiMe₃)₂}{ η^4 -C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**40**)

Wie in Kapitel 3.1.4. beschrieben ist es nicht gelungen C₈H₆(SiMe₃)₂ (**31**)^[47] an das Clustergerüst von [Co₄(CO)₁₂] (**11**) zu koordinieren. Eine Ursache hierfür könnte der zu hohe sterische Anspruch der Trimethylsilylgruppen sein. Ein weiteres Problem ist, daß der Carbonylcluster [Co₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(η^4 -C₈H₈)] (**16**) thermisch instabil ist. Die Synthese von **16** gelingt aber trotzdem, weil der Clusterkomplex bei der Reaktion aus

der Lösung ausfällt. Es ist zu erwarten, daß ein Derivat von **16** mit $C_8H_6(SiMe_3)_2$ -Liganden wesentlich besser löslich ist und sich daher, bei den für die Reaktion notwendigen hohen Temperaturen, schnell zersetzt. Da Rh-Rh- und Rh-C-Bindungen stärker als Co-Co- und Co-C-Bindungen sind, sollte sich ein Rh_4 -Clusterkomplex mit einem oder mehreren $C_8H_6(SiMe_3)_2$ -Liganden herstellen lassen.



Dazu wird das Isomerengemisch von 1,4- und 1,6-bis-Trimethylsilyl-cyclooctatetraen mit $[Rh_4(CO)_{12}]$ (**35**) in siedendem n-Pentan umgesetzt. Schon unter diesen milden Reaktionsbedingungen bildet sich der zweifach substituierte Carbonylcluster $[Rh_4(CO)_6\{\mu_3-C_8H_6(SiMe_3)_2\}\{\eta^4-C_8H_6(SiMe_3)_2\}]$ (**40**). Die Reaktion kann, im Gegensatz zur Umsetzung mit cot, IR-spektroskopisch verfolgt werden, da der Carbonylcluster in Lösung bleibt. Nach drei Stunden wird **40** als rotbrauner Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert.

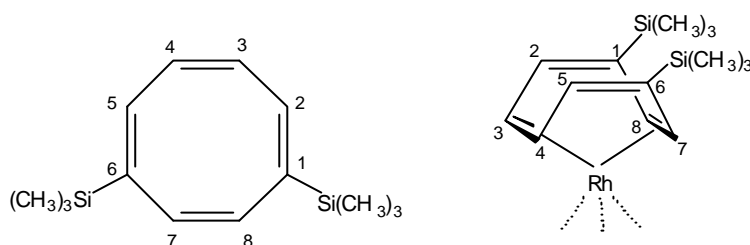
Unter den selben Reaktionsbedingungen läßt sich mit cot nur der mono substituierte Carbonylcluster **37** darstellen. Ein zu **37** analoger monosubstituierter Clusterkomplex mit facialem $C_8H_6(SiMe_3)_2$ -Liganden bildet sich nicht.

Im Carbonylcluster **40** ist, wie auch bei $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**38**), ein Ringligand 1,2,5,6- η an das apicale Rhodiumatom gebunden und ein weiterer $C_8H_6(SiMe_3)_2$ -Ligand facial an eine Rh_3 -Fläche koordiniert. Wie die NMR-Spektren zeigen (siehe unten) liegt **40** isomerenrein vor.

In apicaler Position von **40** findet man ausschließlich das 1,6-Isomer von $C_8H_6(SiMe_3)_2$ (**31**). Ein Isomer mit apicalem 1,4- $C_8H_6(SiMe_3)_2$ wurde nicht beobachtet. Hier würde eine Trimethylsilylgruppe in Richtung des Clustergerüsts

zeigen und eine gegenseitige sterische Behinderung zwischen dieser Gruppe und den facialen Carbonylen wäre vermutlich die Folge. Wegen der hohen Ausbeute von **40** ist anzunehmen, daß sich das 1,4-Isomer bei der Koordination an das Rhodiumatom zum 1,6-Isomer umlagert.

Zur besseren Übersicht wird die Nummerierung der Kohlenstoffatome des freien Liganden auch für die apical und facial koordinierten Liganden von **40** verwendet. Somit ist der apicale Ligand (Schema 1) über die C-Atome 3, 4, 7 und 8 an das apicale Rhodiumatom gebunden. Im folgenden wird aber auch weiterhin von einer 1,2,5,6- η -Koordination gesprochen, ohne daß sich der Koordinationsmodus auf die Nummerierung der Kohlenstoffatome bezieht.



Schema 1: Nummerierung der C-Atome für 1,6-C₈H₆(SiMe₃)₂ (**31b**) im freien Liganden (links) und in apicaler Stellung in **40** (rechts)

Charakterisierung von **40**

Im FD-Massenspektrum beobachtet man bei $m/z = 1076.0$ den Molekülionenpeak von **40**. Die berechnete Massenverteilung stimmt gut mit der gefundenen überein.

Im Gegensatz zum IR-Spektrum von **38** treten in dem von **40** drei Banden auf, die sich terminalen Carbonylgruppen zuordnen lassen (2077, 2029 und 2006 cm^{-1}). Dies könnte auf das Vorliegen von verschiedenen Konformeren hindeuten. Möglicherweise werden die terminalen CO-Gruppen durch die SiMe₃-Substituenten des facialen Ringliganden beeinflusst. Dann sollte die Rotation dieses Ringes zu schnell für die ¹³C-NMR-Zeitskala sein, da man hier nur ein Signal (s. u.) für die terminalen CO-Gruppen beobachtet. Für die flächenüberbrückenden CO-Gruppen findet man im IR-Spektrum von **40** eine sehr breite Bande bei 1767 cm^{-1} .

Das ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 16) von **40** ist zwischen Raumtemperatur und 200 K temperaturunabhängig. Zwei Singulett bei $\delta = 4.85$ und 4.93 im Intensitätsverhältnis $2 : 4$ werden den CH-Gruppen des facialen $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden zugeordnet. Da auch bei schneller Rotation des Rings in der Koordinationsebene drei Signalsätze im Intensitätsverhältnis $2 : 2 : 2$ erwartet werden, liegt offenbar eine zufällige Entartung vor. Vermutlich fallen die Resonanzen der vier vicinalen CH-Gruppen im Komplex zusammen. Beim freien Liganden wird für diese Protonen ein pseudo-AB-Spinsystem beobachtet^[47].

Tab. 16: ^1H -NMR-Daten (200 MHz) von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
6.25	m	2H	H2/5 (apical)
5.38	d, $J(\text{Rh},\text{H}) = 2$ Hz	2H	H7/8 (apical)
5.20	m	2H	H3/4 (apical)
4.93	s	4H	H5-H8 (facial)
4.85	s	2H	H2/3 (facial)
0.20	s	18H	SiMe_3
0.15	s	18H	SiMe_3

Für den apicalen η^4 -gebundenen Liganden findet man drei Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Das Multiplett der unkoordinierten Protonen H2 und H5 erscheint bei $\delta = 6.25$ und damit im selben Bereich wie das entsprechende Resonanzsignal des freien Liganden. Die Protonensignale der koordinierten CH-Gruppen sind zu höherem Feld verschoben ($\delta = 5.38$ und 5.20).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 17) gleichen die chemischen Verschiebungen ($\delta = 97.4$ und 94.6) und Kopplungskonstanten ($^1J(\text{Rh},\text{C}) = 8$ und 10 Hz) der an das apicale Rhodium koordinierten olefinischen Kohlenstoffatome denen, die man auch für **38** beobachtet ($\delta = 92.3$, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 10$ Hz). Die Resonanzsignale der unkoordinierten olefinischen C-Atome erscheinen bei tieferem Feld ($\delta = 151.7$ und 144.2).

Tab. 17: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (50.3 MHz) von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) in CDCl_3

δ	Multiplizität, $^1J(\text{Rh},\text{C})$	Zuordnung
227.2	dt, 34 Hz ($\text{Rh}_{\text{apical}}$), 21 Hz (Rh_{basal})	$\mu_3\text{-CO}$
186.5	d, 94 Hz	CO
151.7	s	C-SiMe ₃ (apical)
144.2	s	C2/5 (apical)
97.6	d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 8$ Hz	C3/4 (apical)
94.6	d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 10$ Hz	C7/8 (apical)
84.7	s ^a	C-SiMe ₃ (facial)
74.4	s ^a	C-H (facial)
73.9	s ^a	C-H (facial)
72.7	s ^a	C-H (facial)
-0.4	s	Si(CH ₃) ₃
-1.0	s	Si(CH ₃) ₃

^a Kopplung zu ^{103}Rh nicht aufgelöst

Das Resonanzsignal der quartären C-Atome des facialen Ringliganden wird bei $\delta = 84.7$ detektiert. Die Resonanzen der CH-Gruppen dieses Liganden erscheinen bei $\delta = 74.4$, 73.9 und 72.7 , wobei eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Die fehlenden Rh-C-Kopplungen des facialen Ringsystems weisen auf eine hochdynamische Struktur in Lösung hin, was im Einklang mit dem Ergebnis des ^1H -NMR-Spektrums steht.

Die Resonanz der facialen Carbonylgruppen erscheint als Dublett von Triplets bei $\delta = 227.2$. Zum Einen beobachtet man die Kopplung mit den in Lösung chemisch äquivalenten basalen Rhodiumatomen (Triplett, $^1J(\text{Rh}_b,\text{C}) = 21$ Hz) und zum Anderen die Kopplung mit dem apicalen Rhodiumatom (Dublett, $^1J(\text{Rh}_a,\text{C}) = 34$ Hz). Aus dem Kopplungsmuster läßt sich folgern, daß die facialen Carbonylgruppen bei Raumtemperatur in Lösung statisch an das Clustergerüst gebunden sind und keine Carbonylaustauschprozesse stattfinden.

Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (40**)**

Durch Umkristallisieren aus Pentan konnten von **40** Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 7 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 18 zusammengefaßt.

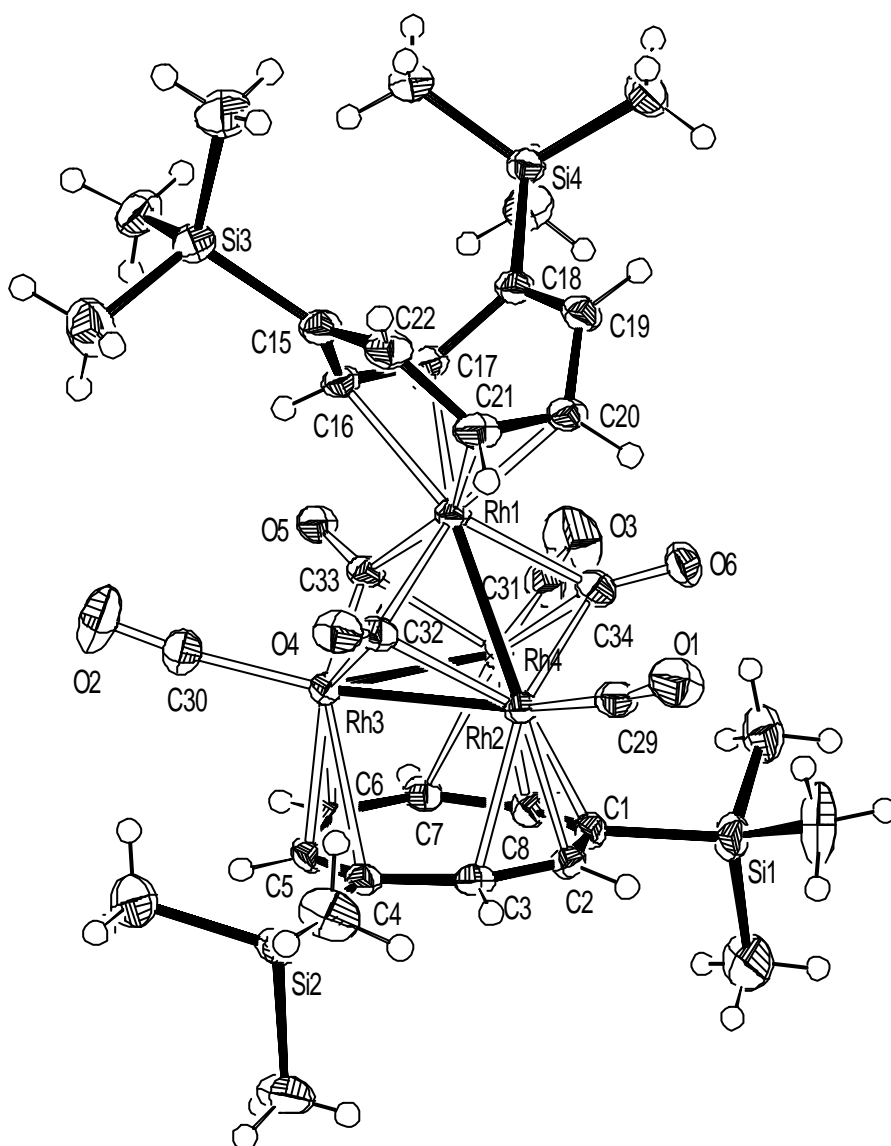


Abbildung 7: Molekülstruktur von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**)

Wie auch bei den Clusterkomplexen $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) und $\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)$ (**38**) ist das Clustergerüst von **40** annäherungsweise tetraedrisch. Die Rh_3 -Basis wird von einem $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden überbrückt. Das vierte, apicale Rhodiumatom trägt endständig einen $1,2,5,6\text{-}\eta^4$ koordinierten $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden. Die Ligandensphäre wird durch drei terminale und drei flächenüberbrückende Carbonyle ergänzt.

Strukturelle Einzelheiten des Rh_4 -Clustergerüsts, der Carbonyle, des apicalen Liganden und des facialen Liganden werden in Kapitel 3.2.6. diskutiert.

Tab. 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **40** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Rh1 – Rh2	2.651(1)	Rh1 – C21	2.172(3)
Rh1 – Rh3	2.819(1)	Rh1 – C32	2.191(3)
Rh1 – Rh4	2.834(1)	Rh2 – C32	2.174(3)
Rh2 – Rh3	2.713(1)	Rh3 – C32	2.058(3)
Rh2 – Rh4	2.733(1)	Rh1 – C33	2.303(3)
Rh3 – Rh4	2.756(1)	Rh3 – C33	2.059(3)
Rh – Rh(Mittel) ^a	2.75[6]	Rh4 – C33	2.040(3)
Rh4 -- C1	2.660(8)	Rh1 – C34	2.195(3)
Rh2 – C2	2.213(3)	Rh2 – C34	2.184(3)
Rh2 – C3	2.213(3)	Rh4 – C34	2.050(3)
Rh3 – C4	2.554(3)	Rh – C(O) _{term} (Mittel) ^a	1.902[8]
Rh3 – C5	2.208(3)	C15 – C22	1.335(4)
Rh3 – C6	2.389(3)	C15 – C16	1.490(4)
Rh4 – C7	2.321(3)	C16 – C17	1.410(4)
Rh4 – C8	2.227(3)	C17 – C18	1.498(4)
C – C ($\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$)	1.41(1) – 1.43(1)	C18 – C19	1.332(4)
Rh1 – C16	2.210(3)	C19 – C20	1.490(4)
Rh1 – C17	2.212(3)	C20 – C21	1.399(4)
Rh1 – C20	2.180(3)	C21 – C22	1.499(5)
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
C – C – C ($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$)	117.5(3) – 123.8(3)	Rh3 – C33 – O5	131.8(2)
Rh1 – C32 – O4	132.8(2)	Rh4 – C33 – O5	132.1(2)
Rh2 – C32 – O4	130.0(2)	Rh1 – C34 – O6	134.1(2)
Rh3 – C34 – O4	128.1(2)	Rh2 – C34 – O6	128.9(2)
Rh1 – C33 – O5	128.0(2)	Rh4 – C34 – O6	133.3(2)

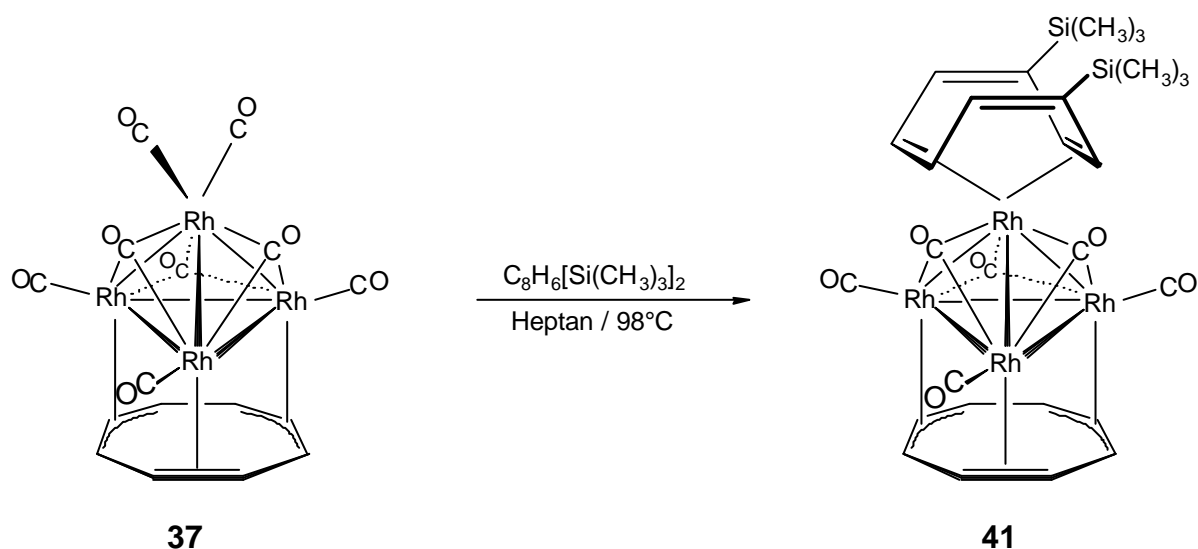
^a Bei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben.

3.2.5. Substitution der apicalen Liganden von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (37**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**); Darstellung und Charakterisierung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**41**), $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{-}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**43**)**

Wie in Kapitel 3.2.3. beschrieben, lassen sich die Verbindungen $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) leicht und in hohen Ausbeuten ineinander überführen. Dies läßt vermuten, daß wie auch bei den Cobaltcarbonylclustern $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**), eine Substitution des apicalen Liganden möglich ist^[19].

Reaktion von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (37**) mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**)**

37 wird mit dem Isomerengemisch von **31** (es liegen das 1,4-Isomer : 1,6-Isomer im Verhältnis 1,5 : 1 vor) in äquimolaren Mengen in siedendem n-Heptan umgesetzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung kann der Clusterkomplex $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**41**) als rotbrauner Feststoff in nahezu quantitativer Ausbeute isoliert werden. **41** zeigt eine ähnlich gute Löslichkeit wie $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) und ist auch in Pentan gut löslich.

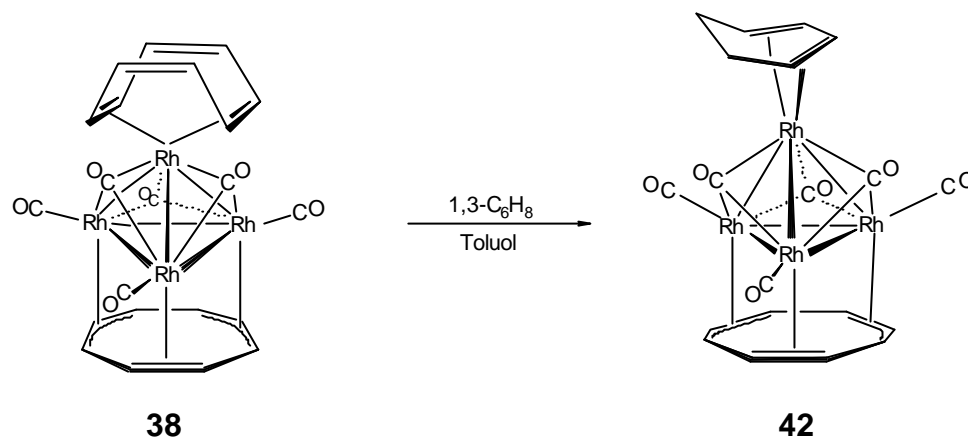


Aus den NMR-spektroskopischen Daten (siehe unten) geht hervor, daß im Clusterkomplex **41** ausschließlich das 1,6-Isomer an das apicale Rhodiumatom gebunden ist. Wie auch bei der Bildung von **40** muß sich das 1,4-Isomer, das in

apicaler Position nicht beobachtet wird, bei der Koordination an das Clustergerüst umlagern.

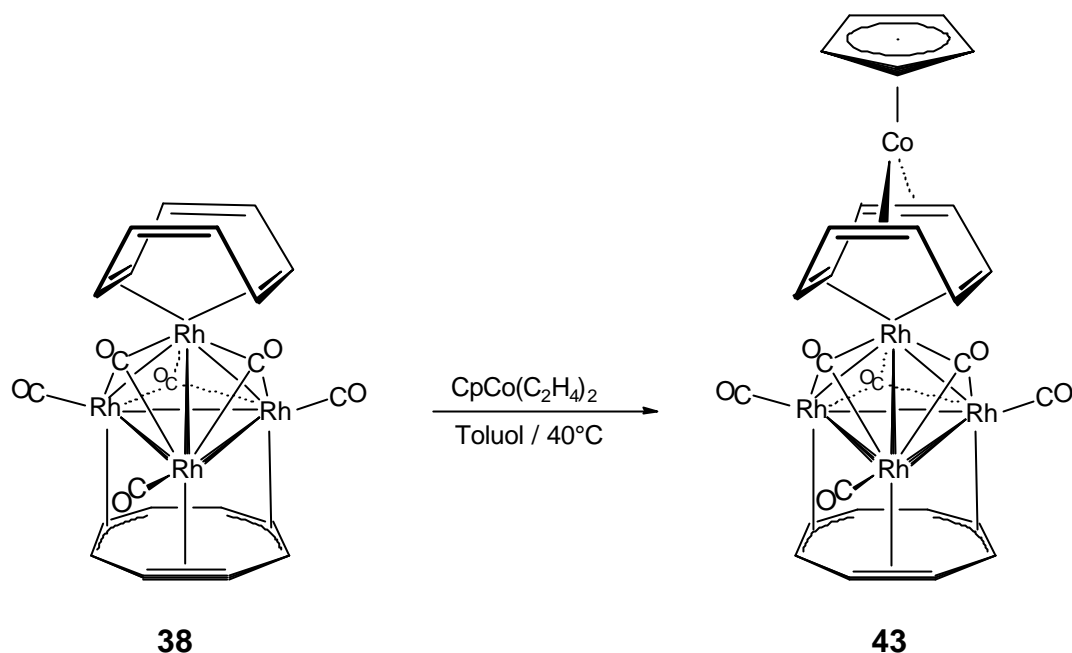
Reaktion von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) mit 1,3-Cyclohexadien

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) wird in Toluol mit 1,3-Cyclohexadien im Überschuß zum Sieden erhitzt. Der sich dabei bildende Clusterkomplex $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) ist in Toluol gut löslich. Nach Umkristallisieren aus Toluol kann **42** in 75 % Ausbeute als rotbrauner Feststoff isoliert werden.



Reaktion von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) mit $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ und $[(\text{CpNiCO})_2]$

Der Carbonylcluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) läßt sich mit dem Jonas-Reagenz $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ oder mit $[(\text{CpNiCO})_2]$ in den paramagnetischen 61 VE Carbonylcluster $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**32**) überführen^[19]. Bei der Umsetzung des Rh_4 -Clusterkomplexes **38** mit $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ in Toluol bei 40°C koordiniert das CpCo -Fragment an die freien C=C-Doppelbindungen des apicalen C_8H_8 -Liganden unter Bildung des pseudo-Tripeldeckerclusterkomplexes $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**43**), der nach säulenchromatographischer Aufarbeitung als brauner Feststoff in 30 % Ausbeute isoliert wird.



Das Cobalt- und das apicale Rhodiumatom von **43** sind in anti-Position an den C_8H_8 -Liganden koordiniert, wie man es auch beim pseudo-Tripeldeckerkomplex $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\mu_2\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**44**) beobachtet^[64]. **43** löst sich selbst in polaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel Toluol oder CH_2Cl_2 nur wenig.

Bei den Umsetzungen von $[(\text{CpNiCO})_2]$ mit **38** in Toluol läßt sich keine Substitution des apicalen Liganden feststellen. Während bei 60°C die Edukte nicht miteinander reagieren, werden bei 90°C nur unlösliche Zerfallsprodukte isoliert.

Spektroskopische Charakterisierung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\text{h}^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**41**), $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{h}^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-h}^4\text{:h}^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**43**)

In den FD-Massenspektren beobachtet man bei $m/z = 932.0$ den Molekülionenpeak von **41**, bei $m/z = 763.3$ den von **42** und bei $m/z = 911.6$ den von **43**. Die berechneten Isotopenverteilungen stimmen jeweils gut mit den gefundenen überein.

Die IR-Spektren (Tabelle 19) von **41** und **43** sehen dem von **38** im Bereich der CO-Schwingungen sehr ähnlich. Es werden jeweils nur geringe Verschiebungen der Banden für die terminalen und facialen CO-Liganden beobachtet, wobei die Anzahl

der Banden gleich bleibt. Für **42** beobachtet man im Bereich der terminalen Carbonylschwingungen nur eine Bande bei 1997 cm^{-1} .

Tab. 19: Vergleich der IR-Daten (ν_{CO} , cm^{-1}) von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**), $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6\{\text{SiMe}_3\}_2)]$ (**41**), $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6)]$ (**42**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**43**) in Toluol

Verbindung	Terminale Carbonyle	faciale Carbonyle
38	2031 (sh), 2011(vs), 1993 (vs)	1776 (s), 1745 (s)
41	2030 (sh), 2010 (vs), 2000 (vs)	1765 (s), 1738 (s)
42	1997 (vs)	1762 (s), 1751 (s)
43	2035 (sh), 2014 (vs), 1998 (vs)	1775 (s), 1742 (s)

NMR-spektroskopische Charakterisierung von **41**, **42** und **43**

Die Clusterkomplexe **41**, **42** und **43** weisen in den ^1H -NMR-Spektren (Tabellen 20, 22 und 24) über einen Temperaturbereich von 298 bis 200 K jeweils nur ein scharfes Singulett für den facialen C_8H_8 -Liganden auf. Die Verschiebungen dieser Resonanzen werden durch die unterschiedlichen apicalen Liganden nur wenig beeinflusst und erscheinen bei $\delta = 4.93$ (**41**), 4.97 (**42**) bzw. 4.76 (**43**). Die Verschiebung des Singuletts des facialen cot-Liganden von **42** ist, wie man es auch für die Clusterkomplexe $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) beobachtet hat, vom verwendeten Lösungsmittel abhängig. In C_6D_6 ist diese Resonanz im Vergleich zum entsprechenden Signal in CDCl_3 um 0.7 ppm hochfeldverschoben.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabellen 21, 23 und 25) beobachtet man die Signale im bei $\delta = 71.1$ (**41**), 70.8 (**42**) bzw. 70.9 (**43**).

Für den apicalen $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden von **41** findet man, wie erwartet, ähnliche NMR-spektroskopische Daten, wie für den des Clusterkomplexes $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**). Die Numerierung der CH-Gruppen erfolgt analog zu der des freien Liganden und **40** (s. a. Kapitel 3.2.4.). Das Multiplett im ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 20) bei $\delta = 6.23$ läßt sich den unkoordinierten Protonen H2

und H5 zuordnen. Die Protonensignale der koordinierten CH-Gruppen sind zu höherem Feld verschoben ($\delta = 5.38$ und 5.21); die zugehörige Kopplungskonstante beträgt $J(\text{Rh},\text{H}) = 2$ Hz.

Tab. 20: ^1H -NMR-Daten (200 MHz) von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**41**) in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
6.23	m	2H	H2/5 (apical)
5.38	d, $J(\text{Rh},\text{H}) = 2$ Hz	2H	H7/8 (apical)
5.21	m	2H	H3/4 (apical)
4.93	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
0.17	s	18H	SiMe_3

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 21) beobachtet man die Resonanzen der an das apicale Rhodiumatom gebundenen Kohlenstoffatome bei $\delta = 96.8$ und 94.8 . Die entsprechenden Kopplungskonstanten betragen $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 8$ und 10 Hz. Die Signale der unkoordinierten olefinischen C-Atome findet man bei $\delta = 151.7$ und 144.1 .

Tab. 21: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (50.3 MHz) von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**41**) in CDCl_3

δ	Multiplizität, $^1J(\text{Rh},\text{C})$	Zuordnung
226.9	dt, 34 Hz ($\text{Rh}_{\text{apical}}$), 20 Hz (Rh_{basal})	$\mu_3\text{-CO}$
185.5	d, 94 Hz	CO
151.7	s	C-SiMe ₃ (apical)
144.1	s	C2/5 (apical)
96.8	d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 8$ Hz	C3/4 (apical)
94.8	d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 10$ Hz	C7/8 (apical)
71.1	s ^a	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
-1.0	s	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$

^a Kopplung zu ^{103}Rh nicht aufgelöst

Wie auch bei **40** beobachtet man für die facialen Carbonylgruppen ein Dublett von Triplets bei $\delta = 226.9$, das durch die Kopplung der Kohlenstoffatome mit dem apicalen Rhodiumatom und den chemisch äquivalenten basalen Rhodiumatomen verursacht wird. Daraus kann auf eine in Lösung (bei Raumtemperatur) statische Bindung der Carbonylgruppen an das Clustergerüst geschlossen werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **42** (Tabelle 22) bestätigt die η^4 -Koordination des 1,3-Cyclohexadiens. Das Resonanzsignal der Wasserstoffatome, die an die inneren olefinischen Kohlenstoffatome gebunden sind, erscheint bei $\delta = 6.20$ (CDCl_3) und ist mit der entsprechenden Protonenresonanzen des Clusterkomplexes $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**27**) ($\delta = 5.98$) vergleichbar. Für $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{10}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**45**) erscheint diese Resonanz bei $\delta = 5.32$ ^[68].

