

*Die eigentlichen Entdeckungsreisen bestehen
nicht im Kennenlernen neuer Landstriche,
sondern darin, etwas mit anderen Augen zu sehen.*

(Marcel Proust)

TEIL B

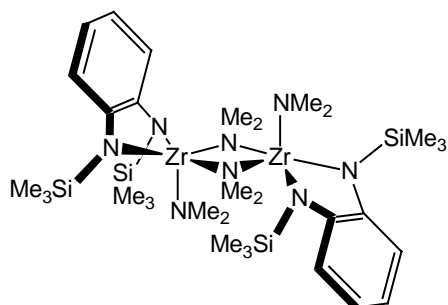
**KRISTALLSTRUKTURANALYSEN
METALLORGANISCHER UND
KOORDINATIONSCHEMISCHER
VERBINDUNGEN**

INHALTSVERZEICHNIS

Seitenzahlen in Klammern beziehen sich auf die kristallographischen Daten im Anhang.

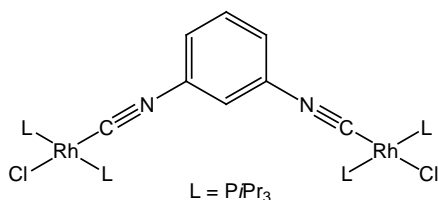
Erläuterungen zur Strukturbestimmung

CCLXXXVIII