Tab. 22: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (200 MHz) von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) in CDCl_3 und C_6D_6

δ		Multiplizität	Intensität	Zuordnung
CDCl_3	C_6D_6			
6.20	5.68	m	2H	H2/3
5.00	4.75	m	2H	H1/4
4.97	4.26	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
2.23	2.00	m	2H	CH_2
1.86	1.18	m	2H	CH_2

Bei $\delta = 5.00$ beobachtet man die Resonanz der äußeren olefinischen CH-Gruppen von **42**. Sie liegen im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen von **27** ($\delta = 4.14$) und **40** ($\delta = 4.56$) bei tieferem Feld. Die Signale bei $\delta = 2.23$ und 1.86 mit einem Intensitätsverhältnis von 2 : 2 lassen sich den Methylenprotonen (exo und endo) zuordnen. Alle Signale erscheinen als Multipletts, die durch die H-H-Kopplungen aller Protonen und die Rh-H-Kopplungen der olefinischen CH-Gruppen verursacht werden. Die entsprechenden Resonanzen von **27** werden bei $\delta = 1.86$ und 1.18 detektiert. Demgegenüber beobachtet man für die Methylenprotonen von **45** lediglich ein Singulett bei $\delta = 1.24$.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **42** (Tabelle 23) findet man die Resonanzen für den apicalen C_6H_8 -Liganden bei $\delta = 97.9$, 78.2 und 25.2 , welche mit denen von **27** ($\delta = 100.8$, 80.3 und 24.0) vergleichbar sind. Die Rh-C-Kopplungskonstanten betragen $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 6$ und 12 Hz. Da man für die äußeren olefinischen CH-Gruppen eine größere Rh-C-Kopplungskonstante erwartet als für die inneren olefinischen CH-Gruppen, sollte die Resonanzen bei $\delta = 97.9$ den Kohlenstoffatomen C2 und C3 und das Signal bei $\delta = 78.2$ den C-Atomen C1 und C4 zugeordnet werden können. Der Mittelwert dieser Kopplungskonstanten entspricht der des apicalen cot-Liganden von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) $\{^1J(\text{Rh},\text{C}) = 10$ Hz}. Die Resonanz und Kopplungskonstante der terminalen Carbonylgruppen ($\delta = 185.5$; $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 94$ Hz) sind Vergleichbar mit denen von **38** ($\delta = 184.8$; $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 98$ Hz).

Tab. 23: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (50.3 MHz) von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) in CDCl_3

$\delta^{a,b}$	Multiplizität, $^1J(\text{Rh},\text{C})$	Zuordnung
185.5	d, 94 Hz	CO
97.9 (+)	d, 6 Hz	C2 und C3 (Dien)
78.2 (+)	d, 12 Hz	C1 und C4 (Dien)
70.8 (+)	s^c	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
25.2 (-)		CH_2

^a $\mu_3\text{-CO}$ nicht detektiert; ^b aus Dept 135° , + (CH), - (CH_2); ^c Kopplung zu ^{105}Rh nicht aufgelöst

Im ^1H -NMR-Spektrum von **43** (Tabelle 24) erscheinen die Resonanzen des $\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-cot}$ -Liganden bei tieferem Feld als die Resonanzen der Vergleichsverbindungen. So läßt sich das Singulett bei $\delta = 5.58$ den an das apicale Rhodiumatom des Rh_4 -Clusters koordinierten CH-Gruppen zuordnen {zum Vergleich: **38** $\delta = 5.23$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ $\delta = 4.33$ ^{[43]}}. Die Resonanz der Cobalt koordinierten CH-Gruppen erscheint bei $\delta = 4.31$ {zum Vergleich: $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ $\delta = 3.39$ ^{[42]}}. Das bei $\delta = 4.31$ beobachtete Resonanzsignal des Cyclopentadienyl-Liganden liegt in einem ähnlichen Bereich wie das entsprechende Signal von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ ($\delta = 4.26$).

Tab. 24: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (200 MHz) von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**43**) in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
5.58	s	4H	CH-Rh ($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$)
4.71	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
4.62	s	5H	C_5H_5
4.31	s	4H	CH-Co ($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$)

Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 25) des Heterometall-Clusterkomplexes **43** beobachtet man zwei Resonanzsignale, die dem apical an das Clustergerüst koordinierten C_8H_8 -Liganden zugeordnet werden können. Aufgrund dessen daß für das Signal bei $\delta = 101.0$ eine Rh-C-Kopplung ($^1J_{\text{Rh,C}}$) beobachtet wird, muß es sich um die an das apicale Rhodiumatom gebunden olefinischen Kohlenstoffatome handeln. Es ist im Vergleich zu **38** ($\delta = 92.2$) oder $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\mu\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**44**) ($\delta = 72.4$)^[64] zu tieferem Feld verschoben. Die Rh-C-Kopplungskonstante beträgt $^1J_{\text{Rh,C}} = 8$ Hz und gleicht denen von **38** ($^1J_{\text{Rh,C}} = 10$ Hz) und **44** ($^1J_{\text{Rh,C}} = 12$ Hz). Die anderen C-Atome zeigen kein Kopplungsmuster und müssen daher an das CpCo-Fragment gebunden sein. Deren Signal bei $\delta = 72.2$ ist mit der entsprechenden Resonanz von **44** vergleichbar ($\delta = 72.8$).

Tab. 25: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (50.3 MHz) von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**43**) in CDCl_3

δ^a	Multiplizität, $^1J_{\text{Rh,C}}$	Zuordnung
101.0	d, 8 Hz	CH-Rh ($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$)
84.9	s	($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)
72.8	s	CH-Co ($\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$)
71.0	s^b	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$

^a CO nicht detektiert; ^b Kopplung zu ^{103}Rh nicht aufgelöst

Röntgenstrukturanalysen von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (41), $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (42) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (43)

Durch Umkristallisieren aus Pentan konnten von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (41) Einkristalle erhalten werden (Abbildung 8). Die Qualität dieser Einkristalle war jedoch so schlecht, daß zwar die Struktur gelöst, nicht aber verfeinert werden konnte.

Durch Umkristallisieren aus Toluol bzw. CH_2Cl_2 bei 8°C , lassen sich für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **42** bzw. **43** erhalten. Die Strukturanalysen bestätigen die spektroskopisch abgeleiteten Konstitutionen. Die Elementarzelle von **41** enthält zwei unabhängige Moleküle (A und B), die sich nur geringfügig unterscheiden. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 9 und 10 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 26 und 27 zusammengefaßt.

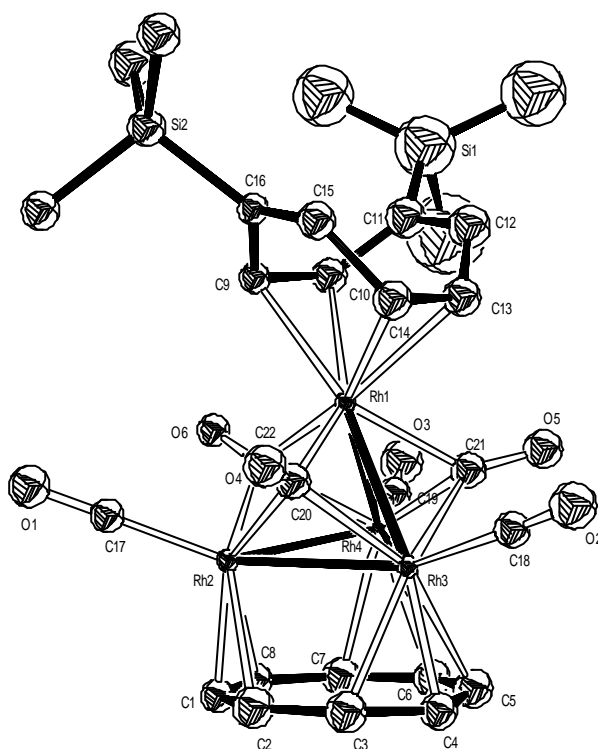


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (41)

42 und **43** bestehen aus annäherungsweise tetraedrischen Rh₄-Clustern, bei denen jeweils eine Rh₃-Fläche von einem μ₃-C₈H₈-Liganden überbrückt wird. Das apicale Rhodiumatom trägt als endständigen Liganden ein η⁴-1,3-Cyclohexadien (**42**) oder ein η⁴-Cyclooctatetraen (**43**). An den apicalen C₆H₈-Liganden von **43** ist in anti-Position ein CpCo-Fragment koordiniert. Die Ligandensphäre beider Clusterkomplexe wird durch jeweils drei terminale und drei flächenüberbrückende Carbonylliganden vervollständigt.

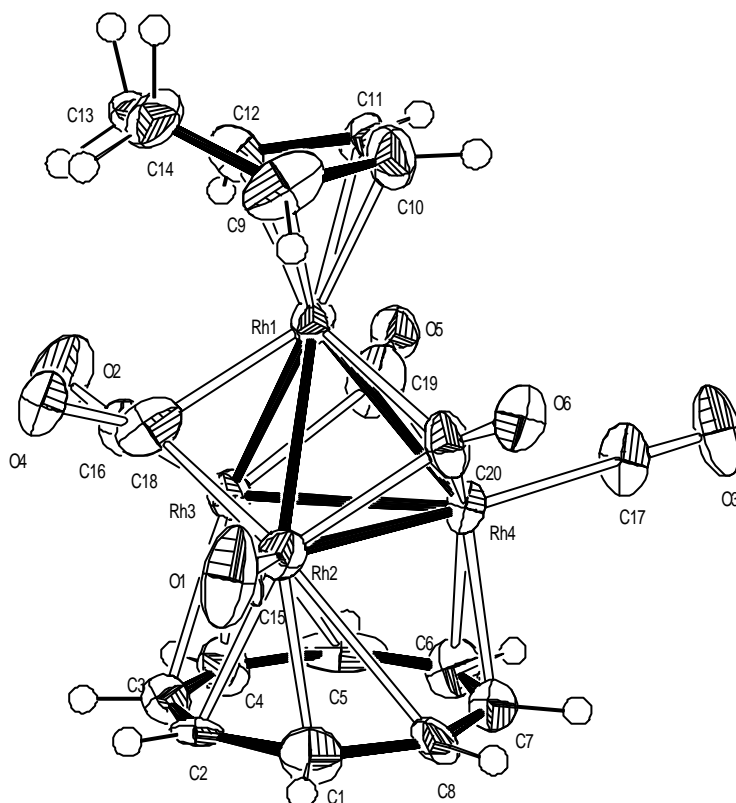


Abbildung 9: Molekülstruktur von [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₆H₈)] (**42**)

Tab. 26: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **42** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Molekül A		Molekül B	
Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Rh1 – Rh2	2.698(4)	Rh5 – Rh6	2.682(4)
Rh1 – Rh3	2.684(4)	Rh5 – Rh7	2.800(4)
Rh1 – Rh4	2.790(4)	Rh5 – Rh8	2.687(4)
Rh2 – Rh3	2.719(4)	Rh6 – Rh7	2.738(4)
Rh2 – Rh4	2.758(4)	Rh6 – Rh8	2.747(4)
Rh3 – Rh4	2.752(4)	Rh7 – Rh8	2.749(4)
Rh – Rh (Mittel) ^a	2.73[4]	Rh – Rh (Mittel) ^a	2.73[4]
Rh–C(CO) _{term} (Mittel) ^a	1.874[18]	Rh–C(CO) _{term} (Mittel) ^a	1.895[18]
Rh1 – C18	2.12(2)	Rh5 – C38	2.21(2)
Rh2 – C18	2.11(2)	Rh6 – C38	2.06(2)
Rh3 – C18	2.14(2)	Rh7 – C38	2.10(2)
Rh1 – C19	2.19(2)	Rh5 – C39	2.17(2)
Rh3 – C19	2.14(2)	Rh7 – C39	2.06(2)
Rh4 – C19	2.06(2)	Rh8 – C39	2.10(2)
Rh1 – C20	2.22(2)	Rh5 – C40	2.10(2)
Rh2 – C20	2.10(2)	Rh6 – C40	2.17(2)
Rh4 – C20	2.07(2)	Rh8 – C40	2.17(2)
Rh2 – C1	2.19(2)	Rh6 – C21	2.17(2)
Rh2 – C2	2.31(2)	Rh6 – C22	2.30(2)
Rh3 – C3	2.43(2)	Rh7 – C23	2.42(2)
Rh3 – C4	2.15(2)	Rh7 – C24	2.22(2)
Rh3 – C5	2.52(2)	Rh7 – C25	2.54(2)
Rh4 – C6	2.27(3)	Rh8 – C26	2.28(2)
Rh4 – C7	2.22(2)	Rh8 – C27	2.18(3)
Rh2 – C8	2.68(3)	Rh6 – C28	2.69(3)
C – C (C ₈ H ₈)	1.38(3) – 1.44(3)	C – C (C ₈ H ₈)	1.35(3) – 1.46(3)
Rh1 – C9	2.18(2)	Rh5 – C29	2.23(2)
Rh1 – C10	2.09(2)	Rh5 – C30	2.13(2)
Rh1 – C11	2.14(2)	Rh5 – C31	2.16(2)
Rh1 – C12	2.22(2)	Rh5 – C32	2.21(2)
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
Rh1 – C18 – O4	134.3(1.8)	Rh5 – C38 – O10	130.1(1.9)
Rh2 – C18 – O4	132.3(1.5)	Rh6 – C38 – O10	133.1(1.6)
Rh3 – C18 – O4	131.8(1.7)	Rh7 – C38 – O10	132.2(1.6)
Rh1 – C19 – O5	132.9(1.8)	Rh5 – C39 – O11	133.0(1.7)
Rh3 – C19 – O5	127.1(1.7)	Rh7 – C39 – O11	132.2(1.7)
Rh4 – C19 – O5	135.0(1.6)	Rh8 – C39 – O11	128.9(1.5)
Rh1 – C20 – O6	127.5(1.7)	Rh5 – C40 – O12	136.8(1.9)
Rh2 – C20 – O6	131.5(1.4)	Rh6 – C40 – O12	133.1(1.7)
Rh4 – C20 – O6	135.5(1.5)	Rh8 – C40 – O12	130.0(1.5)

^a Bei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben.

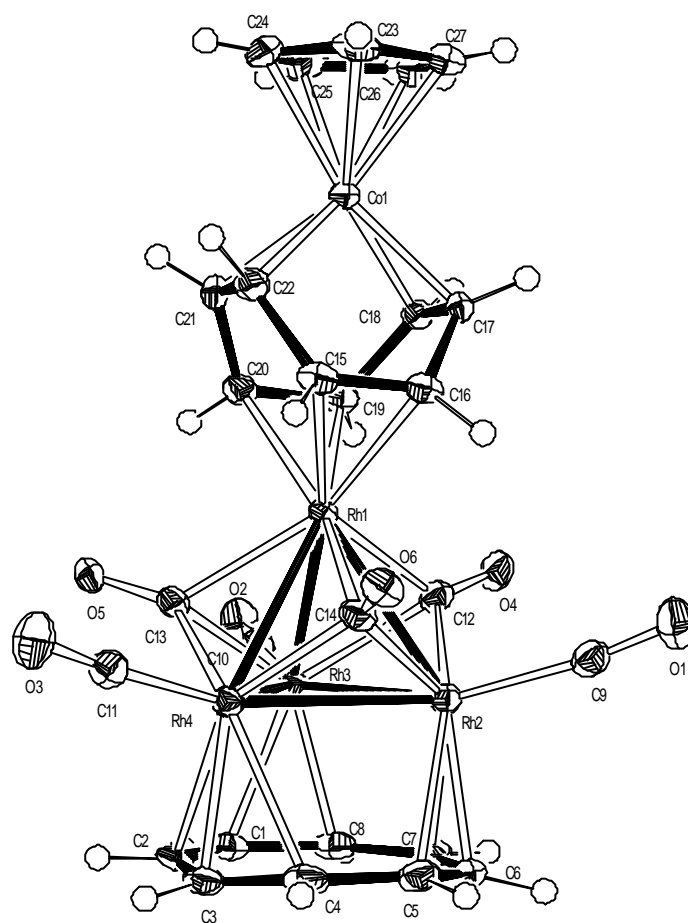


Abb. 10: Molekülstruktur von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4:\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (**43**)

Tab. 27: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **43** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Rh1 – Rh2	2.806(1)	Co1 – C17	2.026(4)
Rh1 – Rh3	2.676(1)	Co1 – C18	2.035(4)
Rh1 – Rh4	2.839(1)	Co1 – C21	2.031(4)
Rh2 – Rh3	2.726(1)	Co1 – C22	2.022(4)
Rh2 – Rh4	2.770(1)	Rh1 – C12	2.162(4)
Rh3 – Rh4	2.722(1)	Rh2 – C12	2.075(4)
Rh – Rh(Mittel) ^a	2.76[7]	Rh3 – C12	2.186(4)
Rh3 – C1	2.247(4)	Rh1 – C13	2.235(4)
Rh4 – C2	2.509(4)	Rh3 – C13	2.137(4)
Rh4 – C3	2.202(4)	Rh4 – C13	2.055(4)
Rh4 – C4	2.424(4)	Rh1 – C14	2.272(4)
Rh2 – C5	2.341(4)	Rh2 – C14	2.066(4)
Rh2 – C6	2.228(4)	Rh4 – C14	2.044(4)
Rh2 – C7	2.628(4)	C15 – C22	1.499(5)
Rh3 – C8	2.218(4)	C15 – C16	1.387(5)
Rh – C(CO) _{term} (Mittel) ^a	1.906 [17]	C16 – C17	1.489(5)
Co1 - Cp (Fläche)	1.720	C17 – C18	1.409(5)
Rh1 – C15	2.231(4)	C18 – C19	1.499(5)
Rh1 – C16	2.214(4)	C19 – C20	1.383(5)
Rh1 – C19	2.170(4)	C20 – C21	1.500(5)
Rh1 – C20	2.211(4)	C21 – C22	1.402(6)
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
Rh1 – C12 – O4	134.0(3)	Rh4 – C13 – O5	133.7 (3)
Rh2 – C12 – O4	133.0(3)	Rh1 – C14 – O6	130.1(3)
Rh3 – C12 – O4	129.9(3)	Rh2 – C14 – O6	130.0(3)
Rh1 – C13 – O5	132.5(3)	Rh4 – C14 – O6	131.2(3)
Rh3 – C13 – O5	130.0(3)		

^a Bei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung σ des Mittelwertes angegeben.

Strukturelle Einzelheiten des Rh₄-Clustergerüsts, der Carbonyle, der apicalen Liganden und der facialen C₈H₈-Liganden werden in Kapitel 3.2.6. diskutiert.

3.2.6. Strukturvergleich der μ_3 -C₈H₆R₂-Clusterkomplexe [Rh₄(CO)₈(μ_3 -C₈H₈)] (37), [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(h⁴-C₈H₈)] (38), [Rh₄(CO)₆{ μ_3 -C₈H₆(SiMe₃)₂}{h⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (40), [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(h⁴-C₆H₈)] (42) und [Rh₄(CO)₆(μ_3 -C₈H₈)(μ -h⁴:h⁴-C₈H₈)Co(h⁵-C₅H₅)] (43)

Die Clustergerüste

In allen untersuchten Rh₄-Clusterkomplexen (37, 38, 40, 42 und 43) sind die Metallgerüste nicht ideal tetraedrisch. Dies äußert sich vor allem darin, daß sich das apicale Rh-Atom jeweils nicht exakt über dem Zentrum des basalen annähernd gleichseitigen Rh₃-Dreiecks ($\Delta d = 0.03 - 0.05 \text{ \AA}$) befindet, sondern deutlich auf eine Ecke (37A, 38, 40 und 43) oder Seite (37B, 37C, 37D, 42A und 42B) hin verschoben ist. Folglich variieren der Rh-Rh-Abstände zwischen der Apex und der Basis innerhalb eines Moleküls relativ stark (37: $\Delta d = 0.18 \text{ \AA}$; $\Delta d = 0.27 \text{ \AA}$; $\Delta d = 0.25 \text{ \AA}$; $\Delta d = 0.22 \text{ \AA}$ 38: $\Delta d = 0.24 \text{ \AA}$; 40: $\Delta d = 0.18 \text{ \AA}$; 42: $\Delta d = 0.10 \text{ \AA}$; $\Delta d = 0.12 \text{ \AA}$; 43: $\Delta d = 0.16 \text{ \AA}$).

Der Mittelwert für die Rh-Rh-Bindungen zwischen Apex und Basis (37: 2.76 [8] Å, 2.77 [11], 2.77 [10], 2.76 [9], 38: 2.77 [10] Å, 40: 2.77 [8], 42: 2.72 [6], 2.72 [5], 43: 2.77 [7] Å) weicht nur geringfügig von dem der Rh-Rh-Bindungen der Rh₃-Basis (37: 2.73 [2] Å, 2.74 [1], 2.73 [1], 2.74 [1], 38: 2.74 [2], 40: 2.73 [2], 42: 2.74 [2], 2.74 [1], 43: 2.74 [2] Å) ab.

Bei näherer Betrachtung fällt auf, daß im Clusterkomplex 42 die Rh-Rh-Abstände zwischen Apex und Basis kürzer sind als die innerhalb der Rh₃-Basis. Eine mögliche Erklärung wäre, daß der Cyclohexadienligand schlechtere Elektronenakzeptoreigenschaften besitzt als die apicalen Liganden von 37, 38, 40 und 43. Dies könnte zu einer Verkürzung der Rh_{apical}-Rh_{basal}-Bindungen bei 42 führen. Den gleichen Sachverhalt stellt man für den Stammcluster [Rh₄(CO)₁₂] (35) fest, bei dem die Rh_{apical}-Rh_{basal}-Bindungen (2.715 Å) ebenfalls kleiner sind, als die Rh-Rh-Bindungslängen der Rh₃-Basis (2.752 Å)^[69]. Allerdings weist 35 nur μ_2 -CO-Liganden am basalen Rh₃-Dreieck auf, so daß das apicale Rh-Atom von einer Überbrückung durch Carbonyle nicht betroffen wird.

Die durchschnittliche Rh-Rh-Bindungslänge in den Clusterkomplexen **37A** – **37D** (2.75 Å), **38** (2.76 Å), **40** (2.75 Å), **42A** und **42B** (2.73 Å) und **43** (2.76 Å) unterscheidet sich nur wenig von der der Clusterverbindungen $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) (2.73 Å)^[54] und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)]$ (2.71 Å)^[69].

Die Carbonylliganden

Der Verbrückungsgrad der einzelnen CO-Liganden in den Rh_4 -Clusterkomplexen steht im Zusammenhang mit der Verzerrung des Tetraedergerüsts. Die μ_3 -Koordination ist jeweils an der Rh_3 -Fläche am stärksten ausgeprägt, die die kürzesten Rh-Rh-Abstände aufweist.

Die μ_3 -Carbonylliganden von **38**, **40**, **42** und **43** die sich in der Nähe eines koordinierten Teils des apicalen Polyenliganden befinden, weichen relativ stark in Richtung einer basalen μ_2 -Koordination aus. Ursache hierfür ist scheinbar der sterische Anspruch des apicalen Liganden. Diese Tendenz ist auch in den vier unabhängigen Molekülen des Clusterkomplexes $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) festzustellen: Diejenige faciale Carbonylgruppe, die sich unterhalb eines der beiden terminalen CO-Liganden von Rh1, Rh5, Rh9 bzw. Rh13 befindet, weicht am stärksten in Richtung einer μ_2 -Koordination aus (C14-O6, C33-O15, C53-O25 bzw. C73-O35).

Die terminalen Carbonyle sind bei allen untersuchten Rh_4 -Clusterkomplexen um 14 - 18° aus der basalen Ebene in Richtung des apicalen Rh-Atoms abgewinkelt. Die gleiche Beobachtung wird auch in den Kristallen der Clusterkomplexe $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**)^[54] und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_2]$ ^[31] gemacht. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Abwinkelung der terminalen Carbonyle bei den hier beschriebenen Clusterkomplexen mit facialen Ringliganden nicht allein durch den sterischen Anspruch des μ_3 -Polyens verursacht wird.

Die $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6\text{R}_2$ -Liganden (R = H, SiMe₃)

Der flächenüberbrückende $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Ligand (**37**, **38**, **42** und **43**) bzw. $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Ligand (**40**) tendiert leicht zu einer Sesselform, wobei die Faltungswinkel jeweils bis zu 12° betragen. Die sterisch anspruchsvollen SiMe₃-Gruppen des facialen Liganden

von **40** führen dabei nicht zu einer Vergrößerung der Faltungswinkel (10°). Die beste Ebene durch alle Ringatome liegt bei allen Clusterkomplexen nahezu parallel zu der überbrückten Rh_3 -Fläche (Interplanarwinkel $0.6 - 0.7^\circ$).

Die C-C-Bindungsabstände und die endocyclischen Bindungswinkel der facialen Ringliganden von **37**, **38**, **40**, **42** und **43** variieren wenig und überstreichen einen Bereich von 1.35 bis 1.47 Å bzw. $131 - 138^\circ$. Unterschiedliche C-C-Abstände sind unregelmäßig über den C_8H_8 -Ring verteilt.

Die facialen cot-Liganden sind jeweils über alle Kohlenstoffatome in einer angenäherten $\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^3$ -Koordinationsform an den Metallcluster gebunden. Bei **37A**, **38**, **40**, **42** und **43** ist jeweils ein Rh-C-Abstand so groß {**37A**: Rh2-C3 2.72 (1) Å; **38**: Rh3-C3 2.71 (1) Å; **40**: Rh4-C1 2.66 (1) Å; **42**: Rh2-C8 2.68 (3) Å; Rh6-C28 2.69 (3) Å; **43**: Rh2-C7 2.63 (1) Å}, daß es fraglich erscheint, ob noch von einer bindenden Wechselwirkung gesprochen werden kann^[70]. Ähnliche Verhältnisse liegen in den Clusterkomplexen $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-L}_2)]$ ($\text{L} = \text{cot}, 1,3\text{-chd}, (\text{CO})_2, \text{C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2$)^[19] und in $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-PPhCH}_2\text{PPh}_2)(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{Ph})(\text{CO})_5]$ (**18**)^[24] vor.

Allerdings sollten die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen nicht überbewertet werden, da allein aus den Kristallstrukturen nur eine eingeschränkte Aussage über den Koordinationsmodus der C_8H_8 -Liganden möglich ist. Es bestehen nur geringe geometrische Unterschiede zwischen den verschiedenen Koordinationsarten. Die Elementarzelle des Clusterkomplexes $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**27**)^[19] enthält zwei unabhängige Moleküle, bei denen sich der cot-Ligand einer $\eta^2\text{:}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-}\mu_3$ -Koordination annähert, die aus der ursprünglichen $\eta^3\text{:}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-}\mu_3$ -Anbindung durch Drehung des C_8 -Ringes um 7.5° entsteht. Die unterschiedlich bezeichneten Koordinationsgeometrien unterscheiden sich also nur geringfügig. Die Grundgeometrie von **27**, nämlich eine basale M_3 -Ebene und ein facial gebundener C_8 -Ring, liegt auch in den hier diskutierten Clusterverbindungen **37**, **38**, **40**, **42** und **43** vor. Folglich sollte auch hier eine Drehung des facialen Ringliganden zu einer Änderung des Koordinationsmodus führen.

Unterstützt wird diese These durch eine Analyse der vier unabhängigen Moleküle A-D von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**).

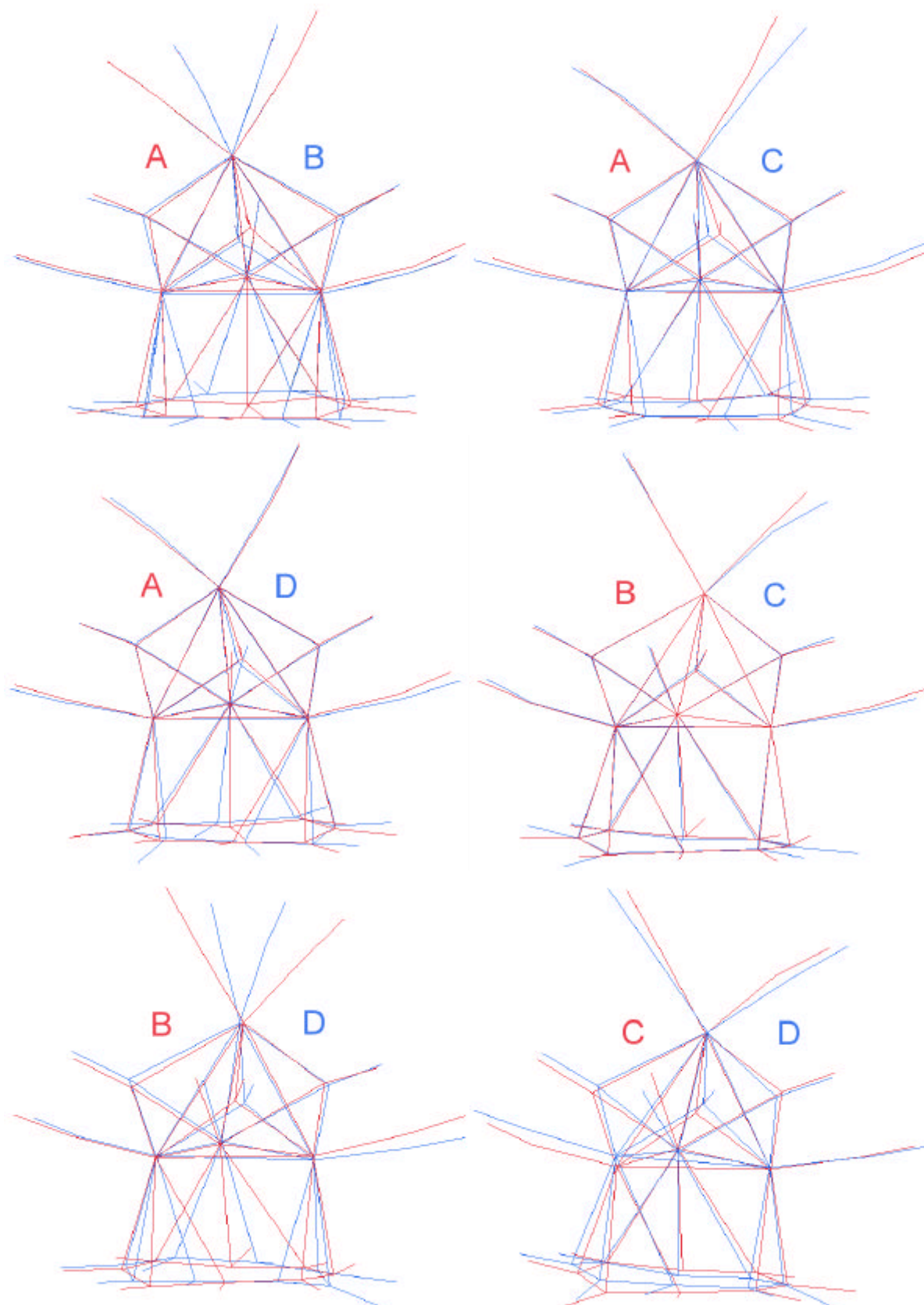


Abb. 11: Paarweiser Vergleich der vier unabhängigen Moleküle von 37 (A - D)

In **37A** ist ein C-Atom des μ_3 -cot-Liganden (C3) 2.72 Å vom Rhodiumatom Rh2 entfernt. Der Abstand zu Rh3 ist nur geringfügig größer (2.75 Å). Formal ist die cot-Ligand $\eta^2:\eta^2:\eta^3-\mu_3$ an die basale Rh_3 -Fläche gebunden. In den anderen drei Molekülen **37B** (Rh7-C23 2.57 Å), **37C** (Rh11-C43 2.55 Å) und **37D** (Rh15-C63 2.58 Å) sind dagegen alle Rh-C-Abstände kürzer 2.6 Å. Bei diesen Molekülen liegt eher eine $\mu_3-\eta^2:\eta^3:\eta^3$ -Anbindung vor. Die einzelnen Moleküle sind in Abbildung 11 jeweils paarweise überlagert dargestellt. Es wird deutlich, daß der Abstand des facialen Ringliganden zur basalen Rh_3 -Ebene für alle Moleküle gleich ist, aber teilweise unterschiedliche Anordnungen des C_8 -Ringes relativ zur Rh_3 -Ebene vorliegen, die sich durch Drehung des cot-Liganden (ohne Betrachtung der apicalen Carbonylliganden) ineinander überführen lassen.

A und B, B und D unterschieden sich zusätzlich noch durch die Orientierung der apicalen Carbonylliganden.

Die apicalen Liganden

Der apicale $C_8H_6R_2$ -Ligand von **38**, **43** (R = H) und **40** (R = SiMe₃)

Die Koordination eines (substituierten) Cyclooctatetraens an ein apicales Rhodiumatom erfolgt stets über zwei C=C-Doppelbindungen in 1,4 Stellung; es liegt also eine 1,2,5,6- η -Koordination in den Komplexen $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**38**), $[Rh_4(CO)_6\{\mu_3-C_8H_6(SiMe_3)_2\}\{\eta^4-C_8H_6(SiMe_3)_2\}]$ (**40**) und $[Rh_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\mu-\eta^4:\eta^4-C_8H_8)CoCp]$ (**43**) vor. Damit unterscheidet sich **38** von dem analogen Co₄-Clusterkomplex $[Co_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**16**), in dem eine 1-4- η^4 -Anbindung des apicalen Liganden vorliegt. Die 1,2,5,6- η^4 -Koordination findet man u. a. bei den Komplexen $[Rh_2(CO)_2(\mu-SPh)_2(C_8H_8)]^{[71]}$ und $[Co(C_5H_5)(C_8H_8)]$ (**30a**). Die in **43** vorliegende μ_2 -1,2,5,6- η :3,4,7,8- η Brücke findet man auch bei $[(C_5H_5)Rh(\mu_2-C_8H_8)Rh(C_5H_5)]$ (**39**)^[64]. Clusterkomplexe mit einem 1,2,5,6- η^4 koordinierten C_8H_8 -Liganden sind bisher nicht literaturbekannt. Es werden auch keine Metallkomplexe mit einem 1,2,5,6- η^4 gebundenen $C_8H_6(SiMe_3)_2$ -Liganden in der Literatur erwähnt.

Der apicale cot-Ligand besitzt in **38** und **43**, wie auch das freie Cyclooctatetraen, eine wannenförmige Geometrie. Jedoch ist im Vergleich dazu die C_8 -Wanne weniger weit geöffnet. Die Faltungswinkel entlang der transannularen Vektoren betragen für **38** 125.4° und 126.6° (C9...C14 und C10...C13) und entsprechen denen von **30a**

(125.9 und 126.1°). Im Kristall des unkoordinierten Cyclooctatetraens betragen die Faltungswinkel 138.4^{d[46]}.

Die Faltungswinkel von **40** (135.0° und 136.2°) fallen größer aus als die von **38**. Dies ist auf den sterischen Anspruch der beiden SiMe₃-Substituenten der gegenüberliegenden Kohlenstoffatome zurückzuführen. Die Struktur des freien C₈H₆(SiMe₃)₂ ist nicht bekannt.

Bei **43** sind zwei Metallatome in anti-Stellung an den cot-Liganden gebunden. Die Faltungswinkel (122.0° und 121.1°) fallen daher erwartungsgemäß etwas geringer aus.

Der transannulare Abstand zwischen den Zentren der gegenüberliegenden Doppelbindungen des apicalen Liganden von **38** (2.79 Å und 2.94 Å für die Metall koordinierten und die freien C=C-Doppelbindungen) entsprechen denen von **30a** (2.71 und 2.97 Å). Für den freien C₈H₈-Liganden betragen diese Abstände 3.08 Å^[46].

Für **40** findet man (im Vergleich zu **38**) gleiche Abstände (2.80 Å) für die Metall koordinierten und längere Abstände (3.03 Å) für die freien C=C-Doppelbindungen. Dies ist auf den sterischen Anspruch der SiMe₃-Substituenten zurückzuführen.

In **43** ist der transannulare Abstand zwischen den Zentren der Rhodium gebundenen gegenüberliegenden C=C-Doppelbindungen etwas größer (2.85 Å) als in **38**. Für die an das Cobaltatom koordinierten C-Atome beträgt diese Distanz 2.75 Å (**43**) und ist damit ebenfalls wenig größer als der entsprechende Abstand in der Vergleichsverbindung **30a** (2.71 Å).

Die C=C-Abstände von **38** {C11-C12 1.31 (1) Å und 1.32 C15-C16 (1) Å} und **40** {C15-C22 und C18-C19 jeweils 1.33 (1) Å} zeigen, daß lokalisierte Doppelbindungen vorliegen. Erwartungsgemäß sind die Abstände der koordinierten C=C-Doppelbindungen von **38** {1.39 (1) bzw. 1.41 (1) Å}, **40** [1.40 (1) bzw. 1.41 (1) Å] und **43** {1.38 (1) Å bzw. 1.39 (1) Å} größer als die der freien C=C-Doppelbindungen und mit denen von **30a** {1.42 (5) bzw. 1.43 (5) Å} vergleichbar. Ebenso sind die Rh-C-Abstände in **38** und **43** {**38**: 2.17 (1) – 2.19 (1) Å; **43**: 2.17 (1) – 2.23 (1) Å} ähnlich. Die gleiche Beobachtung macht man für die in **43** an das Cobaltatom koordinierten C=C-Doppelbindungen. Diese C=C-Bindungslängen sind {C17-C18 1.41 (1) und C20-C21 1.40 (1) Å} vergleichbar mit denen in **30a** {1.42 (1) bzw. 1.43 (1) Å}. Folglich ähneln sich auch die Co-C-Abstände in **43** {2.03 (1) – 2.04 (1) Å} und in **30a** {2.01 (1) – 2.03 (1) Å}.

Die C=C-Doppelbindungen (Abbildung 12) C13-C14 (**38**), C20-C21 (**40**) bzw. C19-C20 (**43**) liegen jeweils genau über der kürzesten Rh-Rh-Bindung des entsprechenden Clusterkomplexes: **38** (Rh1-Rh2: 2.64 Å), **40** (Rh1-Rh2: 2.65 Å) bzw. Rh1-Rh3 (**43**: 2.68 Å). Die jeweils gegenüberliegende C=C-Doppelbindung {C9-C10 (**38**), C16-C17 (**40**) bzw. C15-C16 (**43**)} liegt in Folge dessen exakt „über“ einer facialen Carbonylgruppe. Der apicale cot-Ligand weicht dieser sterischen Behinderung so aus, daß C₄-Fläche, die durch die koordinierten Kohlenstoffatome gebildet wird, gegenüber der basalen Rh₃-Fläche um 8° (**38** und **40**) bzw. 5° (**43**) zur Rh1-Rh2-Bindung (**38** und **40**) bzw. Rh1-Rh3-Bindung (**43**) geneigt ist.

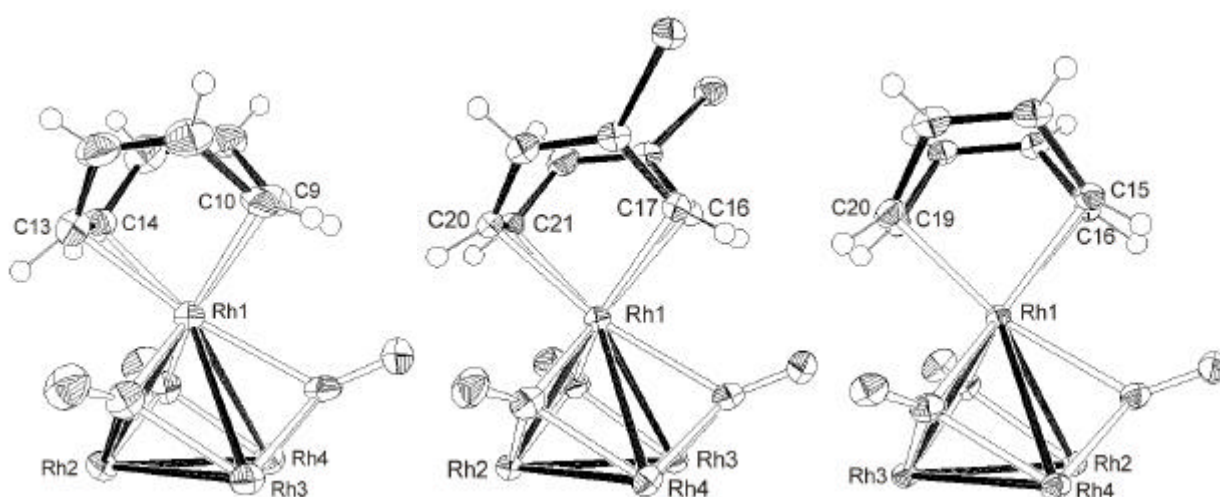


Abb. 12: Lage der apicalen cot-Liganden in **38** (links), **40** (mitte) und **43** (rechts)

Der apicale chd-Ligand von **42**

Die Röntgenstruktur von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) zeigt für den apicalen η^4 -Cyclohexadien-Liganden keine Besonderheiten. Die Rh-C-Bindungslängen sind, wie bei $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**27**)^[19] oder $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{14}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**45**)^[68], zu den „äußeren“ olefinischen Kohlenstoffatomen (2.17 – 2.22 Å) etwas länger als zu den „inneren“ (2.11 – 2.14 Å) und liegen im Bereich des Clusterkomplexes **45** (2.14 – 2.23 Å).

Die Abstände der benachbarten C-C-Bindungen des Diensystems (C9...C12) im Clusterkomplex **42** sind innerhalb der Fehlergrenzen nahezu gleich {1.43 (3) - 1.48

(3) Å}. Sie fallen geringfügig größer aus als die, die man für **27** (1.40 – 1.42 Å) und **45** {1.38 (2) - 1.44 (2) Å} beobachtet.

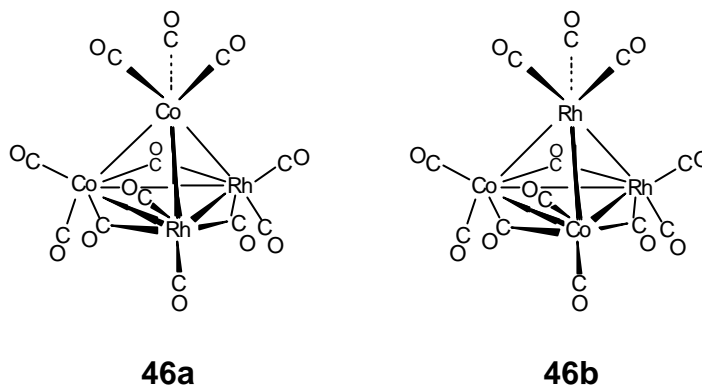
Der Cyclopentadienylligand von **43**

Die Koordinationsflächen des Cyclopentadienyl- und des apicalen C₈H₈-Liganden sind nahezu parallel zueinander (Winkel zwischen beiden Koordinationsebenen 1.4°). Der Abstand des Cobaltatoms zur Koordinationsebene des Cp-Liganden beträgt 1.72 Å und entspricht damit dem entsprechenden Wert von [Co(C₅H₅)(C₈H₈)] (**30a**) (1.72 Å). Die endocyclischen C-C-Bindungsabstände des Cp-Liganden von **43** sind nahezu gleich und überstreichen einen Bereich von 1.39 (1) – 1.43 (1) Å.

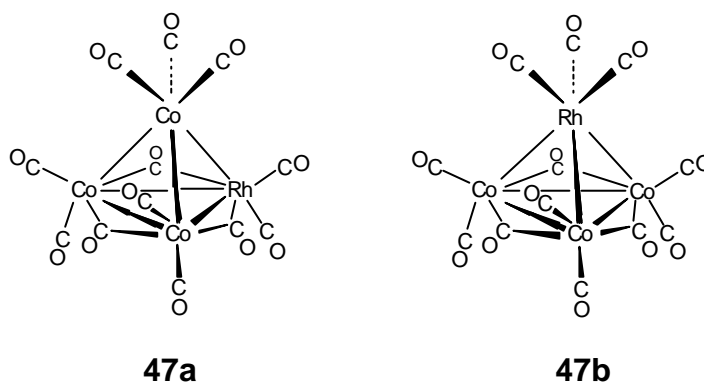
3.3. Rhodiumcobaltcarbonylcluster mit facialen C₈H₆R₂-Liganden (R = H, SiMe₃)

3.3.1. Vierkernige Rhodiumcobaltcarbonylcluster im Überblick

Die gemischten vierkernigen Heterometall-Carbonylcluster [Co_{4-n}Rh_n(CO)₁₂] n = 1 - 2, wurden erstmals von P. Chini et al. dargestellt^[72]. [Co₂Rh₂(CO)₁₂] (**46**) erhält man durch Umsetzen von [Co₂(CO)₈] mit [Rh(CO)₂Cl]₂ in n-Hexan bei Raumtemperatur. Von **46** sind zwei Isomere bekannt, bei denen ein Cobalt- bzw. ein Rhodiumatom die apicale Position einnimmt. Von P. Chini et al. durchgeführte IR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung bei Raumtemperatur belegen, daß das Isomer mit einer basalen Co₂Rh-Dreiecksfläche (**46b**) begünstigt ist. **46** ist wenig stabil. In n-Hexan bei 60 °C zerfällt es zu den Carbonylclusterverbindungen [Co₂Rh₄(CO)₁₆] und [Co₃Rh(CO)₁₂] (**47**). Im Massenspektrum läßt sich die Zersetzung von **46** zu den Clusterkomplexen **47** und [CoRh₃(CO)₁₂] beobachten, wobei dies gleichzeitig der einzige Hinweis auf [CoRh₃(CO)₁₂] ist. Wahrscheinlich ist diese Verbindung wenig stabil und bildet sehr schnell den sechskernigen Clusterkomplex [Co₂Rh₄(CO)₁₆]^[72].

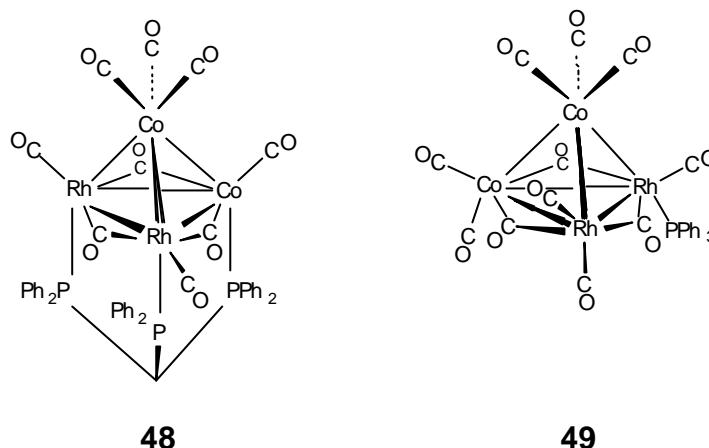


Für **47** sind auch zwei Isomere bekannt, wobei die bei Raumtemperatur durchgeführten IR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, daß das Isomer mit Rhodium in apicaler Position (**47b**) begünstigt ist^[72]. Aufgrund von NMR-spektroskopischen Untersuchungen postuliert B. F. G. Johnson zwei unterschiedliche CO-Austauschprozesse^[73]. Bei tiefer Temperatur (-60 bis -30°C) liegt ausschließlich Isomer **47a** vor. Es finden nur Carbonylaustauschprozesse innerhalb der basalen Co_2Rh -Ebene statt. Bei Temperaturen über -30°C fluktuieren alle Carbonyle, so daß sich die beiden Isomere auch ineinander umwandeln.



47 erweist sich im Vergleich zu **46** als etwas stabiler, zerfällt aber bei über 60°C in n-Hexan langsam zu $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) und einer sechskernigen Spezies, die nicht näher charakterisiert werden konnte^[72].

46 reagiert in n-Heptan mit Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur zu $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**). Aus **46** erhält man mit dem tripod-Liganden $\text{HC}(\text{PPh}_2)_3$ bei Raumtemperatur in Toluol den Heterometalcluster $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}(\text{PPh}_2)_3\text{CH}\}]$ (**48**)^[36]. Der Ligand koordiniert bei der Reaktion an eine CoRh_2 -Dreiecksfläche; die $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe befindet sich in apicaler Position^[60].



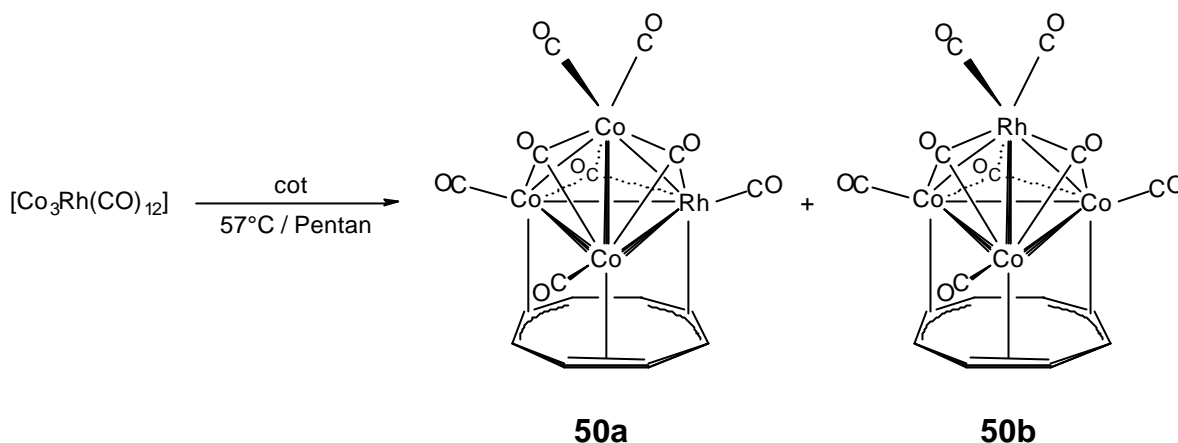
Durch Reaktion von **46** mit PPh_3 bildet sich der Clusterkomplex $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$ (**49**)^[74]. Die Röntgenstrukturanalyse von **49** belegt, daß der Triphenylphosphinligand axial an ein Rhodiumatom gebunden ist, und daß sich ein Cobaltatom in apicaler Position befindet.

Auch bei **47** läßt sich ein Carbonylligand eines Rhodiumatoms durch einen PPh_3 -Liganden unter Bildung von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$ substituieren, wobei auch hier der Phosphinligand die axiale Position einnimmt.

3.3.2. Umsetzung von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ (**47**) mit cot

Zunächst wird **47** mit cot im Überschuß in n-Hexan bei 50°C umgesetzt, um die ab 60°C eintretende unerwünschte Zersetzung von **47** zu $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) und einer sechskernigen Spezies zu unterbinden. Jedoch beobachtet man bei dieser Temperatur keine Umsetzung von **47** mit cot (IR-Kontrolle). Bei weiterem langsamen Erhitzen nehmen ab 57°C im IR-Spektrum die Intensitäten der Carbonylbanden des Eduktes **47** langsam ab. Aus der Reaktionslösung fällt ein schwarzer Feststoff aus. Nach Umkristallisieren des Feststoffes lassen sich die Clusterkomplexe $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**50**) als Isomergemisch **50a** und **50b** in 85 % Gesamtausbeute isolieren.

Die Umsetzung von Cyclooctatetraen mit dem binären Heterometallclusterkomplex $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ (**47**) gelingt unter ähnlich milden Bedingungen, wie die Darstellung von **37**. Offenbar begünstigt das Rhodiumatom in **47** die Koordination eines cot-Liganden, da sich $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) erst ab 70°C in n-Heptan mit Cyclooctatetraen umsetzen läßt^[19].



Versuche das Isomerengemisch säulenchromatographisch (Alox 5% H_2O bzw. Kieselgel) zu trennen mißlingen, da sich die Clusterkomplexe beim Auftragen auf das Säulenmaterial sofort zersetzen. Auch durch Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 lassen sich die beiden Isomere nicht voneinander trennen

Charakterisierung von **50a** und **50b**

Im FD-Massenspektrum beobachtet man bei $m/z = 607.8$ den Molekülionenpeak von **50**. Die berechnete Isotopenverteilung stimmt gut mit der gefundenen überein.

Im IR-Spektrum von **50** treten bei 2067 cm^{-1} und bei 2022 cm^{-1} die Banden der terminalen Carbonyle auf. Im Vergleich dazu erscheinen die Valenzschwingungen der terminalen CO-Gruppen von $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**)^[19] bei 2065 und bei 2021 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1998 cm^{-1} . Die entsprechenden Banden der terminalen Carbonyle von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) erscheinen bei 2080 , 2032 und 2010 cm^{-1} . Auch die Bande der facialen Carbonyle von **50** erscheint bei ähnlichen Wellenzahlen (1764 cm^{-1}) wie die von **25** (1762 cm^{-1}) und **37** (1780 cm^{-1}).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **50** (Tabelle 28) zeigt zwei Singulets bei $\delta = 4.81$ und 4.62 die jeweils dem $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden der Isomere **50a** und **50b** zugeordnet werden können. Da jeweils nur ein Signal für den facialen C_8H_8 -Liganden beobachtet wird, kann man daraus schließen, daß bei Raumtemperatur eine hochdynamische Struktur in Lösung vorliegt. Aus dem Integralverhältnis beider Resonanzsignale geht hervor, daß beide Isomere im Verhältnis $1 : 1$ vorliegen. Da das ^1H -Resonanzsignal von

$[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**)^[19] ($\delta = 4.51$, CD_2Cl_2 bzw. $\delta = 3.47$, C_6D_6) gegenüber dem von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) ($\delta = 4.96$, CDCl_3 bzw. $\delta = 4.02$, C_6D_6) bei höherem Feld liegt, ist anzunehmen, daß ein höherer Cobaltanteil in der M_3 -Ebene, an die der faciale Ligand gebunden ist, zu einer Verschiebung zu höherem Feld führt. Somit wäre das Resonanzsignal bei $\delta = 4.81$ dem Isomer **50a** (Co_2Rh -Ebene) und die Resonanz bei $\delta = 4.62$ dem Isomer **50b** (Co_3 -Ebene) zuzuordnen.

Tab. 28: ^1H -NMR-Daten (200 MHz) von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**50a** und **50b**) in CD_2Cl_2

Verbindung	δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
50a	4.81	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
50b	4.62	s	8H	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 29) beobachtet man die Resonanzen der facialen cot -Liganden bei $\delta = 71.6$ und 71.2 . Die Resonanzen liegen im Bereich der Clusterkomplexe $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**)^[19] ($\delta = 71.2$, C_6D_6) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) ($\delta = 71.4$, CDCl_3). Die ^{13}C -Verschiebungen der facialen Ringliganden von **25** und **37** sind trotz unterschiedlicher Metalle nahezu identisch. Es ist im ^{13}C -NMR-Spektrum daher nicht möglich die Resonanzsignale dem jeweiligen Isomer **50a** und **50b** zuzuordnen.

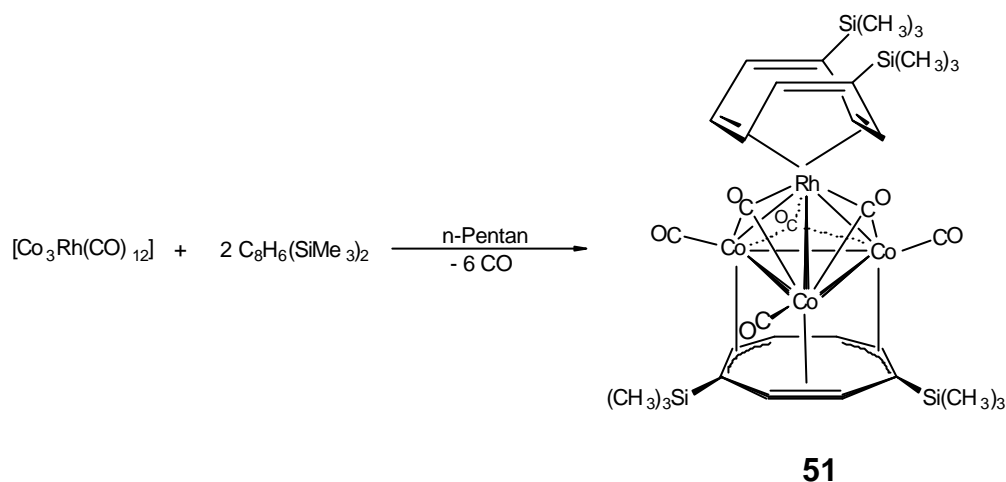
Tab. 29: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (50.3 MHz) von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**50a** und **50b**) in CD_2Cl_2

Verbindung	δ^a	Zuordnung
50a oder 50b	71.6	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$
50a oder 50b	71.2	$\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$

^a CO nicht detektiert

3.3.3. Umsetzung von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ (**47**) mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**)

Die Umsetzung des Clusterkomplexes **47** mit **31** im Molverhältnis 1 : 2.5 gelingt bereits in siedendem Pentan. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung lässt sich der Clusterkomplex $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**) in nahezu quantitativer Ausbeute isolieren. Das Rhodiumatom befindet sich ausschließlich in apicaler Position und trägt $1,2,5,6\text{-}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ als endständigen Liganden. Der faciale $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Ligand ist an eine Co_3 -Fläche gebunden.



Die Umsetzung von **51** mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) verläuft unter gleich milden Bedingungen wie die von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**). Dagegen war eine Koordination des $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden an das Clustergerüst von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) nicht möglich.

Charakterisierung von **51**

Im FD^+ -Massenspektrum beobachtet man den Molekülionenpeak von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**) bei $m/z = 944.1$. Die berechnete Isotopenverteilung stimmt gut mit der gefundenen überein.

Das IR-Spektrum von **51** unterscheidet sich deutlich von dem von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**). Im Bereich der CO-Schwingungen (Methylenchlorid) sind drei zum Teil mit Schultern versehene Banden zu finden, wovon zwei den terminalen ($2065, 2022 \text{ cm}^{-1}$) und eine sehr breite Bande bei 1777 cm^{-1} den flächenüberbrückenden Carbonylen zugeordnet werden können.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 30) erscheinen zwei Signalgruppen, wovon die bei höherem Feld dem facialen und die bei tieferem Feld dem apicalen Ringliganden zugeordnet werden können.

Bei $\delta = 4.16$ erscheint ein Singulett, das sich den chemisch äquivalenten Protonen der CH-Gruppen zuordnen läßt, die zwischen den mit Trimethylsilyl substituierten Kohlenstoffatomen C2 und C3 des facialen Ringliganden liegen. Das entsprechende Signal von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) erscheint bei $\delta = 4.85$ (CDCl_3). Für die restlichen vier benachbarten CH-Gruppen dieses Liganden beobachtet man, wie schon bei **40** ($\delta = 4.93$) ebenfalls ein Singulett bei $\delta = 4.20$. Ebenso wie bei **40** fallen die Resonanzen dieser vier benachbarten CH-Gruppen zusammen, während im freien Liganden ein pseudo-AB-Spinsystem beobachtet wird^[47]. Daß die Protonensignale der an die Co_3 -Fläche gebundenen CH-Gruppen von **51** bei höherem Feld erscheinen als die an eine Rh_3 -Fläche koordinierten CH-Gruppen von **40** steht im Einklang mit den Ergebnissen die man aus der Analyse der cot-Cluster von $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**)^[19] ($\delta = 4.51$) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) ($\delta = 4.96$) erhält.

Tab. 30: $^1\text{H-NMR}$ -Daten (200 MHz) von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**) in CD_2Cl_2

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
6.18	m	2H	H2/5 (apical)
5.31	m	2H	H7/8 (apical)
4.94	m	2H	H3/4 (apical)
4.20	s	4H	H5-H8 (facial)
4.16	s	2H	H2/3 (facial)
0.21	s	18H	SiMe_3
0.10	s	18H	SiMe_3

Für den an das apicale Rhodiumatom η^4 -gebundenen $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden von **51** findet man drei Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Das Multiplett der unkoordinierten Protonen H2 und H5 erscheint bei $\delta = 6.18$ (**40**: $\delta = 6.25$) und damit im selben

Bereich wie das entsprechende Signal des freien Liganden. Die Protonensignale der koordinierten CH-Gruppen sind zu höherem Feld verschoben ($\delta = 5.31$ und 4.94).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 31) belegt aufgrund der Rh-C-Kopplung, daß sich ausschließlich das Rhodiumatom in apicaler Position befindet. Die Resonanzen der an das apicale Rhodium koordinierten olefinischen Kohlenstoffatome findet man bei $\delta = 102.1$ und 97.1 . Sie liegen im Vergleich zu **40** ($\delta = 97.6$ und 94.6) bei tieferem Feld. Die Kopplungskonstanten betragen $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 8$ bzw. 9 Hz und entsprechen denen von **40**. Die Resonanzsignale der unkoordinierten olefinischen C-Atome von **51** ($\delta = 151.6$ und 144.1) werden im gleichen Bereich wie die von **40** ($\delta = 151.7$ und 144.2) beobachtet.

Tab. 31: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten (50.3 MHz) von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**) in CD_2Cl_2

δ	Multiplizität, $^1J(\text{Rh},\text{C})$	Zuordnung
254.0	d, 20 Hz	$\mu_3\text{-CO}$
197.1		CO
151.6		C-SiMe ₃ (apical)
144.1		C2/5 (apical)
102.1	d, 8 Hz	C3/4 (apical)
97.1	d, 9 Hz	C7/8 (apical)
76.1		C-H (facial)
75.9		C-H (facial)
75.7		C-SiMe ₃ (facial)
72.3		C-H (facial)
-1.1		Si(CH ₃) ₃
-1.2		Si(CH ₃) ₃

Das Resonanzsignal der quartären C-Atome des facialen Ringliganden wird bei $\delta = 75.7$ detektiert. Die Resonanzen der CH-Gruppen dieses Liganden erscheinen bei $\delta = 76.1$, 75.7 und 72.3 , wobei eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

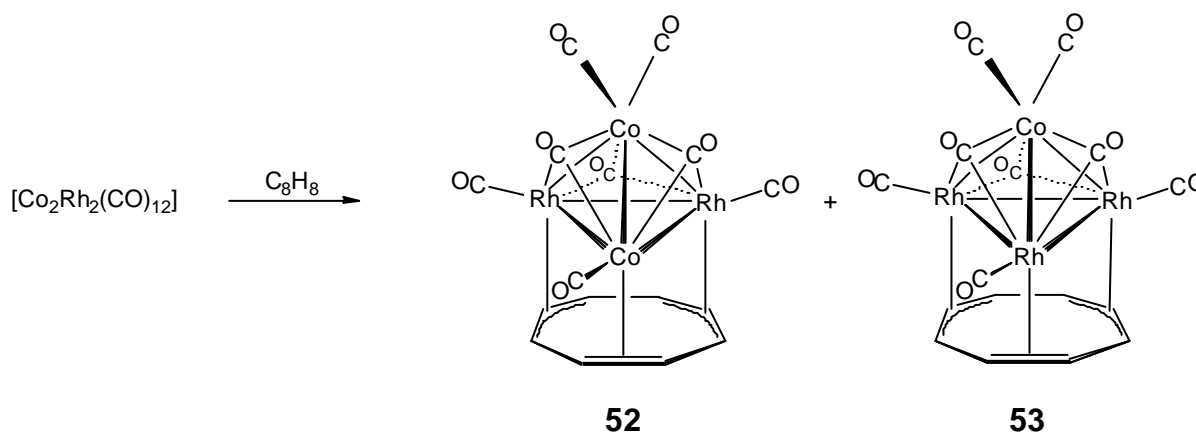
Die Resonanz der facialen Carbonyle erscheint als Dublett bei $\delta = 254.0$. Die Kopplungskonstante der Carbonylkohlenstoffatome mit dem Rhodiumatom beträgt $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 20$ Hz. Da man ein Dublett beobachtet, sind die facialen Carbonylgruppen bei Raumtemperatur in Lösung statisch an das Clustergerüst gebunden sind und es finden keine Austauschprozesse zwischen terminal und facial gebundenen Carbonylen statt. Desweiteren wird dadurch auch die Konstitution, nämlich das Rhodiumatom in apicaler Position, bestätigt. Das Signal der terminalen Carbonyle erscheint bei $\delta = 197.1$.

3.3.4. Umsetzung von $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**) mit cot

Die oben beschriebene geringe thermische Stabilität von **46** stellt das größte Problem bei der Umsetzung mit cot dar. Um die unerwünschte Nebenreaktion von **46** zu $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ (**47**) bei 55°C zu unterbinden, muß daher eine möglichst geringe Reaktionstemperatur gewählt werden.

Bis 50°C reagieren **46** und cot in Hexan nicht miteinander (IR-Kontrolle). Bei 55°C beobachtet man im IR-Spektrum die Abnahme der Eduktbanden, wobei keine neuen Banden im Bereich der Carbonylschwingungen auftreten (auch keine die auf die Bildung von **47** schließen lassen).

Im Verlauf der Reaktion fällt ein schwarzer Feststoff aus der Lösung aus. Durch Umkristallisieren dieses Feststoffes lassen sich die Clusterkomplexe $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**52**) und $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**53**) mit jeweils einem facialen cot-Liganden in einer Gesamtausbeute von 50 % isolieren. Aus der unten diskutierten Röntgenstrukturanalyse geht hervor, daß sich bei beiden Komplexen ein Cobaltatom in apicaler Position befindet und **52** und **53** im Verhältnis 1 : 2 vorliegen.



Versuche **52** und **53** säulenchromatographisch (Zersetzung) oder durch Umkristallisieren (keine Trennwirkung) von einander zu trennen mißlingen.

Die Umsetzung von $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**) mit cot gelingt nicht, ohne daß sich der Clusterkomplex zersetzt. Allerdings kann bei der Reaktion nicht die von Chini et al. beobachtete Zersetzung zu $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ (**47**) (IR-Kontrolle) festgestellt werden^[72]. Man hätte außerdem die Bildung von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**50**) erwarten müssen. Dagegen scheint sich der Carbonylcluster $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}]$ zu bilden, an den ein cot-Ligand, unter Bildung von **53**, koordiniert. $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_{12}]$ konnte von Chini et al. lediglich im Massenspektrum nachgewiesen werden, da dieser Clusterkomplex schnell zu $[\text{Co}_2\text{Rh}_4(\text{CO})_{16}]$ weiterreagiert^[72]. Offenbar stabilisiert das cot die vierkernige Spezies.

Charakterisierung von **52** und **53**

Im FD-Massenspektrum beobachtet man die Molekülionenpeaks von **52** und **53** bei $m/z = 651.5$ und 695.4 . Die jeweiligen Molekülionenpeaks und Isotopenmuster bestätigen die Summenformel der Carbonylcluster **52** und **53**. Das Intensitätsverhältnis der Molekülionenpeaks von **52** und **53** beträgt etwa 1 : 4. Allerdings erlaubt diese Meßmethode keine exakte Aussage über das Produktverhältnis^[40].

Im IR-Spektrum des Gemisches von **52** und **53** lassen sich die Banden bei 2070 cm^{-1} und bei 2025 cm^{-1} den terminalen Carbonylen zuordnen. Im Vergleich dazu erscheinen die Valenzschwingungen der terminalen CO-Gruppen von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**50**) bei 2067 und 2022 cm^{-1} und die von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) bei 2080 und 2032 cm^{-1} . Auch die breite Bande der facialen Carbonyle von **52** und **53** erscheint bei ähnlichen Wellenzahlen (1783 cm^{-1}), wie die von **50** (1764 cm^{-1}) und **37** (1780 cm^{-1}). Wegen der Überlagerung der CO-Banden der Clusterkomplexe **52** und **53** ist mit Hilfe des IR-Spektrums keine Aussage über das Produktverhältnis möglich.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 32) beobachtet man zwei Resonanzen bei $\delta = 4.78$ und 4.70 . Die Signale sind breit, was vermutlich auf paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen ist, die sich auch durch Umkristallisieren nicht entfernen ließen. Ausgehend von den spektroskopischen Daten der Clusterkomplexe

[Rh₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**37**) (δ = 4.96) und [Co₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**25**) (δ = 4.51) sollte ein erhöhter Cobaltanteil im Clustergerüst und in der M₃-Fläche zu einer stärkeren Hochfeldverschiebung führen. Demnach wäre das Singulett bei δ = 4.78 Verbindung **53** und das bei δ = 4.70 Verbindung **52** zuzuordnen. Das Produktverhältnis von **52** zu **53** wäre demnach 5 : 7.

Tab. 32: ¹H-NMR-Daten (200 MHz) von [Co₂Rh₂(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**52**) und [CoRh₃(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**53**) in CDCl₃

Verbindung	δ	Produktverhältnis	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
52	4.78	5	s	8H	μ ₃ -C ₈ H ₈
53	4.70	7	s	8H	μ ₃ -C ₈ H ₈

Die Zuteilung der einzelnen Resonanzen zu den Clusterkomplexen **52** und **53** steht im Einklang mit den Ergebnissen des FD-Massenspektrums, wonach mehr **53** als **52** entsteht.

Im ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 33) beobachtet man zwei Resonanzen bei δ = 71.2 und 70.3 von unterschiedlicher Intensität, die den facialen C₈H₈-Liganden von **52** und **53** zugeordnet werden können. Die Resonanzen liegen im Bereich der Clusterkomplexe [Co₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**25**)^[19] (δ = 71.2, C₆D₆) und [Rh₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**37**) (δ = 71.4, CDCl₃).

Tab. 33: ¹³C{¹H}-NMR-Daten (50.3 MHz) von [Co₂Rh₂(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**52**) und [CoRh₃(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**53**) in CDCl₃

Verbindung	δ ^a	Intensität	Zuordnung
52	71.2	3.5	μ ₃ -C ₈ H ₈
53	70.3	4	μ ₃ -C ₈ H ₈

^a CO nicht detektiert

Die chemischen Verschiebungen der facialen Ringliganden von **25** und **37** sind trotz unterschiedlicher Metalle und unterschiedlichem Lösungsmittel nahezu identisch. Es ist daher nur dann eine Zuordnung der einzelnen Resonanzen zu den Produkten **52**

und **53** möglich, wenn man man die Intensitätsverhältnisse des ^1H -NMR-Spektrums auf das ^{13}C -NMR-Spektrum überträgt (siehe Tabelle 33).

Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**52**) und $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**53**)

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisieren von **52** und **53** in CH_2Cl_2 bei 8°C erhalten. Die Verfeinerung der Struktur zeigt, daß **52** und **53** im ungefähren Verhältnis von 1 : 2 enthalten sind. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 12 dargestellt, wobei M2 für Co2 (**52**) bzw. Rh2 (**53**) steht. In der Struktur ist ausschließlich das Metallatom M2 fehlgeordnet. Die Orientierung der basalen Rh1- und Rh3-Atome und des apicalen Co1-Atoms ist im Einkristall für **52** und **53** gleich. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 34 zusammengefaßt.

Die Moleküle bestehen aus annäherungsweise tetraedrischen CoRh_2M -Clustern {mit $\text{M} = \text{Co}$ (**52**) bzw. $\text{M} = \text{Rh}$ (**53**)}. Bei beiden Clusterkomplexen befindet sich jeweils ein Cobaltatom in apicaler Position. Der flächenüberbrückende $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$ -Liganden ist an eine CoRh_2 - (**52**) bzw. an eine Rh_3 -Fläche (**53**) koordiniert. Das apicale Cobaltatom trägt als endständige Liganden zwei Carbonyle. Die Ligandensphäre wird durch drei terminale, zwei flächenüberbrückende und einen kantenüberbrückenden CO-Liganden vervollständigt. Das Besetzungsverhältnis von Co2 : Rh2 beträgt 0.33 : 0.66.

Das Clustergerüst

In beiden Clusterkomplexen ist das Metallgerüst nicht ideal tetraedrisch. In **52** ist die Co1-M2-Bindung ($\text{M2} = \text{Co2}$) mit $2.688(10) \text{ \AA}$ die längste $\text{Co}_{\text{apical}}\text{-M}_{\text{basal}}$ -Bindung. Dies überrascht insofern, als daß es sich bei den anderen beiden Bindungen um $\text{Co}_{\text{apical}}\text{-Rh}_{\text{basal}}$ -Bindungen handelt. In **53** ist die Co1-Rh2-Bindung die längste $\text{Co}_{\text{apical}}\text{-Rh}_{\text{basal}}$ -Bindung $\{2.680(3) \text{ \AA}\}$. Erwartungsgemäß fallen in **52** innerhalb des basalen M_3 -Dreiecks die Co-Rh-Bindungen kürzer aus $\{2.77(1) \text{ bzw. } 2.63(1) \text{ \AA}\}$ als die Rh1-Rh3-Bindung $\{2.841(1) \text{ \AA}\}$. Der selbe Sachverhalt liegt auch in **53** vor, wo die Rh1-Rh3-Bindung die längste Bindung in der basalen Rh_3 -Ebene ist $\{2.841(1) \text{ \AA}\}$.

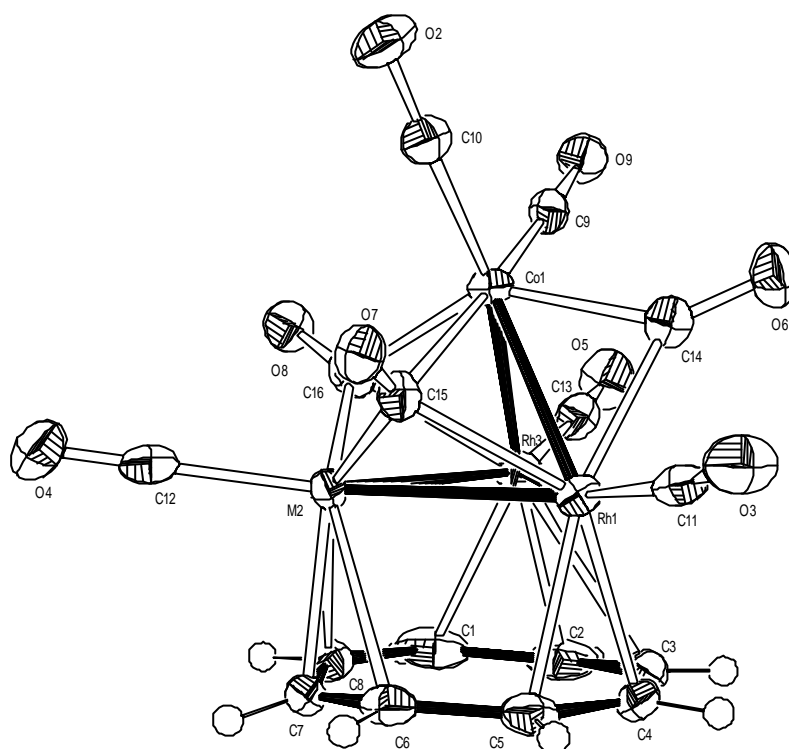


Abbildung 12: Molekülstruktur von $[\text{Co}_{2-n}\text{Rh}_{2+n}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**52** und **53**) ($n = 0, 1$)

Die durchschnittliche M-M-Bindungslänge in den Clusterkomplexen **52** (2.68 [11] Å) und **53** (2.67 [9] Å) ist nahezu gleich und entspricht innerhalb der Fehlergrenzen auch der von $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPH}_3)]$ (**49**) (2.62 [4] Å)^[74]. Erwartungsgemäß ist die durchschnittliche M-M-Bindungslänge in $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**) (2.52 [6] Å)^[19] kürzer und in $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) (2.75 [6] Å) länger als in **52** und **53**.

Die Carbonylliganden

Am deutlichsten unterscheidet sich die Molekülstruktur der Clusterkomplexe **52** und **53** von den Strukturen der Clusterkomplexe **25** und **37** im Koordinationsmodus der Carbonylliganden. Während in **25** und **37** jeweils drei terminale und drei flächenüberbrückende Carbonyle vorliegen, sind in **52** und **53** drei Carbonyle terminal, zwei flächenüberbrückend und eine Carbonylgruppe kantenüberbrückend koordiniert. Die μ_2 -CO-Gruppe ist zum Einen an das apicale Co1-Atom und zum Anderen an das basale Rh1-Atom gebunden. Die Co1-C14-Bindung (μ_2 -CO) ist folglich deutlich

kürzer {1.938 (4) Å} als die Co1-C15- bzw. Co1-C16-Bindung (μ_3 -CO) {2.270 (4) bzw. 2.213 (4) Å}.

Die μ_3 -CO-Liganden weichen, bedingt durch den sterischen Anspruch der terminalen Carbonyle des apicalen Cobaltatoms, in Richtung einer basalen μ_2 -Koordination aus. Die M-C(O)-Abstände sind zum apicalen Cobaltatom am längsten {Co1-C15: 2.270 (4) Å; Co1-C16: 2.213 (4) Å}. Die gleiche Beobachtung wurde auch für **25** und **37** gemacht.

Tab. 34: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **52** und **53** (Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstellen in Klammern)^a

Bindung	Abstand [Å]	Bindung	Abstand [Å]
Co1 – Rh1	2.588 (1)	Rh1 – C15	2.097 (4)
Co1 – Co2	2.688 (11)	Co2 – C15	2.041 (15)
Co1 – Rh2	2.680 (3)	Rh2 – C15	1.952 (6)
Co1 – Rh3	2.530 (1)	Co1 – C16	2.213 (4)
Rh1 – Co2	2.773 (11)	Co2 – C16	1.946 (16)
Rh1 – Rh2	2.710 (3)	Rh2 – C16	2.025 (6)
Rh1 – Rh3	2.841 (1)	Rh3 – C16	2.103 (4)
Co2 – Rh3	2.631 (13)	Rh3 – C1	2.236 (4)
Rh2 – Rh3	2.678 (4)	Rh3 – C2	2.164 (4)
M – M(Mittel) ^{b, c}	2.68 [11]	Rh3 – C3	2.618 (5)
M – M(Mittel) ^{b, d}	2.67 [9]	Rh1 – C4	2.272 (4)
Rh1 – C11	1.903 (4)	Rh1 – C5	2.229 (4)
Co2 – C12	1.863 (11)	Co2 – C6	2.514 (14)
Rh2 – C12	1.863 (5)	Rh2 – C6	2.459 (6)
Rh3 – C13	1.880 (4)	Co2 – C7	2.139 (13)
Co1 – C14	1.938 (4)	Rh2 – C7	2.137 (5)
Rh1 – C14	2.054 (4)	Co2 – C8	2.299 (14)
Co1 – C15	2.270 (4)	Rh2 – C8	2.356 (6)
		C – C (μ_3 -C ₈ H ₈)	1.402 (8) - 1.438 (8)
Bindungen	Winkel [°]	Bindungen	Winkel [°]
Co1 – C14 – O6	141.8 (3)	Rh2 – C15 – O7	138.7 (3)
Rh1 – C14 – O6	137.4 (3)	Rh1 – C16 – O8	129.6 (3)
Co1 – C15 – O7	129.5 (3)	Co2 – C16 – O8	135.5 (5)
Rh1 – C15 – O7	129.6 (3)	Rh2 – C16 – O8	136.6 (3)
Co2 – C15 – O7	139.3 (4)	Rh3 – C16 – O8	134.1 (3)

^a Besetzungsverhältnis Co2 : Rh2 = 0.33 : 0.66. ^b Bei den Mittelwerten ist jeweils die Standardabweichung des Mittelwertes σ angegeben. ^c Für **52**. ^d Für **53**.

Der μ_3 -C₈H₈-Ligand

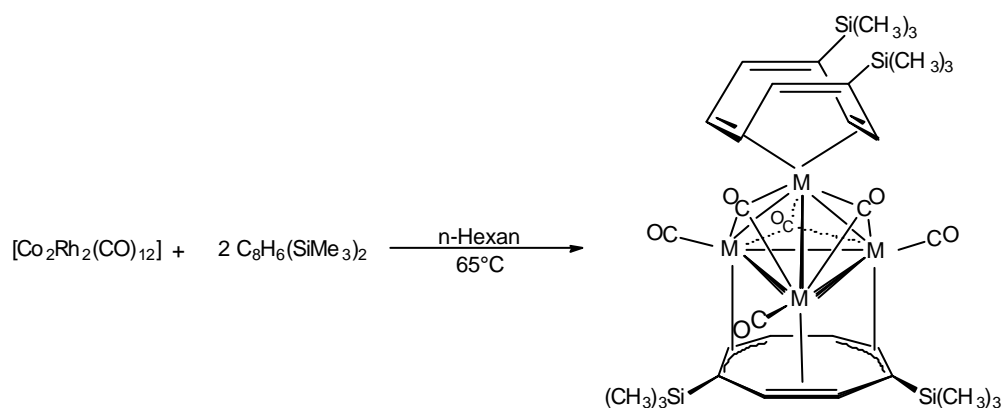
Der flächenüberbrückende μ_3 -C₈H₈-Ligand tendiert leicht zu einer Sesselform, wobei die Faltungswinkel jeweils bis zu 15° betragen. Die beste Ebene durch alle Ringatome ist nahezu parallel zu der überbrückten Co₂Rh- bzw. Rh₃-Fläche (Interplanarwinkel 0.6 – 0.7°).

Die C-C-Bindungsabstände variieren nur wenig {1.402 (8) – 1.438 (8) Å}. Längere und kürzere C-C-Abstände sind unregelmäßig über den C₈H₈-Ring verteilt. Die endocyclischen Bindungswinkel überstreichen einen Bereich von 133 – 136°.

Der faciale cot-Ligand ist jeweils über alle Kohlenstoffatome annäherungsweise in einer μ_3 - η^2 : η^2 : η^3 -Koordinationsform an den Metallcluster gebunden. Bei **52** und **53** ist jeweils der Rh₃-C₃-Abstand so groß {2.618 (5) Å}, daß es fraglich erscheint, ob noch von einer bindenden Wechselwirkung gesprochen werden kann (s. a. Kapitel 3.2.6.). Ebenso beobachtet man für **52** einen großen Co₂-C₆-Abstand {2.514 (14) Å}.

3.3.5. Umsetzung von [Co₂Rh₂(CO)₁₂] (**46**) mit C₈H₆(SiMe₃)₂ (**31**)

Die Umsetzung des Clusterkomplexes **47** mit **31** im Molverhältnis 1 : 2.2 gelingt erst bei höheren Temperaturen (siedendes n-Hexan). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man ein Gemisch der Clusterkomplexe [Co₃Rh(CO)₆{ μ_3 -C₈H₆(SiMe₃)₂}{ η^4 -C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**51**), [Co₂Rh₂(CO)₆{ μ_3 -C₈H₆(SiMe₃)₂}{ η^4 -C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**54**), [CoRh₃(CO)₆{ μ_3 -C₈H₆(SiMe₃)₂}{ η^4 -C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**55**) und [Rh₄(CO)₆{ μ_3 -C₈H₆(SiMe₃)₂}{ η^4 -C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**40**).



40 (M = Rh), **54** (M = 2 Co, 2 Rh)

51 (M = 3 Co, Rh), **55** (M = Co, 3 Rh)

Die Bildung eines gleichartigen Co_4 -Clusterkomplexes mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden wird nicht beobachtet (s. a. Kapitel 3.1.4.).

Die einzelnen Produkte können selbst bei einer Säulenlänge von 30 cm {Aluminiumoxid (5% H_2O)} nicht voneinander getrennt werden.

Charakterisierung von **54** und **55**

Im FD-Massenspektrum beobachtet man folgende Molekülionenpeaks mit den relativen Intensitäten:

$[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**) bei $m/z = 943.8$ (100 %)

$[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**54**) bei $m/z = 987.8$ (49 %)

$[\text{CoRh}_3(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**55**) bei $m/z = 1031.7$ (56 %)

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) bei $m/z = 1075.7$ (18 %)

Die berechneten Isotopenverteilungen stimmen gut mit den gefundenen überein.

Das IR-Spektrum des Gemisches von **40**, **51**, **54** und **55** unterscheidet sich deutlich von dem von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**). Es sieht aber dem von **51** sehr ähnlich. Im Bereich der CO-Schwingungen (Methylenchlorid) sind drei zum Teil mit Schultern versehene Banden zu finden, wovon zwei den terminalen (2067 , 2024 cm^{-1}) und eine sehr breite Bande bei 1782 cm^{-1} den flächenüberbrückenden Carbonylen zugeordnet werden können. Eine Zuordnung der Banden zu den einzelnen Clusterkomplexen ist nicht möglich.

Eine Zuordnung der Protonensignale im ^1H -NMR-Spektrum (Tabelle 35) zu den einzelnen Verbindungen ist nicht möglich, da sich die Resonanzen der sich sehr ähnlichen Verbindungen überlagern.

Für $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**54**) und $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**55**) sind jeweils zwei Isomere denkbar, bei denen sich ein Rhodium- oder ein Cobaltatom in apicaler Position befindet. Für **55** ist das Isomer mit apicalem Cobalt wahrscheinlicher, da der faciale Ligand dann an eine Rh_3 -Fläche koordinieren würde. Diese Beobachtung konnte man schon bei der Umsetzung von **46** mit *cot* machen. Im Reaktionsprodukt, dem Clusterkomplex $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**53**), befindet das Cobalt ausschließlich in apicaler Position.

Für die apicalen η^4 -gebundenen Liganden findet man drei Signalgruppen im ^1H -NMR-Spektrum. Man beobachtet mehrere sich überlagernde Multipletts im Bereich von 6.14 – 6.08, die wahrscheinlich durch die Protonen (H2/5) der unkoordinierten CH-Gruppen des apicalen cot-Liganden von **40**, **51**, **54** und **55** hervorgerufen werden. Die Protonensignale der koordinierten CH-Gruppen sind zu höherem Feld verschoben $\delta = 5.28 - 5.25$ und $\delta = 5.10 - 5.00$.

Tab. 35: Gemeinsames ^1H -NMR-Spektrum (200 MHz) von **40**, **51**, **54** und **55** in CDCl_3

δ	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
6.14 – 6.08	sh	2H	H2/5 (apical)
5.28 – 5.25	sh	2H	H7/8 (apical)
5.10 – 5.00	sh	2H	H3/4 (apical)
4.89 – 4.10	sh	6H	H2/3 und H5-H8 (facial)
0.14	s	18H	SiMe_3
0.13	s	18H	SiMe_3
0.11	s	18H	SiMe_3
0.10	s	18H	SiMe_3
0.05	s	18H	SiMe_3
0.04	s	18H	SiMe_3
0.03	s	18H	SiMe_3
0.02	s	18H	SiMe_3

Für $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) ($\delta = 4.93$ und 4.20) und $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**) ($\delta = 4.85$ und 4.16) wurden jeweils zwei Singulets beobachtet, die den Protonen des facialen Ringliganden zugeordnet werden konnten. Ebenso erscheinen im gemeinsamen Spektrum von **40**, **51**, **54** und **55** mehrere Resonanzen im Bereich von $\delta = 4.89 - 4.10$ die vermutlich durch die Protonen der CH-Gruppen der facialen $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden hervorgerufen werden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 36) des Gemisches von **40**, **51**, **54** und **55** beobachtet man bei $\delta = 151.9$ und 151.8 Resonanzen von unterschiedlicher Intensität. Das Signal wird durch die mit SiMe_3 -Gruppen substituierten C-Atome des apicalen Ringliganden hervorgerufen. Ebenso sind die Resonanzen bei $\delta = 144.5$ und 144.2 von unterschiedlicher Intensität und den unkoordinierten CH-Gruppen des apicalen $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden zuzuordnen. Die entsprechenden Signale in den Spektren der Reinverbindungen von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) ($\delta = 151.7$ bzw. 144.2) und $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**) ($\delta = 151.6$ bzw. 144.1) erscheinen im gleichen Bereich.

Aus dem FD-Massenspektrum ist ersichtlich, daß $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**) wahrscheinlich das Hauptprodukt ist. Demnach wären die Signale bei $\delta = 151.9$ und 144.5 Verbindung **51** zuzuordnen. Bei $\delta = 102.8$ tritt eine Resonanz auf, die durch eine koordinierte CH-Gruppe des apicalen Ringliganden verursacht wird. Da man lediglich ein Singulett (keine Rh-C-Kopplung) beobachtet, ist es wahrscheinlich, daß dieser Ringligand an ein Cobaltatom gebunden ist. Bei $\delta = 100.1$, 98.9 und 97.1 treten drei Dubletts auf, die den an ein apicales Rhodiumatom gebundenen CH-Gruppen zugeordnet werden können. Die Kopplungskonstanten $^1J(\text{Rh},\text{C})$ betragen $8 - 9$ Hz und liegen im üblichen Bereich (zum Vergleich **40** und **51**: $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 8-10$ Hz). Im Bereich von $\delta = 95.3 - 94.7$ treten mehrere Resonanzen auf, die ebenfalls durch apical gebundene CH-Gruppen hervorgerufen werden.

Die Resonanzen der Trimethylsilyl substituierten C-Atome des facialen $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ -Liganden treten bei $\delta = 84.9$, 83.8 und 81.0 auf. Weitere Resonanzen des facialen Ringliganden beobachtet man bei $\delta = 76.2$, 76.0 , 75.9 , 74.3 , 73.0 , 72.9 und 72.3 .

Tab. 36: Gemeinsames $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (50.3 MHz) von **40**, **51**, **54** und **55** in CDCl_3

δ	Multiplizität, $^1J(\text{Rh},\text{C})$	Zuordnung
151.9	s	C-SiMe ₃ (apical)
151.8	s	C-SiMe ₃ (apical)
144.5	s	C2/5 (apical)
144.2	s	C2/5 (apical)
102.8	s	C3/4 (apical)
100.1	d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 8 \text{ Hz}$	C3/4 (apical)
98.9	d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 8 \text{ Hz}$	C3/4 oder C7/8 (apical)
97.1	d, $^1J(\text{Rh},\text{C}) = 9 \text{ Hz}$	C7/8 (apical)
95.3 - 94.7	s ^a	C7/8 (apical)
84.9	s ^a	C-SiMe ₃ (facial)
83.8	s ^a	C-SiMe ₃ (facial)
81.0	s ^a	C-SiMe ₃ (facial)
76.2	s ^a	C-H (facial)
76.0	s ^a	C-H (facial)
75.9	s ^a	C-H (facial)
74.3	s ^a	C-H (facial)
73.0	s ^a	C-H (facial)
72.9	s ^a	C-H (facial)
72.3	s ^a	C-H (facial)
-0.1	s	Si(CH ₃) ₃
-0.3	s	Si(CH ₃) ₃
-0.5	s	Si(CH ₃) ₃
-0.7	s	Si(CH ₃) ₃
-0.8	s	Si(CH ₃) ₃

^a Kopplung zu ^{103}Rh nicht aufgelöst

3.4. Voltammetrische und coulometrische Untersuchungen an Clusterkomplexen mit facialen cot-Liganden

3.4.1. Theoretische Grundlagen

Reversible Redoxprozesse zeigen im cyclischen Voltammogramm typische Potential-Stromkurven (Abbildung 13)^[75].

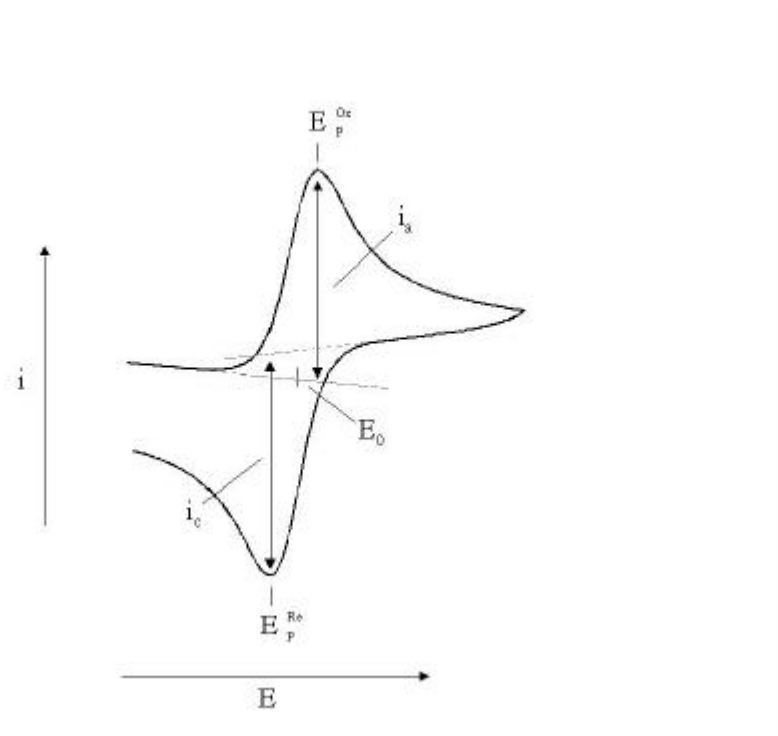


Abbildung 13: Cyclovoltammogramm eines reversiblen Redoxprozesses

Für die Differenz zwischen Oxidations- und Reduktionspotential ζE gilt folgender Zusammenhang (n = Anzahl der übertragenen Elektronen):

$$\zeta E = E_p^{Ox} - E_p^{Re} = \left[\frac{59}{n} \right] \text{ mV}$$

Für einen Ein-Elektronenprozess sollte also $\zeta E = 59 \text{ mV}$ betragen. Das Elektrodenpotential E^0 ergibt sich zu:

$$E^0 = \frac{1}{2} (E_p^{Ox} + E_p^{Re})$$

Das Verhältnis der maximalen anodischen (i_a) und kathodischen (i_c) Ströme i_a / i_c beträgt 1 und ist proportional zur Wurzel des Spannungsvorschubes v .

$$i_a / i_c = 1.0$$

$$i_a / i_c \sim v^{1/2}$$

Bei einem irreversiblen Prozess ist die Geschwindigkeit der Ladungsübertragung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das Cyclovoltammogramm zeigt nur noch ein Peakpotential, dessen Lage zudem von der Scangeschwindigkeit abhängt. Bei einer Änderung der Geschwindigkeit um den Faktor 10 verschiebt sich das Peakpotential für eine Oxidation (Reduktion) um ungefähr $(30/n\alpha)$ mV zu positiveren (negativeren) Werten (α = Durchtrittsfaktor)^[75].

Liegt die Kinetik der Ladungsübertragung in der gleichen Größenordnung wie die Diffusionsgeschwindigkeit, spricht man von einem quasi-reversiblen Redoxprozess. Hier ergibt sich eine Abhängigkeit des Peakstromverhältnisses und der Peak-Peak-Separation in der Weise, daß das Cyclovoltammogramm für langsame Durchlaufgeschwindigkeiten dem reversiblen Fall gleicht und für schnelle Durchlaufgeschwindigkeiten dem irreversiblen Fall.

3.4.2. Meßergebnisse

[Co₄(CO)₅(μ -C₈H₈)(h⁵-C₅H₅)H] (29a) und [Co₄(CO)₅(μ -C₈H₈)(h⁵-C₅Me₅)H] (29b)

Das Cyclovoltammogramm von **29a** (200 mV/s) (Abbildung 14) zeigt zwei reversible Reduktionen bei $E_{1/2} = -0.82$ und -1.59 V ($i_{a1}/i_{c1} = 0.93$, $\Delta E_1 = 90$ mV; $i_{a2}/i_{c2} = 1.00$, $\Delta E_2 = 82$ mV). Bei einer Erhöhung der Scangeschwindigkeit bleibt das Verhältnis zwischen anodischem und kathodischem Strom innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Der Reversibilitätsgrad ist somit von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs unabhängig.

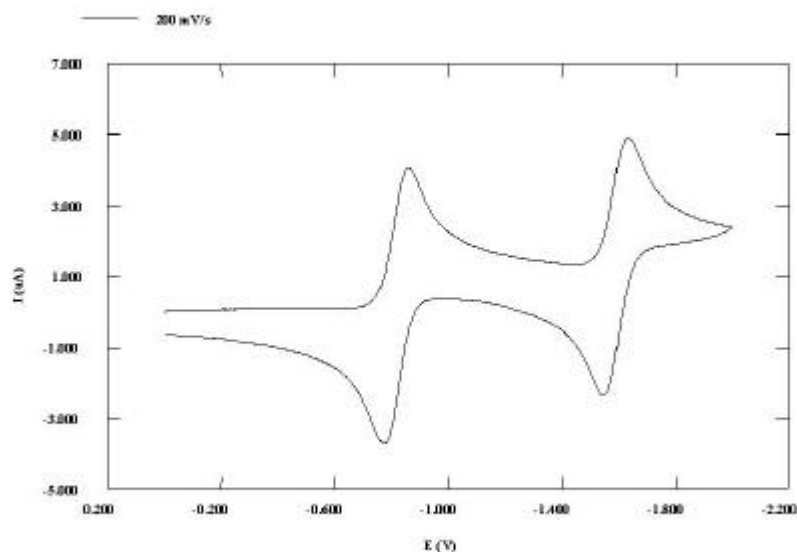


Abbildung 14: Cyclovoltammogramm von **29a** (200 mV/s, thf)

Bei coulometrischen Messungen wurden pro Molekül **29a** drei Elektronen auf das Clustersystem übertragen. Ob bei dieser Reduktion der Clusterkomplex $[\mathbf{29a}]^{3-}$ entstanden ist, ist insofern fraglich, als daß das im Anschluß aufgenommene Cyclovoltammogramm (200 mV/s) sich von dem der neutralen Verbindung **29a** nicht wesentlich unterscheidet: $E_{1/2} = -0.80$ und -1.59 V ($i_{a1}/i_{c1} = 0.94$, $\Delta E_1 = 94$ mV; $i_{a2}/i_{c2} = 0.88$, $\Delta E_2 = 94$ mV). Die Farbe der Lösung ist während der Reduktion von dunkelgrün nach gelbbraun umgeschlagen. Bei der anschließenden Reoxidation gelingt es lediglich wieder zwei Elektronen pro Molekül dem System zu entziehen. Die Farbe schlägt dabei wieder nach dunkelgrün um. Wahrscheinlich werden Elektronen vom Clustersystem irreversibel auf das Lösungsmittel übertragen. Beim Öffnen der Meßzelle lassen sich farblose Fäden entnehmen, die vermutlich durch Polymerisation des Lösungsmittels entstanden sind. Wahrscheinlich entsteht zunächst eine anionische Spezies von **29a**, die dann die Polymerisation des Lösungsmittels verursacht.

Das Cyclovoltammogramm von **29b** (200 mV/s) (Abbildung 15) zeigt zwei reversible Reduktionsstufen bei $E_{1/2} = -0.98$ und -1.75 V ($i_{a1}/i_{c1} = 1.05$, $\Delta E_1 = 94$ mV; $i_{a2}/i_{c2} = 1.16$, $\Delta E_2 = 155$ mV). Wie auch bei **29a** ist bei **29b** der Reversibilitätsgrad von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs unabhängig. Daß die Potentiale von **29b**

gegenüber denen von **29a** bei negativerer Spannung ($\Delta E = 0.18 \text{ V}$) erscheinen, ist auf die besseren Elektronendonoreigenschaften des Cp*-Liganden zurückzuführen. Bei den Einkernkomplexen $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(1,3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**30a**) ($E_{1/2} = -1.82 \text{ V}$) und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)(1,3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**30b**) liegt die Differenz zwischen den beiden Reduktionspotentialen in einem ähnlichen Bereich ($\Delta E = 0.18 \text{ V}$)^[43]. Demgegenüber fällt die Differenz zwischen den Reduktionspotentialen der Fulvenkomplexe $[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}_2)]$ ($E_{1/2} = -0.92 \text{ V}$) und $[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_5\text{H}_4\text{Ph}_2)]$ ($E_{1/2} = -1.22 \text{ V}$) etwas größer aus ($\Delta E = 0.30 \text{ V}$)^[76].

Für **29b** wird außerdem eine reversible Oxidationsstufe bei $E_{1/2} = 0.40 \text{ V}$ ($\Delta E = 118 \text{ mV}$) beobachtet.

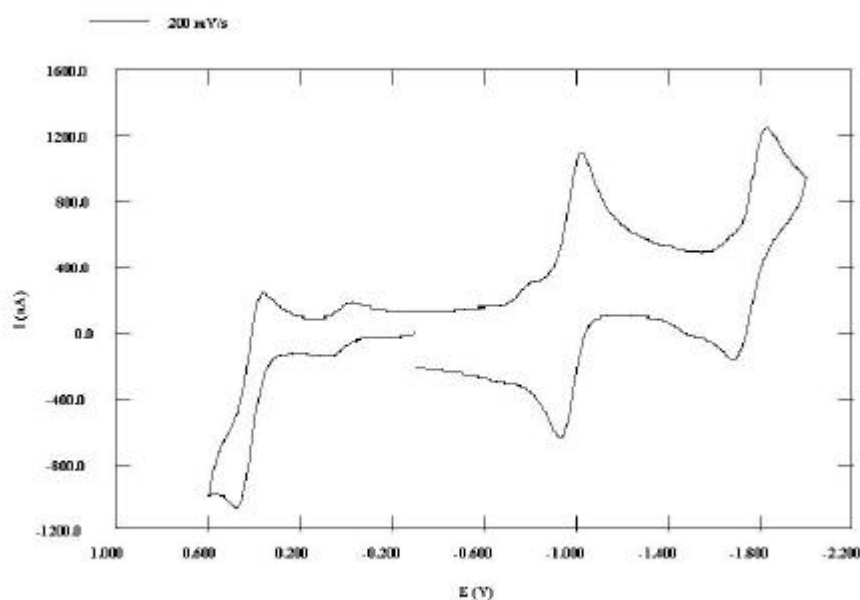


Abbildung 15: Cyclovoltammogramm von **29b** (200 mV/s, thf, Referenz: $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]$)

Die Schulter bei $E_{1/2} = -0.85 \text{ V}$ ist vermutlich auf den paramagnetischen Clusterkomplex $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]$ zurückzuführen, mit dem die Ausgangsverbindung **29b** verunreinigt war.

29b verhält sich bei der Reduktion ähnlich wie **29a**. Bei den coulometrischen Messungen wird ebenfalls ein Farbumschlag der Lösung von grün nach gelbbraun festgestellt, wenn pro Molekül **29b** zwei Elektronen dem System zugeführt werden. Nachdem acht Elektronen pro Molekül **29b** übertragen sind lässt die Farbtintensität

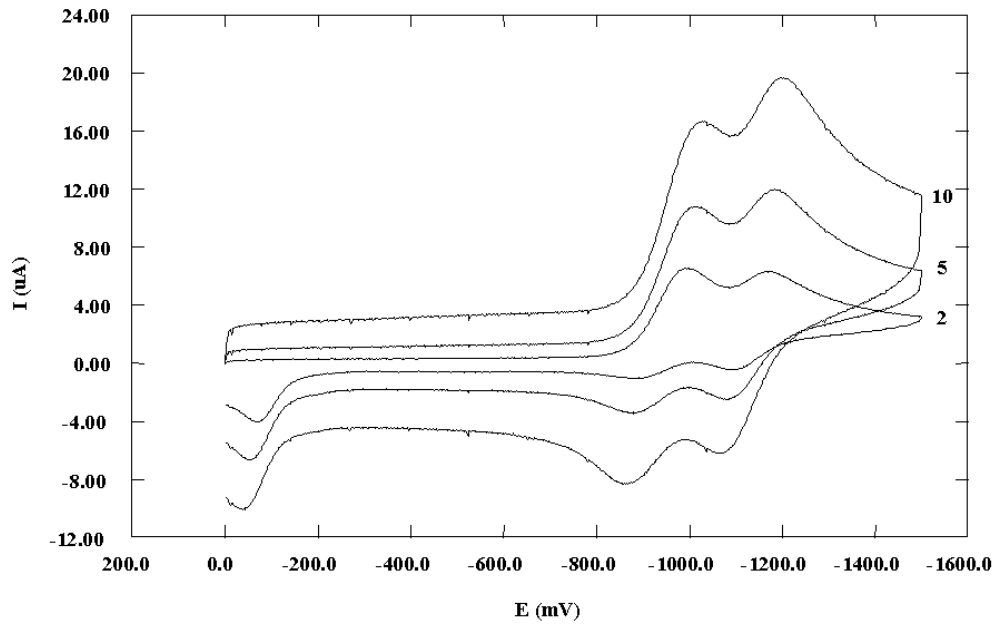
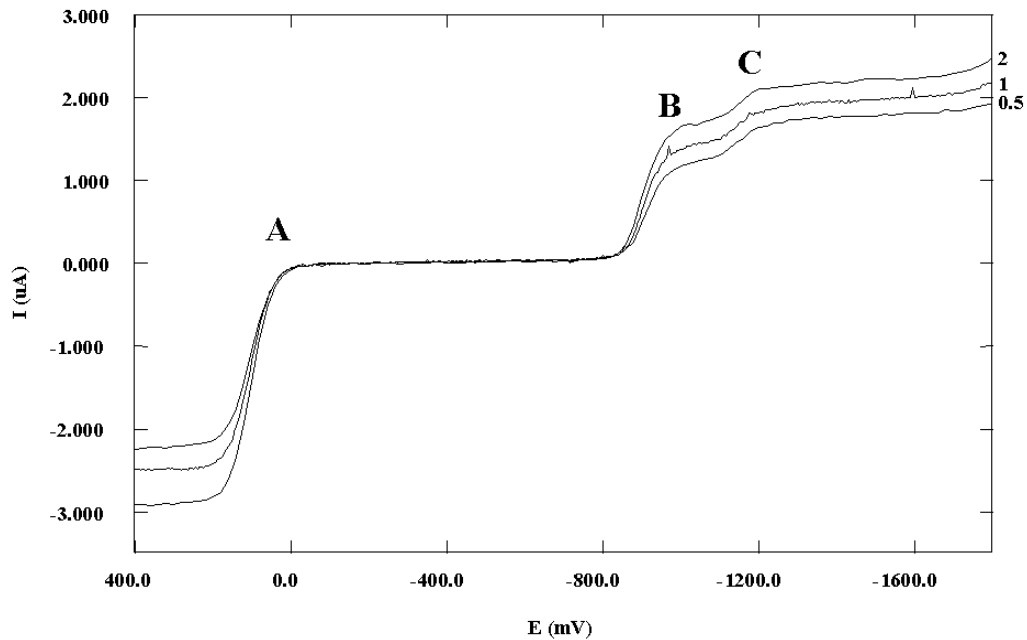
der Lösung deutlich nach. Dies läßt die Zersetzung des Clusterkomplexes vermuten. Das im Anschluß aufgenommene Cyclovoltammogramm bestätigt diese Annahme; es sind keine Reduktionsvorgänge mehr zu erkennen. Wie schon bei **29a** lassen sich, bei der anschließenden Reinigung der Meßzelle, farblose Fäden beobachten, die wahrscheinlich auf eine Polymerisation des Lösungsmittels zurückzuführen sind.

[Rh₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (37), **[Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(h⁴-C₈H₈)] (38)** und **[Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(h⁴-C₆H₈)] (42)**

Das Cyclovoltammogramm von **37** ((200 mV/s) zeigt eine irreversible Reduktion bei $E = -0.88$ V und eine reversible Reduktion bei $E_{1/2} = -1.34$ V ($i_a/i_c = 1.20$, $\Delta E = 58$ mV).

Für den Clusterkomplex **38** beobachtet man hingegen eine völlig anderes Reduktionsverhalten. Im Cyclovoltammogramm (10 V/s) ist eine reversible Reduktion bei $E_{1/2} = -0.94$ V ($\Delta E = 166$ mV) zu erkennen, der sich eine zweite Reduktion bei $E_{1/2} = -1.13$ V ($\Delta E = 136$ mV) anschließt. In Abbildung 16 ist das Cyclovoltammogramm bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Spannungsvorschubs dargestellt.

Im Polarogramm von **38** (Abbildung 17) sind zwei Halbstufenpotentiale **B** und **C** zu erkennen. Das Halbstufenpotential **B** ist, wie das der zugesetzten Referenz [Cp*₂Fe] (**A**), von der Tropfrate abhängig. Dagegen ist **C** von der Tropfrate unabhängig. Dieses physikalische Verhalten läßt auf die Adsorption von **38** an der Oberfläche der Arbeitselektrode (Quecksilber-Tropfelektrode) schließen^[77]. An der Arbeitselektrode finden somit zwei unterschiedliche Vorgänge statt. Zum Einen wird **38** zu **[38]⁻** reduziert (**B**) und zum Anderen wird **38** an der Elektrodenoberfläche zunächst adsorbiert (Bildung von **38_{ads}**) und erst im Anschluß daran zu **[38]⁻** reduziert (**C**).

Abbildung 16: Cyclovoltammogramm von **38** (10, 5 und 2 V/s , thf)Abbildung 17: Polarogramm von **38**, Referenz: $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]$ (Tropfrate: 2, 1, 0.5 s^{-1} , thf)

Das Cyclovoltammogramm von **42** (200 mV/s) zeigt ausschließlich eine irreversible Reduktion bei $E = -1.18$ V.

[Rh₄(CO)₆{μ₃-C₈H₆(SiMe₃)₂}{η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (40) und **[Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈){η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (41)**

Die Cyclovoltammogramme von **40** und **41** (Abbildung 18) sehen sich sehr ähnlich. Wegen der großen Ähnlichkeit wird hier nur das Cyclovoltammogramm von **41** besprochen.

Man beobachtet jeweils ein Reduktionspotential. Mit zunehmender Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs nimmt auch die Potentialdifferenz ΔE zu (Tabelle 37). Für ein quasi reversibles System würde man den umgekehrten Fall erwarten. Dieses Verhalten beobachtet man auch für [Co₃Rh(CO)₆{μ₃-C₈H₆(SiMe₃)₂}{η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**51**), wo zwei reversible Reduktionen dicht beieinander liegen (siehe unten).

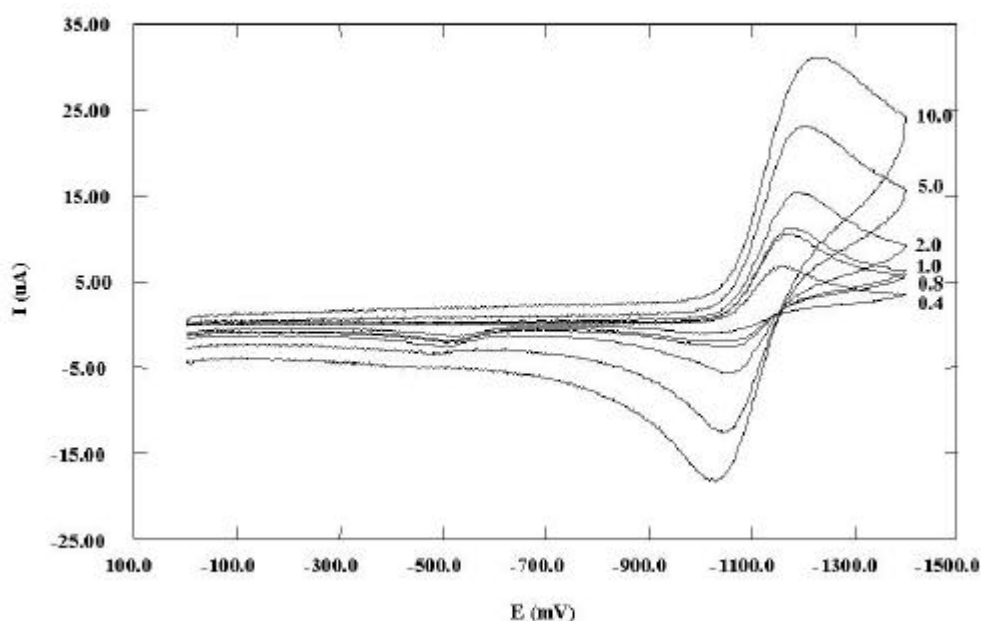


Abbildung 18: Cyclovoltammogramm von **41** (10, 5, 2, 1, 0,8 und 0,4 V/s, thf)

Bei einer Erhöhung der Scangeschwindigkeit nähert sich das Verhältnis zwischen Anoden- und Kathodenstrom und der Reversibilitätsgrad dem Idealwert 1. Bei einer Geschwindigkeit von 10 V/s beträgt das Reduktionspotential $E_{1/2} = -1.11$ V ($\Delta E = 200$

mV) (**40**) bzw. $E_{1/2} = -1.13$ V ($\Delta E = 195$ mV) (**41**). Demgegenüber bleibt bei **51** (siehe unten) das Verhältnis zwischen Anoden- und Kathodenstrom bei einer Erhöhung der Scangeschwindigkeit innerhalb der Fehlergrenzen gleich.

Tab. 37: Potentialdifferenz (ΔE) in Abhängigkeit vom Spannungsvorschub für **41**

[V/s]	10.0	5.0	2.0	1.0	0.8	0.4
$E_{1/2}$ [V]	-1.13	-1.12	-1.12	-1.12	-1.12	-1.12
ΔE [mV]	195	150	130	103	88	80
i_a / i_c	1.7	1.8	2.4	3.5	3.7	5

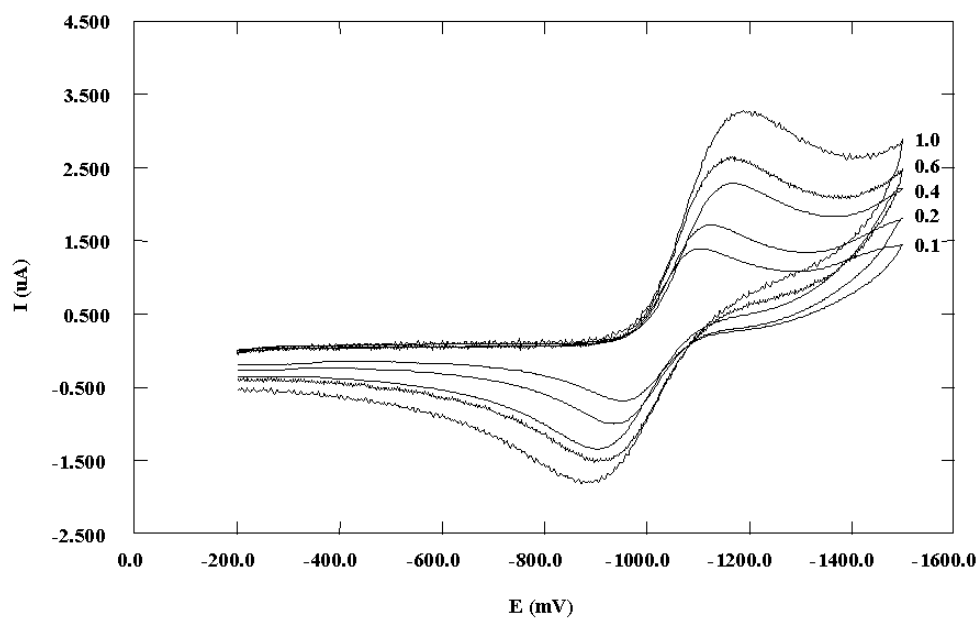
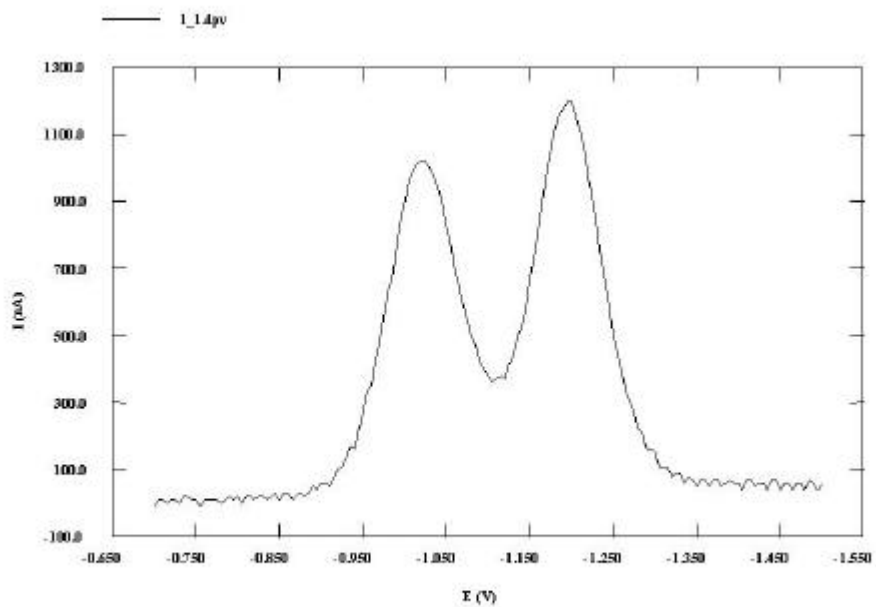
Für **51** werden zwei dicht beieinander liegende Reduktionen festgestellt (Abbildung 20). Es wäre möglich, daß bei **40** und **41** auch jeweils zwei Reduktionen dicht beieinander liegen. Jedoch ist bei **40** und **41**, im Gegensatz zu **51**, das Verhältnis zwischen Anoden- und Kathodenstrom von der Scangeschwindigkeit abhängig {Vergleiche Tabelle 37 (**41**) und 38 (**51**)}.

[Co₃Rh(CO)₆{μ₃-C₈H₆(SiMe₃)₂}{h⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (51**)**

Das Cyclovoltammogramm von **51** bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten (Abbildung 19) läßt eine reversible Reduktion bei ca. $E_{1/2} = 1.02$ V vermuten. Das Verhältnis zwischen Anoden- und Kathodenstrom bleibt bei einer Erhöhung der Scangeschwindigkeit innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Der Reversibilitätsgrad ist somit von der Geschwindigkeit des Spannungsvorschubs unabhängig. Jedoch fallen die Differenzen der Potentiale der reduzierten und oxidierten Spezies (ΔE) relativ groß aus (Tabelle 38).

Tab. 38: Potentialdifferenz (ΔE) in Abhängigkeit vom Spannungsvorschub für **51**

[V/s]	1.0	0.6	0.4	0.2	0.1
$E_{1/2}$ [V]	1.03	1.03	1.02	1.01	1.01
ΔE [mV]	295	260	255	212	180
i_a / i_c	1.3	1.3	1.3	1.3	1.4

Abbildung 19: Cyclovoltammogramm von **51** (1, 0.6, 0.4, 0.2 und 0.1 V/s , thf)Abbildung 20: Differenz-Puls-Polarogramm von **51** (thf)

Das Differenz-Puls-Polarogramm (Abbildung 20) zeigt, daß zwei dicht beieinander liegende Reduktionen ($E_{1/2} = -1.02$ und -1.20 V) vorliegen. Sie liegen so dicht beieinander, daß sie sich im Cyclovoltammogramm nicht auflösen lassen.

Zusammenfassung der elektrochemischen Messungen

Die Cobaltclusterkomplexe $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{H}]$ (**29a** R = H; **29b** R = Me) lassen sich beide zweifach reversibel reduzieren. Für **29b** beobachtet man auch ein reversibles Oxidationspotential. Die Reduktion beider Verbindungen in thf muß noch eingehender untersucht werden, da die coulometrischen Messungen darauf schließen lassen, daß reduzierte Spezies von **29a** und **29b** Elektronen auf das Lösungsmittel (thf) übertragen.

Die Cyclovoltammogramme von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**), $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) weisen jedes für sich betrachtet keine Besonderheiten auf. Jedoch verhalten sich alle drei Substanzen bei elektrochemischer Reduktion verschieden. Für **37** beobachtet man ein irreversibles und ein reversibles Reduktionspotential. **38** weist ein reversibles Reduktionspotential auf, wobei auch Adsorption von **38** an der Elektrode festgestellt wird. Für **42** läßt sich lediglich ein irreversibles Reduktionspotential feststellen. Offenbar hat der apicale Ligand im Falle der Reduktion einen maßgeblichen Einfluß auf die Clustersysteme.

Im Vergleich dazu zeigen die Cyclovoltammogramme (CH_2Cl_2 , 100 mv/s) von $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**27**) jeweils zwei reversible Reduktionen bei $E_{1/2} = -1.29$ und -0.68 V (**16**) bzw. $E_{1/2} = -1.37$ und -1.02 V^[23]. Für $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**) wurde eine irreversible ($E = -0.99$ V) und eine teilweise reversible Reduktion bei $E_{1/2} = -0.60$ V festgestellt.

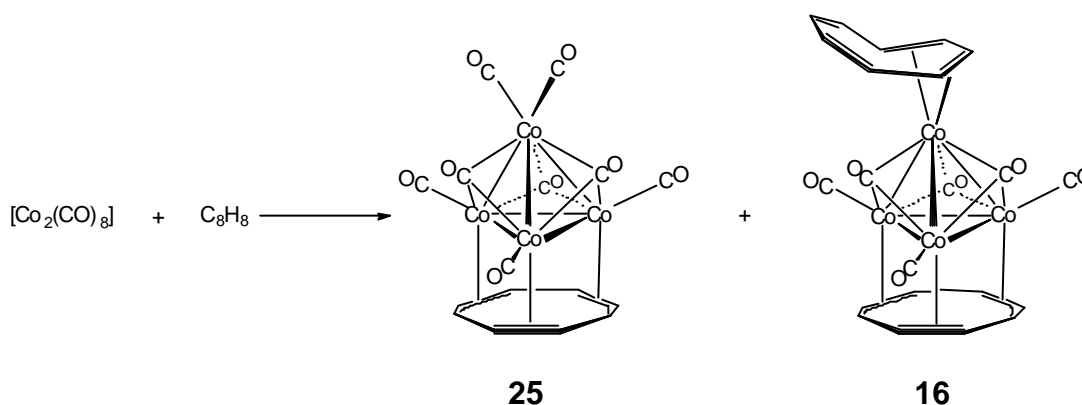
Die Cyclovoltammogramme von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**41**) lassen keine eindeutige Aussage zu. hier müssen noch mit Hilfe der Differenz-Puls-Polarographie weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Bei $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**) liegen zwei reversible Reduktionen dicht beieinander. Diese konnten mit Hilfe der Differenz-Puls-Polarographie unterschieden werden.

4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten, ausgehend von Carbonylkomplexen der Übergangsmetalle der neunten Gruppe (Co, Rh), Clusterkomplexe mit facialen C_nH_n -Liganden ($n = 6 - 8$) synthetisiert werden.

Die Reaktion von $[Co_2(CO)_8]$ mit 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (cot) wird bei verschiedenen Temperaturen zwischen 40 und 98°C untersucht. Bei allen Reaktionen bilden sich die bereits bekannten Clusterkomplexe $[Co_4(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)(\eta^4-C_8H_8)]$ (**16**) und $[Co_4(CO)_8(\mu_3-C_8H_8)]$ (**25**) in jeweils unterschiedlichen Produktverhältnissen.

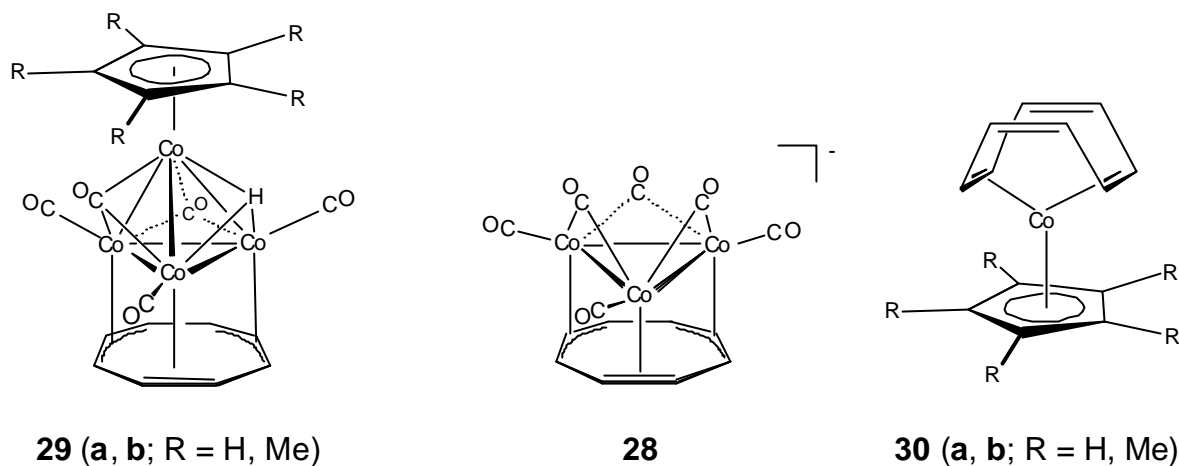


Während bei niedrigen Temperaturen Verbindung **25** das Hauptprodukt ist (Produktverhältnis **16** : **25** = 1 : 6), verschiebt sich das Produktverhältnis bei höheren Temperaturen in Richtung **16** (**16** : **25** = 3 : 2). Es lässt sich nicht sicher feststellen, ob **16** aus **25** gebildet wird oder ob **25** ein Folgeprodukt von **16** ist (Reaktion mit freierwirdendem CO in Lösung). Ein zweikerniger Cobaltkomplex mit koordiniertem cot-Ligand, lässt sich bei allen durchgeführten Reaktionen nicht nachweisen.

Bei der Umsetzung von **16** mit Cyclopentadien bzw. Pentamethylcyclopentadien werden drei Produkte isoliert. Neben den Co_4 -Hydridokomplexen $[Co_4(CO)_5(\mu_3-C_8H_8)(\eta^5-C_5R_5)H]$ (**29**) (**a**, **b**; R = H, Me) (jeweils 40 % Ausbeute) entstehen die Salze $[Co(C_5R_5)_2]^+[Co_3(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)]^-$ ($[Co(C_5R_5)_2]^+$ **28**) (**a**, **b**; R = H, Me) (10 bzw. 27 % Ausbeute) und die Einkernkomplexe $[(C_5R_5)Co(\eta^4-C_8H_8)]$ (**30**) (**a**, **b**; R = H, Me) (35 bzw. 30 % Ausbeute).

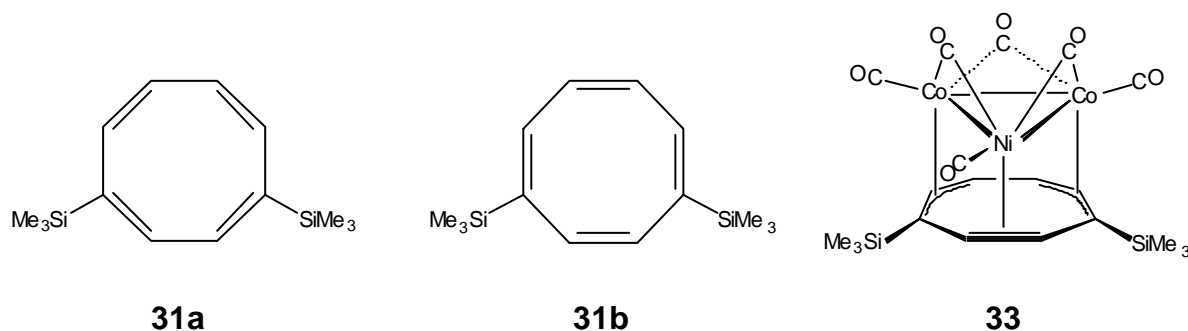
Es ist anzunehmen, daß intermediär $[(C_5R_5)_2Co]$ gebildet wird, das **16** reaktiv zum dreikernigen Clusteranion **28** abbaut. Die gezielte Umsetzung von **16** mit $[(C_5R_5)_2Co]$ führt in quantitativer Ausbeute zu **28**.

Die Molekülstrukturen von $[Co_4(CO)_5(\mu_3-C_8H_8)(\eta^5-C_5Me_5)H]$ (**29b**) und $[(C_5H_5)Co(\eta^4-C_8H_8)]$ (**30a**) sind durch Röntgenstrukturanalysen gesichert.



Um den räumlichen Einfluß des facialen Ringliganden auf den Koordinationsmodus zu studieren und die Löslichkeit der Produkte zu verbessern, werden Umsetzungen mit dem Isomerengemisch 1,4- und 1,6- $C_8H_6(SiMe_3)_2$ (**31a** und **31b**) durchgeführt. Mit $[Co_4(CO)_{12}]$ (**11**) entstehen keine charakterisierbaren Produkte.

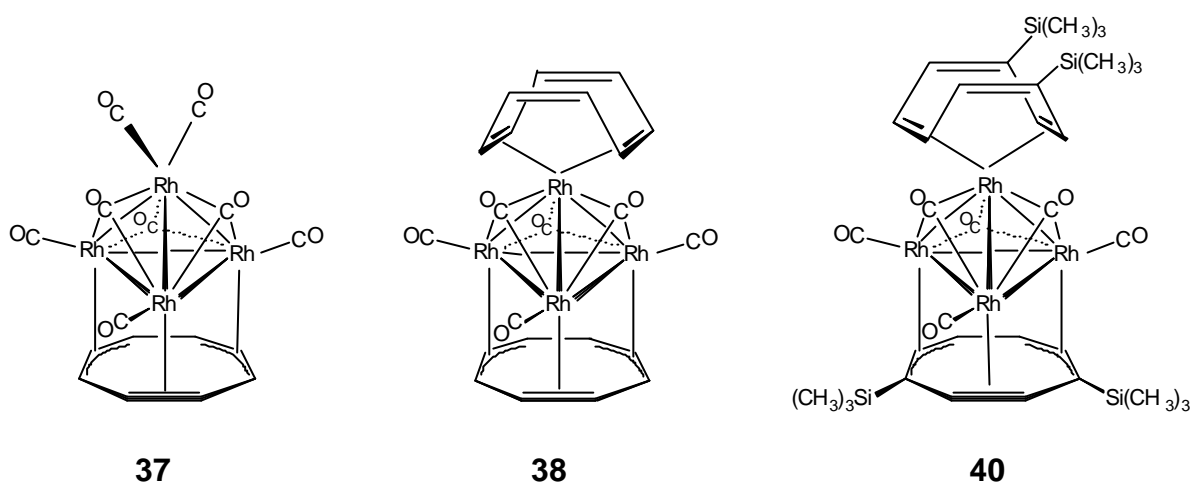
Dagegen setzt sich **31** mit dem zu **11** isoelektronischen Clusterkomplex $[CpNiCo_3(CO)_9]$ (**34**) zum dreikernigen Heterometall-Clusterkomplex $[NiCo_2(CO)_6(\mu_3-C_8H_6(SiMe_3)_2)]$ (**33**) um. Der Strukturvergleich mit dem bekannten Clusterkomplex $[NiCo_2(CO)_6(\mu_3-C_8H_8)]$ (**17**) zeigt, daß die sterisch anspruchsvollen $SiMe_3$ -Substituenten den Koordinationsmodus des facialen Cyclooctatetraens nicht beeinflussen.



Versuche, in $[Rh_4(CO)_{12}]$ (**35**) einen verbrückenden Aren- bzw. Cycloheptatrienyl-liganden einzuführen, verlaufen erfolglos. Die Reaktionen mit Benzol, α -Methylstyrol

und 1,3,5-Cycloheptatrien führen jeweils lediglich zu unlöslichen Zerfallsprodukten, die nicht näher charakterisiert werden können.

Dagegen lassen sich aus **35** Clusterkomplexe mit einem flächenüberbrückenden Cyclooctatetraen-Liganden einfach und in hohen Ausbeuten darstellen. **35** reagiert in siedendem n-Pentan bereitwillig und nahezu quantitativ mit cot zu $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**). In siedendem n-Heptan lässt sich der zweifachsubstituierte Clusterkomplex $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) in hohen Ausbeuten darstellen.



38 ist auch aus **37** und cot in siedendem n-Heptan in guten Ausbeuten zugänglich. Umgekehrt kann **38** mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ in Toluol zu **37** umgesetzt werden.

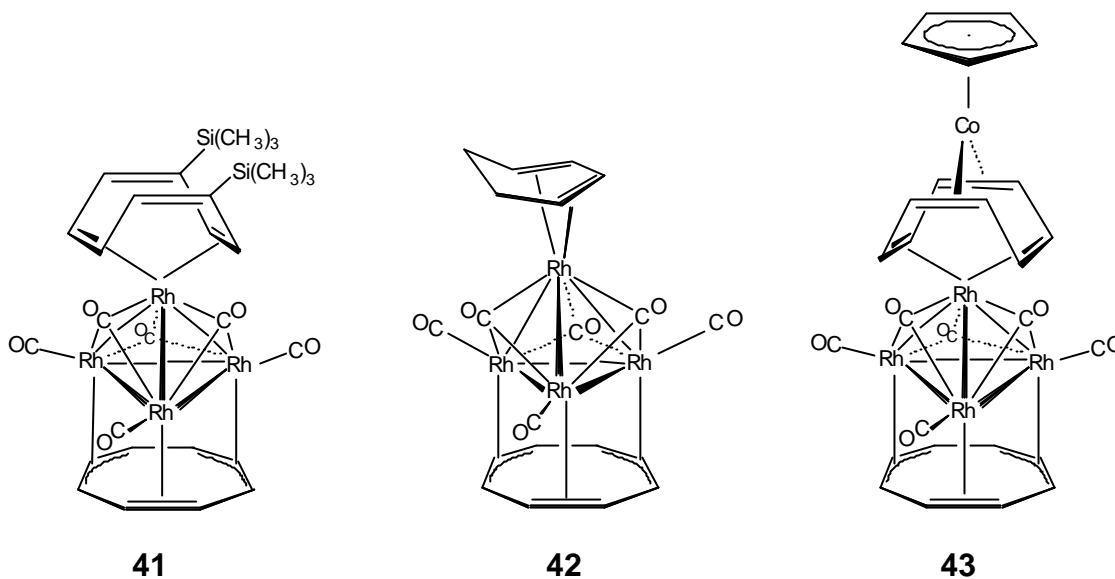
Aus $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) und **31** entsteht bereits in siedendem n-Pentan der zweifach substituierte Clusterkomplex $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) in 98 % Ausbeute.

Der Mono-cot-Komplex **37** reagiert mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) in fast quantitativer Ausbeute zu $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**41**). Ebenso gelingt es, das apicale η^4 -cot in **38** durch 1,3-Cyclohexadien auszutauschen, wobei sich $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) bildet (75 % Ausbeute).

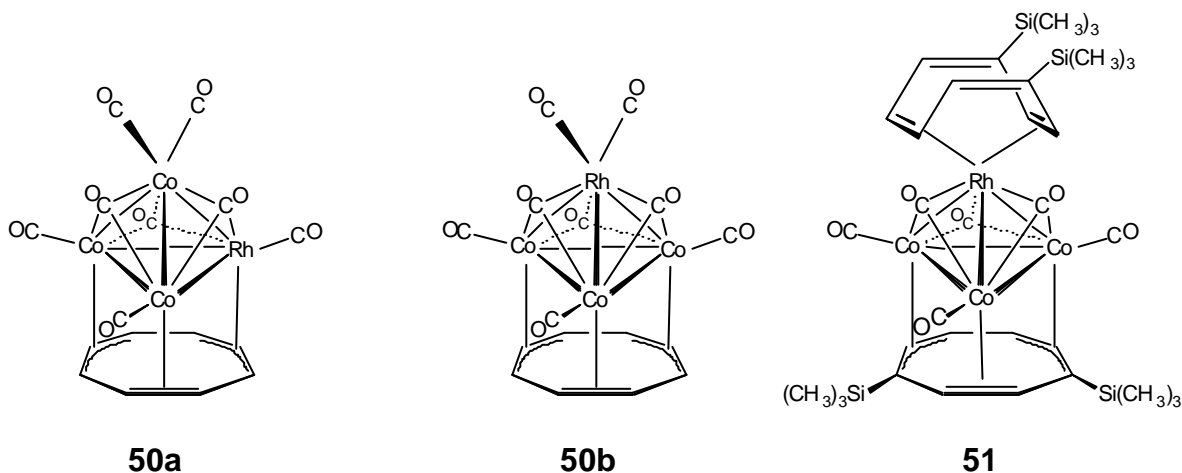
Die Molekülstrukturen von **37**, **38**, **40**, **41** und **42** sind durch Röntgenstrukturanalysen gesichert. Der apicale C_8 -Ringligand ist in **38**, **40** und **41** 1,2,5,6- η^4 an das Rhodiumatom gebunden.

Mit dem Jonas-Reagenz $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ bildet sich aus **38** in 30 % Ausbeute der Fünfkernkomplex $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_2\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CoCp}]$ (**43**), in dem ein 1,2,5,6-

η^4 :3,4,7,8- η^4 koordinierter cot-Brückenligand mit wannenförmiger Konformation vorliegt (Röntgenstrukturanalyse).

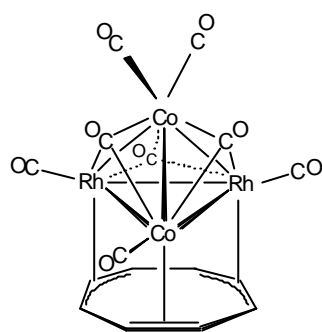
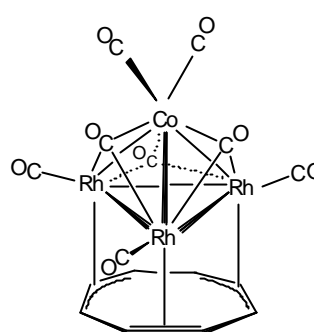


Der Heterometallkomplex $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ (**47**) reagiert mit cot in n-Hexan bei 57°C in 90 % Ausbeute zu $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**50**). Bei der Reaktion entsteht ein Isomerengemisch im Verhältnis 1 : 1, bei dem sich entweder ein Cobalt- (**50a**) oder ein Rhodiumatom (**50b**) in apicaler Position befindet. Die beiden Isomere sind nicht voneinander trennbar.

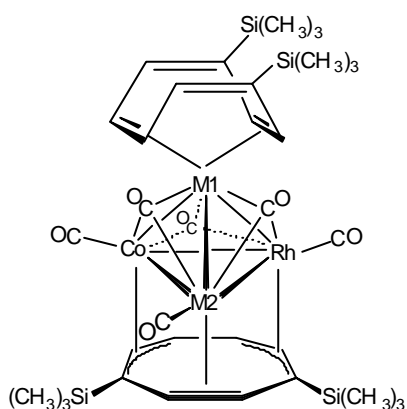


In siedendem n-Pentan lässt sich aus $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ (**47**) und $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) der Clusterkomplex $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**) darstellen (Ausbeute fast quantitativ). In **51** ist der faciale Ringligand an eine Co_3 -Fläche koordiniert; andere Isomere lassen sich nicht nachweisen.

Bei der Reaktion des thermisch labilen $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**) mit cot in n-Hexan bei 55°C bilden sich die Clusterkomplexe $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**52**) und $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**53**) in ca. 50 % Gesamtausbeute. In einem aus der Lösung des Gemisches gezüchteten Einkristall liegen **52** und **53** im Verhältnis 1 : 2 auf äquivalenten Gitterplätzen vor. In **52** und **53** wird die apicale Position im M_4 -Cluster durch ein Cobaltatom besetzt.

**52****53**

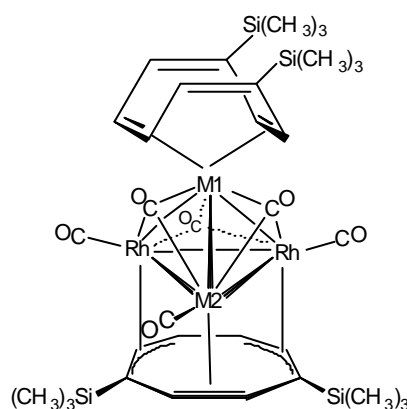
Bei der Umsetzung von $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**) mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) in siedendem n-Hexan bildet sich ein Gemisch der Clusterkomplexe $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**), $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**54**), $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**55**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) die sich nicht voneinander trennen lassen.

**54a**

(M1 = Co; M2 = Rh)

54b

(M1 = Rh; M2 = Co)

**55a****55b**

Während sich **40** und **51** auch auf anderen Wegen darstellen lassen, sind **54** und **55** bisher nur auf diesem Weg zugänglich. Eine Aussage darüber, ob von **54** und **55**

verschiedene Isomere [Cobalt (**54a** bzw. **55a**) oder Rhodium (**54b** bzw. **55b**) apical] entstehen, ist nicht möglich.

In Zusammenarbeit mit Dr. C. Nervi (Torino) sind elektrochemische Messungen an einem Großteil der in dieser Arbeit beschriebenen Clusterkomplexe durchgeführt worden.

Es überwiegen reversible Reduktionsprozesse. Besonders bemerkenswert ist, daß die Co₄-Clusterkomplexe [Co₄(CO)₅(μ₃-C₈H₈)(η⁵-C₅R₅)H] (**29**) (**a**, **b**; R = H, Me) oder eine reduzierte Spezies dieser Verbindungen, bei der coulometrischen Reduktion die Polymerisation des Lösungsmittels (thf) zu katalysieren scheinen.

Die Redoxpotentiale von [Rh₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**37**), [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₈)] (**38**), [Rh₄(CO)₆{μ₃-C₈H₆(SiMe₃)₂}{η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**40**), [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈){η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**41**) und [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₆H₈)] (**42**) zeigen, daß der apicale Ligand einen großen Einfluß ausübt. Eine Systematik ist jedoch bis jetzt nicht ersichtlich.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft in einer gereinigten Stickstoffatmosphäre (H_2O -Entfernung durch P_2O_5 und Molekularsieb 3 Å, O_2 -Entfernung durch einen Cu-Katalysator BTS der Fa. BASF) durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren getrocknet und unter Stickstoff gelagert.

Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel wurde 12 h lang am Hochvakuum (ca. 0.01 mbar) bei Raumtemperatur getrocknet und unter Stickstoff aufbewahrt. Aluminiumoxid wurde durch Erhitzen im HV auf 180-200 °C getrocknet und anschließend durch Zusatz definierter Mengen Wasser deaktiviert.

Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor Gebrauch evakuiert, ausgeheizt und mit Stickstoff begast.

Die Ausgangsverbindungen $[(\text{CpNiCO})_2]^{[78]}$, $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^{[79]}$, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**)^[30b], $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**)^[19], 1,4- und 1,6- $\text{C}_8\text{H}_6\text{Si}(\text{Me}_3)_2$ (**31a** und **31b**)^[47], $[\text{CpNiCo}_3(\text{CO})_9]$ (**34**)^[50], $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**)^[55], $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**)^[72] und $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ (**47**)^[72] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. $[\text{Cp}_2\text{Co}]$ wurde von Herrn Dr. M. Enders zur Verfügung gestellt. Alle weiteren Edukte wurden käuflich erworben. Die flüssigen Reagenzien wurden vor Verwendung entgast, umkondensiert und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Die IR-Spektren wurden in einer CaF_2 -Küvette in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln an einem Bruker-FT-IR-Gerät (IFS-28) aufgenommen.

Die Massenspektren wurden von Herrn Dr. J. Gross von der massenspektroskopischen Abteilung des organisch-chemischen Institutes angefertigt.

^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden an einem Bruker AC200 und einem Bruker DRX 200 Spektrometer (200.1 MHz für ^1H , 50.3 MHz für ^{13}C) aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden vom mikroanalytischen Labor des organisch-chemischen Institutes der Universität Heidelberg durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. H. Pritzkow durchgeführt. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte an einem Stoe-Siemens Vierkreisdiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, $\lambda = 0.7107$ Å, Graphit Monochromator) im

ω -Scan bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. bei $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Alle Strukturen wurden mit dem Programm SHELXS-86 gelöst und mit SHELXL-93^[80] unter Berücksichtigung aller gemessenen Reflexe gegen F^2 verfeinert.

Die elektrochemischen Messungen wurden von Dr C. Nervi der Universität Turin an einem EG&G Princeton Applied Research Gerät (Modell 273) bei Raumtemperatur in Meßzellen mit einer Platin-Elektrode oder Quecksilber-Tropfelektrode als Arbeitselektrode durchgeführt. Als Referenzelektrode diente eine Saturated-Calomel-Electrode (SCE) und als Gegenelektrode wurde eine Glascarbon-Elektrode verwendet. Das benötigte Lösungsmittel (thf) wurde nach Standard-Verfahren getrocknet. Als Leitsalz wurde $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ in einer Konzentration von 0.1 mol/l zugesetzt. Die Konzentration der zu untersuchenden Substanzen beträgt jeweils 10^{-3} mol/l .

Die Elektrolytlösungen werden vor jeder Messung frisch hergestellt. Die gesamte Meßzelle wird vor jeder Messung evakuiert und mehrmals mit Argon gespült.

Vor jeder Messung wird der Untergrundstrom aufgenommen. Damit werden gleichzeitig Lösungsmittel und Leitsalz auf eventuell enthaltene Verunreinigungen überprüft und das elektrochemische Fenster des Elektrolytsystems festgestellt.

Am Anfang jeder Versuchsbeschreibung ist die Nummer angegeben (RXXX), unter der der Versuch im Laborjournal nachgelesen werden kann.

Der Dateiname der jeweiligen Spektren ist bei den spektroskopischen Daten mit aufgelistet.

5.2. Beschreibung der Versuche

5.2.1. Reaktionen von Cobaltcarbonylclusterkomplexen

Versuch 1: Umsetzung von $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ mit Cyclooctatetraen cot

a) Ohne Stickstoffeinleitung bei 40°C (R194)

Ansatz:	105 mg (0.3 mmol)	$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$
	0.5 ml (4.4 mmol)	Cyclooctatetraen

Durchführung:

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ wird mit überschüssigem Cyclooctatetraen in 100 ml n-Hexan solange auf 40°C erwärmt, bis die IR-Banden des Eduktes nicht mehr detektierbar sind (4 h). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der schwarze Niederschlag auf einer D4-Fritte gesammelt und dann mit Toluol extrahiert. Es bleibt nur wenig unlöslicher Rückstand. Die Toluol-Lösung wird zur Trockne eingeeengt und der verbleibende schwarze Rückstand FD-massenspektrometrisch und IR- und NMR-spektroskopisch untersucht. Die Spektren zeigen, daß es sich bei den Produkten um $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**) handelt.

Ausbeute: 85 mg (97 %) $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**) (IR-rein)

Ergebnis:

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ setzt sich mit cot in n-Hexan bei 40°C nahezu quantitativ zu **16** und **25**, in einem Produktverhältnis von etwa 1 : 20 um. Das Produktverhältnis wurde FD-massenspektrometrisch bestimmt und würde einer Gesamtausbeute von 97 % Rohprodukt entsprechen. Paramagnetische Verunreinigungen, die sich nur durch Umkristallisieren abtrennen lassen, verhindern eine Bestimmung des Produktverhältnisses durch das ^1H -NMR-Spektrum. Versuche die beiden Produkte

durch Umkristallisieren oder säulenchromatographisch voneinander zu trennen mißlingen.

Spektroskopische Daten von **16** und **25**:

IR (ν_{CO} , Toluol) (**16**): 2016 (sh), 1995 (vs, br), 1728 (s, br) cm^{-1}

IR (ν_{CO} , Toluol) (**25**): 2065 (s), 2021 (vs), 1998 (sh), 1762 (s, br) cm^{-1}

(r194m)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.63$ (s, 8H, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$, **16**), 3.65 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$, **16**),

(rm194) 3.47 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$, **25**)

MS (FD^+): $m/z = 563.7$ (**25**), 611.8 (**16**)

b) Ohne Stickstoffeinleitung bei 70°C (R192)

Ansatz: 800 mg (2.3 mmol) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$
0.6 ml (5.3 mmol) Cyclooctatetraen

Durchführung:

Siehe Versuch a), jedoch in n-Heptan 6 h bei 70°C . Die Identifikation durch FD-Massenspektrometrie und IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigt, daß es sich bei den Produkten um $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**) handelt.

Ausbeute: 610 mg (90 %) $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) und $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**25**) (IR-rein)

Ergebnis:

$[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ setzt sich mit cot in n-Heptan bei 70°C zu **16** und **25** um. Aus dem FD-Massenspektrum geht hervor, daß sich **16** und **25** im Verhältnis 1 : 6 gebildet haben. Dies würde einer Gesamtausbeute von 90 % Rohprodukt entsprechen. Paramagnetische Verunreinigungen, die sich nur durch Umkristallisieren abtrennen lassen, verhindern eine Bestimmung des Produktverhältnisses durch das $^1\text{H-NMR}$ -

Spektrum. Versuche die beiden Produkte durch Umkristallisieren oder säulenchromatographisch voneinander zu trennen mißlingen.

Spektroskopische Daten von **16** und **25** siehe Versuch a)

Dateinamen: diss192.3 (IR-Spektrum); rm192h (¹H-NMR-Spektrum)

c) Ohne Stickstoffeinleitung bei 98°C (R193)

Ansatz:	180 mg (0.5 mmol)	[Co ₂ (CO) ₈]
	0.5 ml (4.4 mmol)	Cyclooctatetraen

Durchführung:

Siehe Versuch a), jedoch in n-Heptan 2 h bei 98°C. Die Identifikation durch FD-Massenspektrometrie und IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie zeigt, daß es sich bei den Produkten um [Co₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₈)] (**16**) und [Co₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**25**) handelt.

Ausbeute: 145 mg (98 %) [Co₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₈)] (**16**) und [Co₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**25**) (IR-rein)

Ergebnis:

[Co₂(CO)₈] setzt sich mit cot in n-Heptan bei 98°C nahezu quantitativ zu **16** und **25**, in einem Produktverhältnis von etwa 1 : 2 um. Das Produktverhältnis wurde FD-massenspektrometrisch bestimmt und würde einer Gesamtausbeute von 98 % Rohprodukt entsprechen. Paramagnetische Verunreinigungen, die sich nur durch Umkristallisieren abtrennen lassen, verhindern eine Bestimmung des Produktverhältnisses durch das ¹H-NMR-Spektrum. Versuche die beiden Produkte durch Umkristallisieren oder säulenchromatographisch voneinander zu trennen mißlingen.

Spektroskopische Daten von **16** und **25** siehe Versuch a)

Dateinamen: diss193.1 (IR-Spektrum); rm193 (¹H-NMR-Spektrum)

d) Mit Stickstoffeinleitung bei 98°C (R209)

Ansatz:	1.0 g (2.9 mmol)	[Co ₂ (CO) ₈]
	0.8 ml (7.5 mmol)	Cyclooctatetraen

Durchführung:

Siehe Versuch a), jedoch in n-Heptan 4 h bei 98°C. Während der Reaktion wird durch die Lösung ein kräftiger Stickstoffstrom geleitet um das dabei freiwerdende CO aus der Lösung zu entfernen. Die Identifikation durch FD-Massenspektrometrie und IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie zeigt, daß es sich bei den Produkten um [Co₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₈)] (**16**) und [Co₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**25**) handelt.

Ausbeute: 850 mg [Co₄(CO)₆(μ₃-C₈H₈)(η⁴-C₈H₈)] (**16**) und [Co₄(CO)₈(μ₃-C₈H₈)] (**25**)

Ergebnis:

[Co₂(CO)₈] setzt sich mit cot in n-Heptan bei 98°C (Stickstoff-Gaseinleitung) nahezu quantitativ zu **16** und **25**, in einem Produktverhältnis von etwa 3 : 2 um. Das Produktverhältnis wurde FD-massenspektrometrisch bestimmt und würde einer Gesamtausbeute von 97 % Rohprodukt entsprechen. Paramagnetische Verunreinigungen, die sich nur durch Umkristallisieren abtrennen lassen, verhindern eine Bestimmung des Produktverhältnisses durch das ¹H-NMR-Spektrum. Versuche die beiden Produkte durch Umkristallisieren oder säulenchromatographisch voneinander zu trennen mißlingen.

Spektroskopische Daten von **16** und **25** siehe Versuch a)

Dateinamen: diss209.1 (IR-Spektrum); rm209 (¹H-NMR-Spektrum)

Versuch 2: Umsetzung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) mit CpH (R101)

Ansatz: 1.24g (2.0 mmol) $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**)
 1.0 ml (3.0 mmol) Cyclopentadien (C_5H_6)

Durchführung:

16 wird mit überschüssigem Cyclopentadien in 200 ml Toluol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abgezogen. Vom schwarzen Rückstand wird bei 100°C im Hochvakuum $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30a**) als roter Feststoff absublimiert. Der verbleibende schwarze Rückstand wird auf Aluminiumoxid (5 % H_2O) säulenchromatographisch (4 x 12 cm) gereinigt. Mit Toluol wird grünes $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ (**29a**) eluiert (ergibt nach abziehen des Lösungsmittels einen grünen, polykristallinen Feststoff). Mit CH_2Cl_2 als Laufmittel eluiert man $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+ [\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ $\{[\text{Cp}_2\text{Co}]^+ \text{28}\}$ als 2. Fraktion (roter Feststoff nach Abziehen des Lösungsmittels).

Ausbeute: 155 mg (35 %) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30a**)
 435 mg (40 %) $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ (**29a**)
 130 mg (10 %) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+ [\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ $\{[\text{Cp}_2\text{Co}]^+ \text{28}\}$

Durch Umkristallisation aus Toluol erhält man von **29a** analysenreine, grüne, prismenförmige Kristalle. Durch erneute Sublimation von **30a** erhält man Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Spektroskopische Daten von **29a**

IR (ν_{CO} , Toluol): 1975 (vs, br), 1968 (sh), 1732 (s, br) cm^{-1}
 (diss101.0)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 5.05$ (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 3.45 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), -18.25 (s, 1H, Co_3H)
 (rm2011.004)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 5.38$ (s, 5H, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 4.16 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), -17.83 (s, 1H, Co_3H)
 (rmcocph)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): $\delta = 89.0$ ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$), 68.6 ($\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), CO nicht detektiert
(ua68)

MS (FD^+): $m/z = 545.8$ (100%)

C,H-Analyse: $\text{C}_{18}\text{Co}_4\text{H}_{14}\text{O}_5$
Ber.: C 44.83, H 3.93
Gef.: C 44.39, H 3.96

CV (rev. Prozesse in thf / $[\text{t}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ bei $v = 200$ mV/s):

$E_{1/2} = -0.82$ V; $i_a/i_c = 0.93$; $\Delta E = 90$ mV; $E_{1/2} = -1.59$ V; $i_a/i_c = 1.00$; $\Delta E = 82$ mV

Spektroskopische Daten von $\{[\text{Cp}_2\text{Co}]^+ \mathbf{28}\}$

IR (ν_{CO} , Toluol): 1977 (vs), 1936 (vs), 1787 (s), 1750 (s) cm^{-1}
(diss167.1)

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 5.03$ (s, 10H, C_5H_5), 4.12 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$)
(r184)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 87.3$ (C_5H_5), 69.0 ($\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), CO nicht detektiert
(r184)

Ergebnis:

$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) setzt sich mit CpH in 40 % Ausbeute zu $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$ (**29a**) um. Als Nebenprodukte werden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}]^+$ $[\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ $\{[\text{Cp}_2\text{Co}]^+ \mathbf{28}\}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30a**) isoliert.

Versuch 3: Umsetzung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) mit Cp*H
(R88/99)

Ansatz: 925 mg (1.5 mmol) $[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**)
0.5 ml (3.0 mmol) Pentamethylcyclopentadien ($\text{C}_5\text{Me}_5\text{H}$)

Durchführung:

Analog zu Versuch 2; Reaktionsdauer 3 h; chromatographische Reinigung:
Aluminiumoxid (5 % H_2O ; 4 x 20 cm)

1. Fraktion (n-Hexan): $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30b**) (rot)
2. Fraktion (Toluol): $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$ (**29b**) (dunkelgrün)
3. Fraktion (CH_2Cl_2): $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}]^+ [\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^- \{[\text{Cp}^*_2\text{Co}]^+ \text{28}\}$ (rot)

Ausbeute: 130 mg (30 %) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30b**)
 370 mg (40 %) $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$ (**29b**)
 310 mg (27 %) $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}]^+ [\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^- \{[\text{Cp}^*_2\text{Co}]^+ \text{28}\}$

Durch Umkristallisieren von **29b** aus Toluol fallen Kristalle an, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Spektroskopische Daten von **29b**

IR (ν_{CO} , CH_2Cl_2): 1985 (vs, br), 1955 (sh), 1711 (s, br) cm^{-1}

(CME5CoH.0)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.72$ (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 1.74 (s, 15H, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$), -17.22 (s, 1H, Co_3H)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 4.41$ (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 1.93 (s, 15H, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)$), -16.51 (s, 1H, Co_3H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 256.8$ ($\mu_3\text{-CO}$) 219.4 (CO), 100.0 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$), 68.6 ($\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 10.3 ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$),

MS (FD^+): $m/z = 615.8$ (100%)

C,H-Analyse: $\text{C}_{23}\text{Co}_4\text{H}_{24}\text{O}_5$
 Ber.: C 44.83, H 3.93
 Gef.: C 44.39, H 3.96

CV (rev. Prozesse in thf / $[\text{t}^n\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ bei $v = 200$ mV/s):

$E_{1/2} = 0.40$ V; $\Delta E = 118$ mV; $E_{1/2} = -0.98$ V; $i_a/i_c = 1.05$; $\Delta E = 94$ mV

$E_{1/2} = -1.75$ V; $i_a/i_c = 1.16$; $\Delta E = 155$ mV

Spektroskopische Daten von $\{[\text{Cp}^*_2\text{Co}]^+ \text{28}\}$

IR (ν_{CO} , Toluol): 1977 (vs), 1936 (vs), 1787 (s), 1750 (s) cm^{-1}
 (diss035.3)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.14$ (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 2.03 (s, 30H, C_5Me_5)

(sgrm2509.003)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 101.2$ (C_5Me_5), 69.0 ($\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 9.4 (CH_3), CO nicht
(sgrm1408.003) detektiert

Ergebnis:

$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**16**) setzt mit Cp^*H in 40 % Ausbeute zu $[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$ (**29b**) um. Als Nebenprodukte werden $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Co}]^+$ $[\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$ $\{[\text{Cp}^*_2\text{Co}]^+ \textbf{28}\}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_8)]$ (**30b**) isoliert.

Versuch 4: Umsetzung von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) (R 203)

Ansatz: 900 mg (1.5 mmol) $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**)

860 mg (3.4 mmol) $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**)

Durchführung:

11 wird mit überschüssigem **31** in 200 ml n-Heptan solange unter Rückfluß erhitzt, bis im IR-Spektrum keine ν_{CO} -Banden mehr detektiert werden (3 h). Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird von der fast klaren Reaktionslösung ein schwarzer Niederschlag mittels einer D4-Fritte abgetrennt und mehrmals mit n-Pentan gewaschen. Der Feststoff ist in Toluol, CH_2Cl_2 und thf unlöslich.

Ergebnis:

Durch Erhitzen von $[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$ (**11**) mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) in kochendem n-Heptan erhält man ausschließlich Zersetzungsprodukte. Die Einführung des Liganden **31** in **11** ist unter den gewählten Bedingungen nicht möglich.

Versuch 5: Darstellung von $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**) (R 188/191)

Ansatz: 1.0 g (1.8 mmol) $[\text{CpNiCo}_3(\text{CO})_9]$ (**34**)
 500 mg (2.0 mmol) $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**)

Durchführung:

$[\text{CpNiCo}_3(\text{CO})_9]$ (**34**) wird mit **31** in 400 ml n-Heptan solange unter Rückfluß erhitzt, bis die IR-Banden des Eduktes nicht mehr detektierbar sind (9h). Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und chromatographiert den so erhaltenen Feststoff auf Aluminiumoxid (5% H_2O , 4.5 x 15 cm). Mit n-Hexan wird tiefrotes $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**) eluiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum erhält man den **33** als dunkelroten Feststoff.

Ausbeute: 420 mg (38 %) $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**)

Durch Umkristallisation aus Pentan erhält man dunkelrote, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

IR (ν_{CO} , Hexan): 2059 (m), 2023 (s), 2008 (s), 1882 (m), 1857 (m), 1843 (m)
 (diss168.4) cm^{-1}
 $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 4.40 - 4.23$ (m, 4H, H5-8), 4.30 (s, 2H, H2/3), 0.19 (s,
 (r191k) 18H, SiMe_3)
 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 246.6$ ($\mu_2\text{-CO}$) 185.3 (CO), 84.1 (C- SiMe_3), 76.0 (CH),
 (r191k) 74.3 (CH), 74.0 (CH), -1.0 (SiMe_3)
 MS (FD⁺) $m/z = 592.0$ (100%)

Ergebnis:

$[\text{CpNiCo}_3(\text{CO})_9]$ (**34**) setzt sich mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) zum dreikernigen Clusterkomplex $[\text{Co}_2\text{Ni}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**33**) um.

5.2.2. Reaktionen von Rhodiumcarbonylclusterkomplexen

Versuch 6: Umsetzung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) mit Aromaten in kochendem n-Heptan (R166)

a) Benzol

Ansatz: 400 mg (0.5 mmol) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**)
5 ml (56.3 mmol) Benzol

Durchführung:

35 wird mit überschüssigem Benzol in 100 ml n-Heptan solange unter Rückfluß erhitzt, bis die IR-Banden des Eduktes nicht mehr detektierbar sind (5 h). Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und sammelt den schwarzbraunen Niederschlag auf einer D4-Fritte. Der Feststoff ist in Toluol, CH_2Cl_2 und thf unlöslich.

b) α -Methylstyrol

Ansatz: 340 mg (0.45 mmol) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**)
0.5 ml (5.1 mmol) α -Methylstyrol

Durchführung:

Die Durchführung erfolgt analog zu Versuch 6a; Reaktionszeit 6h. Der auf einer D4-Fritte gesammelte Feststoff ist in Toluol, CH_2Cl_2 und thf unlöslich.

Ergebnis:

Durch Erhitzen von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) und Benzol bzw. α -Methylstyrol in siedendem n-Heptan erhält man ausschließlich Zersetzungsprodukte. Die Einführung eines Aromaten in **35** ist unter den gewählten Bedingungen nicht möglich.

Versuch 7: Umsetzung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) mit Cycloheptatrien

a) ohne Aktivierung (R102)

Ansatz: 400 mg (0.53 mmol) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**)
 0.3 ml (2.9 mmol) 1,3,5-Cycloheptatrien

Durchführung:

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ wird mit überschüssigem Cycloheptatrien in 100 ml n-Heptan solange unter Rückfluß erhitzt, bis die IR-Banden des Eduktes nicht mehr detektierbar sind (3 h). Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, sammelt den schwarzbraunen Niederschlag auf einer D4-Fritte und wäscht mehrmals mit n-Pentan. Der Feststoff ist in Toluol, CH_2Cl_2 und thf unlöslich.

b) Aktivierung durch Me_3NO (R151)

Ansatz: 150 mg (0.20 mmol) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**)
 0.5 ml (0.5 mmol) 1,3,5-Cycloheptatrien
 50 mg (0.66 mmol) Me_3NO

Durchführung:

Zu einer Lösung von **35** und Cycloheptatrien in 30 ml CH_2Cl_2 werden drei Äquivalente Me_3NO in 10 ml CH_2Cl_2 innerhalb von 4 h bei Raumtemperatur zugetropft. Im IR-Spektrum sind nach vollständiger Zugabe der Me_3NO -Lösung keine Banden mehr zu sehen. Der schwarze Niederschlag der sich gebildet hat ist in Toluol, CH_2Cl_2 und thf unlöslich

Ergebnis:

Unter den gewählten Bedingungen lassen sich aus $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) und Cycloheptatrien keine löslichen Substitutionsprodukte darstellen.

Versuch 8: Darstellung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**)a) Umsetzung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) mit cot (R144)

Ansatz: 900 mg (1.2 mmol) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**)
 0.5 ml (4.3 mmol) Cyclooctatetraen (cot)

Durchführung:

35 wird mit überschüssigem cot in 200 ml n-Pentan solange unter Rückfluß erhitzt, bis die IR-Banden des Eduktes nicht mehr detektierbar sind (3 h). Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, sammelt den schwarzen Niederschlag auf einer D4-Fritte und wäscht mehrmals mit n-Pentan. Der Niederschlag löst sich vollständig in CH_2Cl_2 .

Ausbeute: 865 mg (98 %) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) (IR-rein)

Durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhält man analysenreine, schwarze Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

b) Umsetzung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) mit $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (R176)

Ansatz: 140 mg (0.2 mmol) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
 0.5 ml (3.7 mmol) $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Durchführung:

Eine Lösung von **38** und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ wird in 120 ml Toluol 3h auf 70°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird von wenig Unlöslichem abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Man wäscht den Rückstand mit n-Pentan, bis die Waschlösung nahezu farblos ist. In den erhaltenen n-Pentan-Fractionen kann $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ IR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Ausbeute: 80 mg (60%) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) (IR-rein)

Durch Umkristallisation des Rückstandes aus CH_2Cl_2 erhält man analysenreine, schwarze Kristalle von **37**.

IR (ν_{CO} , CH_2Cl_2): 2080 (s), 2032 (vs), 2010 (sh), 1780 (s, br) cm^{-1}

(Rh4cot.0)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.96$ (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$)

(gkrm0109.001)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 4.02$ (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$)

(rmrhcot)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 71.4$ (s, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), CO nicht detektiert

(rm0903)

MS (FD^+) $m/z = 739.5$ (100%)

C,H-Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{Rh}_4\text{O}_8$

Ber.: C 25.98, H 1.09

Gef.: C 25.95, H 1.33

CV (thf / $[\text{nBu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ bei $v = 200$ mV/s):

$E = -0.88$ V (irreversibel); $E_{1/2} = -1.34$ V; $i_a/i_c = 1.20$; $\Delta E = 58$ mV (reversibel)

Ergebnis:

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) setzt sich mit cot in kochendem n-Pentan nahezu quantitativ zu $[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) um. **37** kann in geringerer Ausbeute auch aus $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) und $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ dargestellt werden. Dabei wird der apicale cot-Ring von **38** durch den CO-Donor $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ selektiv durch 2 Carbonylgruppen substituiert.

Versuch 9: Darstellung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) (R121)

Ansatz: 3.20 g (4.3 mmol) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**)

2 ml (17.3 mmol) Cyclooctatetraen (cot)

Durchführung:

35 wird mit überschüssigem cot in 200 ml n-Heptan solange unter Rückfluß erhitzt, bis die IR-Banden des Eduktes nicht mehr detektierbar sind (5 h). Man läßt die

Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, sammelt den schwarzbraunen Niederschlag auf einer D4-Fritte und wäscht mehrmals mit n-Pentan. Durch Extraktion mit CH_2Cl_2 (rotbraune Lösung) gelingt die Abtrennung von wenig unlöslichen Nebenprodukten.

Ausbeute: 3.25 g (96 %) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) (IR-rein)

Durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhält man analysenreine, schwarze Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Ausbeute verringert sich drastisch, wenn die Reaktionszeit überschritten wird.

IR (ν_{CO} , CH_2Cl_2): (diss100.6)	2011 (s), 1993 (s), 1776 (m, br), 1745 (m, br) cm^{-1}
$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: (rm1703.001)	$\delta = 6.11$ (d, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, H3/4, H7/8, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$), 5.23 (dd, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, $J(\text{Rh,H}) = 0.7$ Hz H1/2, H5/6, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$), 4.94 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$)
$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: (sgrm2808.002)	$\delta = 5.76$ (d, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, H3/4, H7/8, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$), 5.39 (dd, 4H, $^3J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, $J(\text{Rh,H}) = 0.7$ Hz H1/2, H5/6, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$), 4.22 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)$: (rm0810)	$\delta = 184.8$ (d, $^1J(^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}) = 98$ Hz, CO), 135.0 (s, C3/4, C7/8, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$), 92.3 (d, $^1J(^{103}\text{Rh},^{13}\text{C}) = 10$ Hz C1/2, C5/6, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$), 71.2 (s, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), $\mu_3\text{-CO}$ nicht detektiert
MS (FD ⁺)	m/z = 787.6 (100%)
C,H-Analyse:	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Rh}_4\text{O}_6$ Ber.: C 33.53, H 2.05 Gef.: C 33.64, H 2.34

CV (thf / $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ bei $v = 10$ V/s):

$E_{1/2} = -0.94$ V; $\Delta E = 166$ mV (reversibel); $E_{1/2} = -1.13$ V; $\Delta E = 136$ mV (Adsorption)

Ergebnis:

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**35**) setzt sich mit cot in siedendem n-Heptan nahezu quantitativ zu **38** um.

Versuch 10: Darstellung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$
(**40**) (R171)

Ansatz: 500 mg (0.6 mmol) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$ (**37**)
340 mg (1.3 mmol) $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**)

Durchführung:

35 wird mit überschüssigem **31** in 150 ml n-Pentan solange unter Rückfluß erhitzt, bis die IR-Banden des Eduktes nicht mehr detektierbar sind (3 h). Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, frittet von sehr wenig unlöslichem Niederschlag ab und entfernt das Lösungsmittel am Hochvakuum.

Ausbeute: 675 mg (99 %) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) (IR-rein)

Durch Umkristallisation aus Pentan erhält man dunkelrote, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

IR (ν_{CO} , CH_2Cl_2): 2011 (vs), 1993 (vs), 1776 (s, br), 1745 (s, br) cm^{-1}

(Rh4Si4.0)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 6.25$ (m, 2H, H2/5, η^4 -Ring), 5.38 (d, $J(\text{Rh},\text{H}) = 2$ Hz, 2H, H7/8, η^4 -Ring), 5.20 (m, 2H, H3/4, η^4 -Ring), 4.93 (s, 4H, H5-8, μ_3 -Ring), 4.85 (s, 2H, H2/3, μ_3 -Ring), 0.20 (s, 18H, SiMe₃, μ_3 - oder η^4 -Ring), 0.15 (s, 18H, SiMe₃, μ_3 - oder η^4 -Ring)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 227.2$ (dt, $^1J(^{103}\text{Rh}_{\text{apical}}, ^{13}\text{C}) = 34$ Hz, $^1J(^{103}\text{Rh}_{\text{basal}}, ^{13}\text{C}) = 21$ Hz, $\mu_3\text{-CO}$), 186.5 (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 94$ Hz, CO), 151.7 (s, C-SiMe₃, η^4 -Ring), 144.2 (s, C2/5, η^4 -Ring), 97.6 (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 8$ Hz, C3/4, η^4 -Ring), 94.6 (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 10$ Hz, C7/8, η^4 -Ring), 84.7 (C-SiMe₃, μ_3 -Ring), 74.4 (CH, μ_3 -Ring), 73.9 (CH, μ_3 -Ring), 72.7 (CH, μ_3 -Ring), -0.4 (SiMe₃), -1.0 (SiMe₃)

MS (FD⁺) $m/z = 1076.0$ (100%)

C,H-Analyse: $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{O}_6\text{Rh}_4\text{Si}_4$

Ber.: C 37.93, H 4.49

Gef.: C 37.76, H 4.61

CV (thf / [ⁿBu₄N]PF₆ bei v = 10 V/s): E_{1/2} = -1.11 V; ΔE = 200 mV

Ergebnis:

[Rh₄(CO)₁₂] (**35**) setzt sich mit C₈H₆(SiMe₃)₂ (**31**) schon in kochendem n-Pentan nahezu quantitativ zu [Rh₄(CO)₆{μ₃-C₈H₆(SiMe₃)₂}{η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**40**) um.

Versuch 11: Darstellung von [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₆){η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**41**) (R175)

Ansatz: 140 mg (0.20 mmol) [Rh₄(CO)₈(μ₃-C₈H₆)] (**37**)
50 mg (0.20 mmol) C₈H₆(SiMe₃)₂ (**31**)

Durchführung:

[Rh₄(CO)₈(μ₃-C₈H₆)] (**37**) wird mit überschüssigem C₈H₆(SiMe₃)₂ (**31**) in 200 ml n-Heptan solange unter Rückfluß erhitzt, bis die IR-Banden des Eduktes nicht mehr detektierbar sind (2h). Nach Abkühlen der Lösung frittet man von wenig ungelöstem Rückstand ab, das Lösungsmittel wird am Hochvakuum entfernt. Es wird aus Pentan (dunkelrote Lösung) umkristallisiert.

Ausbeute: 180 mg (98 %) [Rh₄(CO)₆(μ₃-C₈H₆){η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**41**) (IR-rein)

Durch Umkristallisation aus Pentan erhält man analysenreine, tiefrote Kristalle.

IR (ν_{CO}, CH₂Cl₂): 2030 (sh), 2010 (vs), 1999 (vs), 1765 (s), 1738 (s) cm⁻¹
(Rh₄Si₂.0)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.23 (m, 2H, H₂/5), 5.38 (d, J(Rh,H) = 2 Hz, 2H, H₇/8),
(r185) 5.21 (m, 2H, H₇/8), 4.93 (s, 8H, μ₃-C₈H₆), 0.17 (s, 18H,
SiMe₃)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 226.9 (dt, ¹J(¹⁰³Rh_{apical}, ¹³C) = 34 Hz, ¹J(¹⁰³Rh_{basal}, ¹³C) =
(r185) 20 Hz, μ₃-CO), 185.5 (d, ¹J(¹⁰³Rh, ¹³C) = 94 Hz, CO), 151.7
(s, C-SiMe₃), 144.1 (s, C₂/5), 96.8 (d, ¹J(¹⁰³Rh, ¹³C) = 8 Hz,

C3/4), 94.8 (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 10 \text{ Hz}$, C7/8), 71.1 (s, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), -1.0 (s, SiMe_3)
 MS (FD⁺) m/z = 932.0 (100%)
 C,H-Analyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Rh}_4\text{Si}_2$
 Ber.: C 36.07, H 3.46
 Gef.: C 36.07, H 3.95
 CV (thf / [¹Bu₄N]PF₆ bei v = 10 V/s): E_{1/2} = -1.12 V; ΔE = 195 mV

Ergebnis:

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**37**) setzt sich mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) in siedendem n-Heptan nahezu quantitativ zu $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**41**) um.

Versuch 12: Darstellung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) (R124)

Ansatz: 350 mg (0.45 mmol) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**)
 0.5 ml (5.2 mmol) 1,3-Cyclohexadien (chd)

Durchführung:

38 und 1,3-Cyclohexadien werden in 100 ml Toluol 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung frittet man von sehr wenig ungelöstem Rückstand ab, das Lösungsmittel wird abgezogen. Es wird aus Toluol (dunkle, rotbraune Lösung) umkristallisiert, wodurch rotbraunes, kristallines $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) anfällt.

Ausbeute: 255 mg (75 %) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**)

Durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhält man rotbraune, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle.

IR (ν_{CO} , Toluol): 1997 (vs), 1762 (s), 1751 (s) cm^{-1}
 (diss124.5)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): (rm1405)	$\delta = 6.20$ (m, 2H, H2/3, $\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8$), 5.00 (m, 2H, H1/4, $\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8$), 4.97 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 2.23 (m, 2H, CH_2), 1.86 (m, 2H, CH_2)
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): (rmrhchd)	$\delta = 5.68$ (m, 2H, H2/3, $\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8$), 4.75 (m, 2H, H1/4, $\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8$), 4.26 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 2.00 (m, 2H, CH_2), 1.18 (m, 2H, CH_2)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): (rm1405)	$\delta = 185.5$ (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 94$ Hz, CO), 97.9 (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 6$ Hz, C2/3, $\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8$), 78.2 (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 12$ Hz, C1/4, $\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8$), 70.8 (s, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 25.2 (s, CH_2), $\mu_3\text{-CO}$ nicht detektiert
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{DEPT}(135^\circ)$: (CDCl_3) (rm1405)	$\delta = 97.9$ (+), 78.2 (+), 70.8 (+), 25.2 (-)
MS (FD^+):	$m/z = 763.3$ (100%)
C,H-Analyse:	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Rh}_4\text{O}_6$ Ber.: C 31.44, H 2.11 Gef.: C 31.81, H 2.59

CV (thf / $[\text{t}^+\text{Bu}_4\text{N}]\text{PF}_6$ bei $v = 200$ mv/s): $E = -1.18$ V (irreversibel)

Ergebnis:

$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) setzt sich mit Cyclohexadien in siedendem Toluol in hohen Ausbeuten zu $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (**42**) um.

Versuch 13: Darstellung von $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CoCp}]$ (**43**)
(R127)

Ansatz: 1.05 g (1.3 mmol) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**)
350 mg (1.9 mmol) $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$

Durchführung:

Eine Mischung von **38** und $[\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ wird in 250 ml Toluol 5 h auf 40°C erhitzt. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und der so erhaltene Feststoff wird auf Aluminiumoxid (5% H_2O) säulenchromatographisch (4.5 x 20 cm) gereinigt. Mit Toluol läßt sich eine dunkelbraune Fraktion eluieren. Nach Abziehen des

Lösungsmittels erhält man $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CoCp}]$ (**43**) als schwarzen Feststoff.

Ausbeute: 355 mg (30 %) $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CoCp}]$ (**43**)

Durch umkristallisieren aus Toluol fallen schwarze Kristalle an, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

IR (ν_{CO} , Toluol): 2035 (sh), 2014 (vs), 1998 (vs), 1775 (s), 1742 (s) cm^{-1}

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.58$ (s, 4H, CH-Rh, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$), 4.71 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), 4.62 (s, 5H, Cp), 4.31 (s, 4H, CH-Co, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$)
(rm196_2u)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 101.0$ (d, $^1J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 8$ Hz, CH-Rh, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$), 84.9 (s, C_5H_5), 72.7 (CH-Co, $\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8$), 70.9 (s, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$), CO nicht detektiert
(rm1962um)

MS (FD^+) $m/z = 911.6$ (100%)

Ergebnis:

Durch Reaktion mit dem Jonas-Reagenz wird $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**38**) in $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{CoCp}]$ (**43**) überführt.

5.2.3. Reaktionen von Heterometall-Carbonylclustern mit Cobalt und Rhodium als Metallen

Versuch 14: Darstellung von $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**50**) (R213)

Ansatz: 760 mg (1.23 mmol) $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$ (**47**)
0.6 ml (5.2 mmol) Cyclooctatetraen (cot)

Durchführung:

47 wird mit überschüssigem cot in 200 ml n-Hexan solange bei 57°C gerührt, bis die IR-Banden des Eduktes nicht mehr detektierbar sind (40 h). Man lässt die

Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, sammelt den schwarzen Niederschlag auf einer D4-Fritte und wäscht mehrmals mit n-Pentan. Der Niederschlag ist größtenteils in CH_2Cl_2 löslich. Diese Lösung wird eingeeengt und bei 8°C kristallisiert. **50** läßt sich als analysenreiner schwarzer Feststoff isolieren. Aus den NMR-spektroskopischen Daten geht hervor, daß sich ein Isomerengemisch aus μ_3 -(Rh:Rh:Rh)- C_8H_8 (**50a**) und μ_3 -(Co:Rh:Rh)- C_8H_8 (**50b**) im Verhältnis 1 : 1 (^1H -NMR) gebildet hat. Versuche die beiden Isomere säulenchromatographisch (Zersetzung) oder durch fraktionierte Kristallisation (CH_2Cl_2 , 8°C , keine Trennwirkung) zu trennen mißlingen.

Ausbeute: 675 mg (90 %) [$\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)$] (**50**) (IR-rein)

IR (ν_{CO} , CH_2Cl_2): 2067 (s), 2022 (vs), 1764 (s, br) cm^{-1}

(diss213.3)

^1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 4.81$ (s, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$) (**50a**)

(rm217u) $\delta = 4.62$ (s, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$) (**50b**)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 71.6$ ($\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$) (**50a** oder **50b**),

(rm217u) $\delta = 71.2$ ($\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$) (**50a** oder **50b**), CO nicht detektiert

MS (FD^+) $m/z = 607.8$ (100%)

Ergebnis:

[$\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$] (**47**) setzt sich mit cot in n-Hexan bei 57°C in hoher Ausbeute zu [$\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)$] (**50**) um. **50** liegt als Isomerengemisch aus **50a** und **50b** vor. Die beiden Isomeren lassen sich nicht voneinander trennen.

Versuch 15: Darstellung von [$\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}$] (**51**) (R218)

Ansatz: 620 mg (1.00 mmol) [$\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}$] (**47**)

600 mg (2.42 mmol) $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**)

Durchführung:

47 wird mit überschüssigem **31** in 250 ml n-Pentan solange unter Rückfluß erhitzt, bis die IR-Banden des Eduktes nicht mehr detektierbar sind (20 h). Man läßt die

Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt des Lösungsmittel im Hochvakuum. Der verbleibende schwarze Rückstand wird auf Aluminiumoxid (5 % H₂O) säulenchromatographisch (4 x 10 cm) gereinigt. Mit Toluol wird eine rotbraune Bande eluiert, bei der es sich um [Co₃Rh(CO)₆(μ₃-C₈H₈){η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**51**) handelt. Nach abziehen des Lösungsmittels erhält man **51** als schwarzen polykristallinen Feststoff.

Ausbeute: 915 mg (97 %) [Co₃Rh(CO)₆{μ₃-C₈H₆(SiMe₃)₂}{η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**51**)

Aus den NMR-spektroskopischen Daten geht hervor, daß sich in **51** ausschließlich das Rhodiumatom in apicaler Position befindet.

IR (ν_{CO}, Toluol): 2065 (s), 2022 (vs), 1777 (s, br) cm⁻¹

(Co₃RhSi₄.0)

¹H-NMR(CD₂Cl₂): δ = 6.18 (m, 2H, H₂/5, η⁴-Ring), 5.31 (m, 2H, H₇/8, η⁴-Ring), (rm218) 4.94 (m, 2H, H₃/4, η⁴-Ring), 4.20 (s, 4H, H₅-8, μ₃-Ring), 4.16 (s, 2H, H₂/3, μ₃-Ring), 0.21 (s, 18H), 0.10 (s, 18H, SiMe₃)

¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂): δ = 254.0 (d, ¹J(¹⁰³Rh, ¹³C) = 20 Hz, μ₃-CO), 197.1 (CO), (rm218) 151.6 (s, C-SiMe₃, η⁴-Ring), 144.1 (s, C₂/5, η⁴-Ring), 102.1 (d, ¹J(¹⁰³Rh, ¹³C) = 8 Hz, C₃/4, η⁴-Ring), 97.1 (d, ¹J(¹⁰³Rh, ¹³C) = 9 Hz, C₇/8, η⁴-Ring), 76.1 (CH, μ₃-Ring), 75.9 (C-SiMe₃, μ₃-Ring), 75.7 (CH, μ₃-Ring), 72.3 (CH, μ₃-Ring), -1.1 (SiMe₃), -1.2 (SiMe₃)

MS (FD⁺) m/z = 944.1 (100%)

CV (thf / [ⁿBu₄N]PF₆ bei v = 10 V/s): E_{1/2} = -1.02 V; E_{1/2} = -1.20 V (beide reversibel)

Ergebnis:

[Co₃Rh(CO)₁₂] (**47**) setzt sich mit C₈H₆(SiMe₃)₂ (**31**) schon in siedendem n-Pentan nahezu quantitativ zu [Co₃Rh(CO)₆{μ₃-C₈H₆(SiMe₃)₂}{η⁴-C₈H₆(SiMe₃)₂}] (**51**) um.

Versuch 16: Umsetzung von $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**) mit Cyclooctatetraen (R200)

Ansatz: 540 mg (0.8 mmol) $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**)
0.5 ml (4.3 mmol) Cyclooctatetraen (cot)

Durchführung:

$[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**) wird zusammen mit überschüssigem Cyclooctatetraen in 50 ml n-Hexan 8h bei 55°C gerührt. Man läßt die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abkühlen, sammelt den schwarzbraunen Niederschlag auf einer D4-Fritte und wäscht mehrmals mit n-Pentan. Durch Extrahierung mit CH_2Cl_2 (rotbraune Lösung) gelingt die Abtrennung von unlöslichen Zerfallsprodukten. Aus dem Massenspektrum geht hervor, daß neben $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**52**) auch $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**53**) entstanden ist. Das Produktverhältnis von **52** : **53**, das sich aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmen läßt, beträgt etwa 5 : 7. Versuche die Produkte durch fraktionierte Kristallisation (CH_2Cl_2 , 8°C, keine Trennwirkung) oder säulenchromatographisch (Zersetzung) zu trennen mißlingen.

Ausbeute: 200 mg $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**52**) und $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**53**)

Durch Umkristallisation aus CH_2Cl_2 erhält man schwarze Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristallstruktur belegt, daß ausschließlich ein Cobaltatom die apicale Position einnimmt.

IR (ν_{CO} , CH_2Cl_2): 2070 (s), 2025 (s), 1780 (m, br) cm^{-1}
(diss200.4)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 4.78$ (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$) (**52**), 4.70 (s, 8H, $\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$) (**53**)
(rm200_2u)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 71.2 ($\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$) (**52**), 70.3 ($\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8$) (**53**), CO nicht detektiert
(rm200_2u)

MS (FD⁺) m/z = 651.5 (**52**) (25%)
695.4 (**53**) (100%)

Ergebnis:

Unter den gewählten Bedingungen setzt sich $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**) mit cot zu $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**52**) und $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$ (**53**) um. Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß sich jeweils ein Cobaltatom in apicaler Position befindet.

Versuch 17: Umsetzung von $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**) mit $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) (R205)

Ansatz: 300 mg (0.5 mmol) $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**)
300 mg (1.2 mmol) $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**)

Durchführung:

$[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$ (**46**) wird mit überschüssigem $\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$ (**31**) in 50 ml n-Hexan solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Eduktbanden im IR-Spektrum nicht mehr detektierbar sind (6h). Das Lösungsmittel wird abgezogen und der erhaltene dunkelrote Feststoff wird auf Aluminiumoxid (5 % H_2O) säulenchromatographisch (4 x 5 cm) gereinigt. Der gesamte aufgetragene Feststoff läßt sich als eine rotbraune Bande mit Hexan eluieren. Aus dem Massenspektrum geht hervor, daß es sich um ein Produktgemisch der Clusterkomplexe $[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**51**), $[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**54**), $[\text{CoRh}_3(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**55**) und $[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**40**) handelt. Versuche, die einzelnen Verbindungen säulenchromatographisch (Aluminiumoxid (5 % H_2O), 4 x 30 cm) oder durch fraktionierte Kristallisation (Pentan, 8°C) voneinander zu isolieren mißlingen.

Ausbeute: 400 mg **40**, **51**, **54** und **55**

IR (ν_{CO} , CH_2Cl_2): 2067 (s), 2024 (vs), 1782 (s, br) cm^{-1}

(diss202.2)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 6.14\text{-}6.08$ (sh, 2H, H2/5, η^4 -Ring), $5.28\text{-}5.325$ (sh, 2H, H7/8, η^4 -Ring), $5.10\text{-}5.00$ (sh, 2H, H3/4, η^4 -Ring), $4.89\text{-}4.10$ (sh, 6H, H2/3 und H5-8, μ_3 -Ring), 0.14 (s, 18H, SiMe_3), 0.13 (s, 18H, SiMe_3), 0.11 (s, 18H, SiMe_3), 0.10 (s, 18H, SiMe_3), 0.05 (s, 18H, SiMe_3), 0.04 (s, 18H, SiMe_3), 0.03 (s, 18H,

	SiMe ₃), 0.02 (s, 18H, SiMe ₃),
¹³ C{ ¹ H}-NMR (CDCl ₃): (rm205_2)	δ = 151.9 (C-SiMe ₃ , η ⁴ -Ring), 151.8 (C-SiMe ₃ , η ⁴ -Ring), 144.5 (C2/5, η ⁴ -Ring), 144.2 (C2/5, η ⁴ -Ring), 102.8 (C3/4, η ⁴ -Ring), 100.1 (d, ¹ J(¹⁰³ Rh, ¹³ C) = 8 Hz, C3/4 oder C7/8, η ⁴ - Ring), 98.9 (d, ¹ J(¹⁰³ Rh, ¹³ C) = 8 Hz, C3/4 oder C7/8, η ⁴ - Ring), 97.1 (d, ¹ J(¹⁰³ Rh, ¹³ C) = 9 Hz, C3/4, η ⁴ -Ring), 95.3 - 94.7 (sh, C7/8, η ⁴ -Ring), 84.9 (C-SiMe ₃ , μ ₃ -Ring), 83.8 (C- SiMe ₃ , μ ₃ -Ring), 81.0 (C-SiMe ₃ , μ ₃ -Ring), 76.2 (CH, μ ₃ - Ring), 76.0 (CH, μ ₃ -Ring), 75.9 (CH, μ ₃ -Ring), 74.3 (CH, μ ₃ - Ring), 73.0 (CH, μ ₃ -Ring), 72.9 (CH, μ ₃ -Ring), 72.3 (CH, μ ₃ - Ring), -0.1 (SiMe ₃), -0.3 (SiMe ₃), -0.5 (SiMe ₃), -0.7 (SiMe ₃), -0.8 (SiMe ₃)
MS (FD ⁺)	m/z = 943.8 (100%), [Co ₃ Rh(CO) ₆ (C ₈ H ₆ {SiMe ₃ } ₂) ₂] (51) m/z = 988.7 (49%), [Co ₂ Rh ₂ (CO) ₆ (C ₈ H ₆ {SiMe ₃ } ₂) ₂] (54) m/z = 1031.6 (56%), [CoRh ₃ (CO) ₆ (C ₈ H ₆ {SiMe ₃ } ₂) ₂] (55) m/z = 1076.0 (18%), [Rh ₄ (CO) ₆ (C ₈ H ₆ {SiMe ₃ } ₂) ₂] (40)

Ergebnis:

Bei der Umsetzung von [Co₂Rh₂(CO)₁₂] (**46**) mit C₈H₆(SiMe₃)₂ (**31**) bilden sich die vierkernigen Clusterkomplexe [Co_{4-n}Rh_n(CO)₆(C₈H₆{SiMe₃}₂)₂] (n = 1 – 4). **40**, **51**, **54** und **55** lassen sich nicht säulenchromatographisch voneinander trennen.

6. Verwendete Abkürzungen

br	breit
^t Bu	tert-Butyl
¹³ C{ ¹ H}-NMR	¹³ C-NMR, ¹ H-breitbandenkoppelt
chd	Cyclohexadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
cot	Cyclooctatetraen
CV	Cyclovoltammogramm
DEPT	Distortionsless Enhancement by Polarisation Transfer
DPPM	Bis(diphenylphosphino)methan
Et	Ethyl
FD	Feld-Desorption
h	Stunde
IR	Infrarot (s = strong; m = medium w = weak; sh = shoulder)
L	Ligand
M	Metall
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	Kernresonanz (s = Singulett; d = Dublett; t = Triplett; m = Multiplett) sh = Signalhaufen)
Ph	Phenyl
TBA	Tetrabutylammonium
thf	Tetrahydrofuran
tripod	1,1,1-Tris(diphenylphosphino)methan [HC(PPh ₂) ₃]
VE	Valenzelektronen
v(CO)	CO-Streckschwingung

7. Kristallstrukturdaten

Verbindung	[Co ₄ (CO) ₅ (μ ₃ -C ₈ H ₈)(η ⁵ -C ₅ Me ₅ H)] (29b)	[Co(η ⁴ -C ₈ H ₈)(η ⁵ -C ₅ H ₅)] (30a)
Identification code	rued9	RUED11
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ Co ₄ O ₅	C ₁₃ H ₁₃ Co
Formula weight	616.14	228.16
Temperature	203(2) K	203(2) K
Wavelength	0.71070 Å	0.71070 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P 2(1)/c	P 2(1)/c
Unit cell dimensions	a = 15.364(16) Å α = 90° b = 9.326(7) Å β = 111.36(7)° c = 16.756(17) Å γ = 90°	a = 12.302(8) Å α = 90° b = 7.461(4) Å β = 101.70(5)° c = 11.203(8) Å γ = 90°
Volume	2236(4) Å ³	1006.9(11) Å ³
Z	2	4
Density (calculated)	1.830 Mg/m ³	1.505 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.949 mm ⁻¹	1.656 mm ⁻¹
F(000)	1240	472
Crystal size	0.15 x 0.10 x 0.06 mm ³	0.3 x 0.3 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	2.48 to 24.00°	1.69 to 28.04°
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 19	0 ≤ h ≤ 16, -9 ≤ k ≤ 0, - 14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	3528	2423
Independent reflections	3493 [R(int) = 0.6752]	2423 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta =	24.00°, 99.3 %	28.04°, 99.0 %
Absorption correction	None	Empirical
Max. and min. transmission		0.997 and 0.863
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3493 / 0 / 272	2423 / 0 / 180
Goodness-of-fit on F ²	1.003	1.024
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.0897	R1 = 0.0402, wR2 = 0.0949
R indices (all data)	R1 = 0.1694, wR2 = 0.1111	R1 = 0.0664, wR2 = 0.1042
Extinction coefficient		0.0139(14)
Largest diff. peak and hole	0.530 and -0.649 e. Å ⁻³	0.701 and -0.557 e. Å ⁻³

Verbindung	[NiCo ₂ (CO) ₆ {μ ₃ -C ₈ H ₆ (SiMe ₃) ₂ }] (33)	[Rh ₄ (CO) ₈ (μ ₃ -C ₈ H ₈)] (37)
Identification code	rued21	rued17
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₄ Co ₂ NiO ₆ Si ₂	C ₁₆ H ₈ O ₈ Rh ₄
Formula weight	593.14	739.86
Temperature	173(2) K	203(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2(1)/n	P 2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 14.9542(3) Å α = 90° b = 8.9889(2) Å β = 97.2560(10)° c = 18.2789(4) Å γ = 90°	a = 22.209(11) Å α = 90° b = 13.520(7) Å β = 102.79(4)° c = 25.495(13) Å γ = 90°
Volume	2437.41(9) Å ³	7465(7) Å ³
Z	4	16
Density (calculated)	1.616 Mg/m ³	2.633 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.240 mm ⁻¹	3.517 mm ⁻¹
F(000)	1208	5568
Crystal size	0.14 x 0.12 x 0.10 mm ³	0.82 x 0.45 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	1.66 to 28.32°	1.64 to 25.00°
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, 0 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 24	-26 ≤ h ≤ 25, 0 ≤ k ≤ 16, 0 ≤ l ≤ 30
Reflections collected	33003	13126
Independent reflections	6013 [R(int) = 0.052]	13126 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta =	28.32°, 99.2 %	25.00°, 99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	Numerical
Max. and min. transmission	0.928 and 0.710	0.582 and 0.181
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6013 / 0 / 376	13126 / 0 / 1134
Goodness-of-fit on F ²	0.943	1.091
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0616	R1 = 0.0324, wR2 = 0.0785
R indices (all data)	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0654	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0831
Largest diff. peak and hole	0.476 and -0.368 e.Å ⁻³	0.665 and -1.256 e.Å ⁻³

Verbindung	[Rh ₄ (CO) ₆ (μ ₃ -C ₈ H ₈) (η ⁴ -C ₈ H ₈)] (38)	[Rh ₄ (CO) ₆ {μ ₃ -C ₈ H ₆ (SiMe ₃) ₂ } {η ⁴ -C ₈ H ₆ (SiMe ₃) ₂ }] (40)
Identification code	rued12a	rued27
Empirical formula	C ₂₂ H ₁₆ O ₆ Rh ₄	C ₃₄ H ₄₈ O ₆ Rh ₄ Si ₄
Formula weight	787.99	1076.72
Temperature	203(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71070 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 8.889(4) Å α = 81.04(3)° b = 9.195(5) Å β = 78.70(3)° c = 13.700(7) Å γ = 74.22(3)°	a = 12.3544(2) Å α = 90° b = 16.8339(3) Å β = 93.0510(10)° c = 20.2878(3) Å γ = 90°
Volume	1050.4(9) Å ³	4213.33(12) Å ³
Z	2	4
Density (calculated)	2.491 Mg/m ³	1.697 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.126 mm ⁻¹	1.691 mm ⁻¹
F(000)	752	2144
Crystal size	0.50 x 0.15 x 0.02 mm ³	0.40 x 0.23 x 0.12 mm ³
Theta range for data collection	2.32 to 25.00°	1.57 to 28.30°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -10 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 16	-16 ≤ h ≤ 16, 0 ≤ k ≤ 22, 0 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	3689	41388
Independent reflections	3689 [R(int) = 0.0000]	10272 [R(int) = 0.04]
Completeness to theta =	25.00°, 99.9 %	28.30°, 98.0 %
Absorption correction	Psi-scan	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.000 and 0.452	0.881 and 0.658
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3689 / 0 / 353	10272 / 0 / 615
Goodness-of-fit on F ²	1.008	1.208
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0808	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0660
R indices (all data)	R1 = 0.0562, wR2 = 0.0876	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0682
Largest diff. peak and hole	0.793 and -0.698 e. Å ⁻³	0.920 and -0.491 e. Å ⁻³

Verbindung	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$ (42)	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$ (43)
Identification code	rued16	rue23
Empirical formula	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{Rh}_4$	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{CoO}_6\text{Rh}_4$
Formula weight	763.97	912.01
Temperature	203(2) K	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	P-1	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.195(10) Å $\alpha = 81.40(9)^\circ$ b = 11.249(13) Å $\beta = 85.42(9)^\circ$ c = 18.16(2) Å $\gamma = 81.04(9)^\circ$	a = 8.9796(1) Å $\alpha = 94.571(1)^\circ$ b = 9.8879(2) Å $\beta = 103.507(1)^\circ$ c = 14.5784(2) Å $\gamma = 93.622(1)^\circ$
Volume	2031(4) Å ³	1250.13(3) Å ³
Z	4	2
Density (calculated)	2.499 Mg/m ³	2.423 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.229 mm ⁻¹	3.278 mm ⁻¹
F(000)	1456	876
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.01 mm ³	0.41 x 0.26 x 0.02 mm ³
Theta range for data collection	1.85 to 23.00°	2.07 to 28.28°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 19	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	4822	17003
Independent reflections	4822 [R(int) = 0.0000]	6106 [R(int) = 0.048]
Completeness to theta =	23.00°, 85.3 %	28.28°, 98.6 %
Absorption correction	Psi-scan	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.940 and 0.550	0.928 and 0.619
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4822 / 42 / 545	6106 / 0 / 427
Goodness-of-fit on F ²	0.993	1.016
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0625, wR2 = 0.1416	R1 = 0.0295, wR2 = 0.0784
R indices (all data)	R1 = 0.1361, wR2 = 0.1628	R1 = 0.0360, wR2 = 0.0817
Largest diff. peak and hole	1.251 and -2.004 e. Å ⁻³	1.337 and -1.147 e. Å ⁻³

Verbindung	[Co _{2-n} Rh _{2+n} (CO) ₈ (μ ₃ -C ₈ H ₈)] (52) [Co _{2-n} Rh _{2+n} (CO) ₈ (μ ₃ -C ₈ H ₈)] (53)
Identification code	rued28
Empirical formula	C ₁₄ H ₈ Co ₂ O ₆ Rh ₂ bzw. C ₁₄ H ₈ CoO ₆ Rh ₃
Formula weight	651.91 bzw. 659.88
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.19950(10) Å α = 96.7040(10)° b = 9.61330(10) Å β = 90.9240(10)° c = 9.83990(10) Å γ = 95.3940(10)°
Volume	860.116(16) Å ³
Z	2
Density (calculated)	2.131 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.809 mm ⁻¹
F(000)	532
Crystal size	0.25 x 0.13 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	2.08 to 28.28°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, 0 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	11459
Independent reflections	4172 [R(int) = 0.032]
Completeness to theta = 28.28°	97.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.862 and 0.644
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4172 / 0 / 291
Goodness-of-fit on F ²	1.127
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0758
R indices (all data)	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0770
Largest diff. peak and hole	2.005 and -0.996 e.Å ⁻³

- [1] W. E. Watts in „Comprehensive Organometallic Chemistry“ (G. Wilkinson, F. G. A. Stone und E. W. Abel (Herausgeber), Pergamon Press Oxford, 1982), Vol. 8, Ch. 59, zit. Lit.
- [2] a) R. L. Burwell, J. B. Peri, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1964**, 15, 131. b) P. Chini, *Inorg. Chim. Acta. Rev.* **1968**, 2, 31. c) P. Chini *J. Organomet. Chem.* **1968**, 200, 37. d) E. L. Muetterties, *Science (Washington)* **1977**, 196, 839. e) E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 991.
- [3] G. A. Somorjai, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1499.
- [4] eine neuere Bewertung gibt A. M. Bradshaw in: The Synergy between Dynamics and Reactivity at Clusters and Surfaces; L. J. Farrugia (ed.) Nato ASI Series C: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 465, Kluwer, Dordrecht 1995, S. 1ff.
- [5] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage 1982.
- [6] H. Vahrenkamp, *Chem. uns. Zeit* **1974**, 8, 112.
- [7] a) E. O. Fischer, O. S. Mills, E. F. Paulus, H. Wawersik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 643. b) O. S. Mills, E. F. Paulus, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 587.
- [8] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *Chem. Commun.*, **1985**, 1682.
- [9] S. Gebert, Diplomarbeit, Universität Heidelberg **1994**.
- [10] H. Wadepohl, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 253. und dort zitierte Literatur
- [11] D. Braga, P. J. Dyson, F. Grepioni, B. F. G. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1585. und dort zitierte Literatur
- [12] H. Wadepohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Angew. Chemie* **1987**, 99, 1294.
- [13] a) H. Wadepohl, K. Büchner, H. Pritzkow, *Organometallics* **1989**, 8, 2745. b) H. Wadepohl, T. Borchert, K. Büchner, M. Herrmann, F. - J. Paffen, H. Pritzkow, *Organometallics* **1995**, 14, 3817.
- [14] H. Wadepohl, A. Metz in „Metal Clusters in Chemistry“ (P. Braunstein, L. A. Oro und P. R. Raithby (Herausgeber), Wiley-VCH, 1999), Vol. 1, Ch. 1.15.
- [15] J. Müller, P. Escarpa-Gaede, A. Guo, K. Qiao, *Angew. Chemie* **1992**, 104, 253.
- [16] A. Metz, Dissertation, Universität Heidelberg **2000**.

- [17] T. A. Cresswell, J. A. K. Howard, F. G. Kennedy, S. A. R. Knox, H. Wadepohl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 2220.
- [18] H. Wadepohl, S. Gebert, H. Pritzkow, D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 279.
- [19] S. Gebert, Dissertation, Universität Heidelberg **1997**.
- [20] H. Wadepohl, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 551.
- [21] J. L. Davidson, M. Green, F. G. A. Stone, A. J. Welch, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 506.
- [22] a) M. D. Brice, R. J. Dellaca, B. R. Penfold, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 72. b) R. J. Dellaca, B. R. Penfold, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1855.
- [23] H. Wadepohl, S. Gebert, R. Merkel, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **1999**, 389-390.
- [24] M. I. Bruce, P. A. Humphrey, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *526*, 85-97.
- [25] S. Martinengo, P. Chini, V. G. Albano, F. Cariati, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 379-394.
- [26] Ch. Elchenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher, 3. Auflage **1993**, 458.
- [27] a) M. A. Cohen, D. R. Kidd, T. L. J. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4408. b) J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1245. c) J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, J. R. Norton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 626. d) S. Aime, L. Milone, *Progr. NMR Spectrosc.* **1977**, *11*, 183. e) S. Aime, L. Milone, D. Osella, A. Poli, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *30*, 45.
- [28] H. Haas, R. K. Sheline, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, *29*, 693.
- [29] S. Aime, D. Osella, L. Milone, G.E. Hawkes, E. W. Randall, *J. Magn. Reson.* **1985**, *65*, 308.
- [30] a) C. H. Wei, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 2384; b) P. Chini, V. Albano, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *16*, 471.
- [31] F. H. Carré, F. A. Cotton, B. A. Frenz, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 380.
- [32] L. J. Farrugia, D. Braga, F. Grepioni, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *573*, 60-66.
- [33] S. Aime, R. Gobetto, D. Osella, L. Milone, G. E. Hawkes, E. W. Randall, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5920.

- [34] a) I. U. Kand, G. R. Knox, P. L. Pauson, W. E. Watts, *J. Chem. Soc., Perkin I* **1973**, 975. b) P. H. Bird, A. R. Fraser, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 103.
- [35] A. Sidak, C. Sisak, F. Ungváry, G. Pályi, L. Markó, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 77.
- [36] A. A. Bahsoun, J. A. Osborn, C. Voelker, J. J. Bonnet, G. Lavigne, *Organometallics* **1982**, *1*, 1114-1120.
- [37] D. J. Darensbourg, D. J. Zalewski, T. Delord, *Organometallics* **1984**, *3*, 1210.
- [38] T. Kitamura, T. Joh, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 235.
- [39] a) S. A. Fieldhouse, B. H. Freeland, C. D. M. Mann, R. J. O'Brien, *Chem. Commun.* **1970**, 181-182. b) G. Fachinetti, *Chem. Commun.* **1979**, 396-397. c) H - N. Adams, G. Fachinetti, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 411-412.
- [40] Dr. J. H. Groß, OCl, Abteilung für Massenspektrometrie, pers. Mitteilung.
- [41] a) H. P. Fritz, H. Keller, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 158-173. b) H. P. Fritz, H. Keller, *Z. Naturforsch. B* **1961**, *16*, 348.
- [42] a) J. Moraczewski, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4779-4787. b) W. E. Geiger, T. Gennett, M. Grzeszczku, G. A. Lane, J. Moraczewski, A. Salzer, D. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7454-7461.
- [43] A. K. Smith, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1773-1777.
- [44] a) W. E. Geiger, P. H. Rieger, C. Corbato, J. Edwin, J. Fonseca, G. A. Lane, J. Mevs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2314-23223. b) W. E. Geiger, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 351-357.
- [45] J. Ondráček, V. Schehlmann, J. Maixner, B. Krachtovíl, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1990**, *55*, 2447-2452.
- [46] K. H. Claus, C. Krüger, *Acta Cryst.* **1988**, *C44*, 1632-1634.
- [47] N. C. Burton, F. G. N. Cloke, S. C. P. Joseph, H. Karamallakis, A. A. Sameh, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 39-43.
- [48] a) P. Poremba, U. Reissmann, M. Noltemeyer, H. G. Schmidt, W. Bruser, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 1. b) C. N. Burton, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, H. C. De Lemos, A. A. Sameh, *Chem. Commun.* **1989**, 19, 1462-1464.
- [49] a) P. Berno, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 3085-3091. b) F. G. N. Cloke, J. C. Green, P. B. Hitchcock, S. C. P. Joseph, P. Mountford, N. Kaltsoyannis, A. McCamley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 2867-2874.

- [50] H. Beurich, R. Blumenhofer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2409-2422.
- [51] H. - K. Klein, M. Mager, U. Flörke, H. - J. Haupt, M. Breza, R. Boca, *Organometallics* **1995**, *14*, 5367.
- [52] V. G. Albano, G. Ciani, P. Chini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 432.
- [53] W. Hieber, H. Lagally, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1943**, *251*, 96.
- [54] C. H. Wei, G. R. Wilkes, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4792.
- [55] J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1966**, *8*, 211-214.
- [56] P. E. Cattermale, A. G. Osborne, , *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 115.
- [57] W. Beck, K. Lottes, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2578.
- [58] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, J. R. Norton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 626-634.
- [59] J. Evans, B. F. G. Johnson, J. Lewis,, J. R. Norton, F. A. Cotton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 807.
- [60] a) A. A. Arduini, A. A. Bahsoun, J. A. Osborn, C. Voelker, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 1058-1059. b) A. A. Bahsoun, J. A. Osborn, *Nouv. J. Chem.* **1985**, *9*, 181-188.
- [61] G. E. Herberich, U. Englert, L. Wesemann, P. Hofmann, , *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 329-331.
- [62] T. A. Manuel, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 90.
- [63] A. Salzer, T. Egolf, L. Linowsky, W. Petter, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, 339.
- [64] J. H. Bieri, T. Egolf, W. von Philipsborn, U. Piantini, R. Prewo, U. Ruppli, A. Salzer, *Organometallics* **1986**, *5*, 2413-2425.
- [65] D. M. Haddleton, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *311*, C21-C26
- [66] C. Brown, B. T. Heaton, L. Longhetti, D. O. Smith, P. Chini, S. Martinengo, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 309.
- [67] B. T. Heaton, C. Brown, D. O. Smith, L. Strona, R. J. Goodfellow, P. Chini, S. Martinengo, P. J. Dyson, S. L. Ingham, B. F. G. Johnson, A. J. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6175.
- [68] P. J. Dyson, S. L. Ingham, B. F. G. Johnson, A. J. Blake, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 237-240.
- [69] F. H. Carré, F. A. Cotton, B. Frenz, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 380-387.
- [70] Es gibt in der Literatur keine Beispiele mit Rh-C-Abständen über 2.7 Å, die als bindend beschrieben werden.

- [71] R. Hill, B. A. Kelly, F. G. Fiona, G. Kennedy, S. A. R. Knox, P. Woodwars, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 434-436.
- [72] S. Martinengo, P. Chini, V. G. Albano, F. Cariati, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 59, 379-394.
- [73] B. F. G. Johnson, J. Lewis, T. W. Matheson, *Chem. Commun.* **1974**, 441-442.
- [74] M. Bojczuk, B. T. Heaton, S. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 473-483.
- [75] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, **1980**, Kap. 6.2, 215 ff.
- [76] H. Wadepohl, F. J. Paffen, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 579, 391-403.
- [77] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, **1980**, Kap. 12.4-12.5, 515-538.
- [78] a) E. O. Fischer, C. Palm, *Chem. Ber.* **1958**, 91, 1725. b) J. F. Tilney-Bassett, *J. Chem. Soc.* **1961**, 577.
- [79] K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1005.
- [80] a) SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467. b) SHELXL-93: G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**.

9. Formelindex

1	$[(\mu_3\text{-H})(\text{CpRh})_3(\mu_3\text{-C}_5\text{H}_5)]$
2a	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{H}]$
2b	$[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{H}]$
3a	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_6)]$
3b	$[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_6)]$
4	$[(\text{CpCo})_3(\mu_3\text{-Aren})]$
5	$[(\text{CpRh})_3(\mu_3\text{-C}_6\text{H}_6)]$
6	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)]$
7	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_4(\mu_3\text{-S})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)]$
8	$[\text{Ru}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)]$
9	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S}^t\text{Bu})\text{H}]$
10	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-S})\text{H}_2]$
11	$[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$
12	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_7\text{H}_7)(\eta^5\text{-C}_7\text{H}_9)]$
13	$[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$
14	$[\text{Ni}_3(\text{CO})_3(\mu_3\text{-F}_3\text{CC}_2\text{CF}_3)(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$
15	$[\text{PhCCO}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-}\eta^6\text{-C}_8\text{H}_8)]$
16	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
17	$[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$
18	$[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-PPhCH}_2\text{PPh}_2)(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\text{Ph})(\text{CO})_5]$
19	$[\text{Co}_4(\text{CO})_9(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{R})]$ (19a R = H)
20	$[\text{Co}_4(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-}(\text{PPh}_2)_3\text{CH}\}]$
21	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\eta^6\text{-C}_7\text{H}_8)\{\mu_3\text{-}(\text{PPh}_2)_3\text{CH}\}]$
22	$[\text{Co}_4(\text{CO})_9(\text{C}_7\text{H}_8)]$
23	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\text{C}_7\text{H}_8)_2]$
24	$[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\text{C}_8\text{H}_8)]$
25	$[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$
26	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_5\text{H}_4\text{CPh}_2)]$
27	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$
28	$[\text{Co}_3(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]^-$

29a	$[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{H}]$
29b	$[\text{Co}_4(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{H}]$
30a	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_8\text{H}_8)]$
30b	$[\text{Co}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{C}_8\text{H}_8)]$
31	$\text{C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2$
32	$[\text{Co}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$
33	$[\text{NiCo}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$
34	$[\text{CpNiCo}_3(\text{CO})_9]$
35	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$
36	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-(PPh}_2)_3\text{CH}\}]$
37	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$
38	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)]$
39	$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\mu_2\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)]$
40	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$
41	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$
42	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$
43	$[\text{Rh}_4(\text{CO})_6(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$
44	$[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Rh}(\mu_2\text{-C}_8\text{H}_8)\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)]$
45	$[\text{Rh}_6(\text{CO})_{10}(\eta^4\text{-C}_6\text{H}_8)]$
46	$[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{12}]$
47	$[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_{12}]$
48	$[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_9\{\mu_3\text{-(PPh}_2)_3\text{CH}\}]$
49	$[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_{11}(\text{PPh}_3)]$
50	$[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$
51	$[\text{Co}_3\text{Rh}(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$
52	$[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$
53	$[\text{CoRh}_3(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}_8\text{H}_8)]$
54	$[\text{Co}_2\text{Rh}_2(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$
55	$[\text{CoRh}_3(\text{CO})_6\{\mu_3\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}\{\eta^4\text{-C}_8\text{H}_6(\text{SiMe}_3)_2\}]$

Dank

Großer Dank gilt den ehemaligen und gegenwärtigen Kollegen des Arbeitskreises, Frau Ute Kohl, den Herren Dr. U. Arnold, Dr. T. Borchert, Dr. S. Gebert, Dr. A. Metz, S. Rihm und C. Siegler für die außerordentlich gute Zusammenarbeit und vieles mehr.

Herrn Dr. H. Pritzkow danke ich herzlich für die Durchführung zahlreicher Röntgenstrukturanalysen.

Bei Herrn Prof. Dr. H. Wadepohl möchte ich mich für die Ermöglichung eines Forschungsaufenthaltes in Turin/Italien bedanken. Herrn Prof. Dr. D. Osella, Dr. C. Nervi und insbesondere Dr. F. Galeotti danke ich für die freundliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis.

Dank schulde ich Herrn Prof. Dr. W. Siebert und allen seinen Mitarbeiter/innen sowie Herrn Dr. M. Enders und seinem Arbeitskreis für die sehr gute Zusammenarbeit und die angenehme Atmosphäre.

Persönlicher Dank gilt den Damen B. Bach, A. Bethäuser, A. Eckert, D. Görz, U. Kohl sowie den Herren Dr. U. Arnold, M. Bayer, Dr. V. Beez, P. Fernandez, Dr. S. Gebert, T. Köhler, G. Kohl, Dr. C. Maier, Dr. A. Metz, S. Rihm, C. Siegler, Dr. A. Wacker und A. Weiß.

Zu Dank bin ich auch meinen Forschungspraktikanten verpflichtet, die an den Forschungsergebnissen tatkräftig beteiligt waren.

Ich danke auch allen Angestellten und Handwerkern der chemischen Institute der Universität Heidelberg, die diese Arbeit unterstützt haben.

Der größte Dank gilt meinen Eltern und meinem Bruder, die mich durch das ganze Studium begleitet und unterstützt haben. An dieser Stelle möchte ich mich auch herzlich bei Bettina Bach und Dr. Ines Götz bedanken.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt,
daß ich die vorliegende Arbeit
selbständig und ohne unerlaubte
Hilfsmittel durchgeführt habe.

Rüdiger Merkel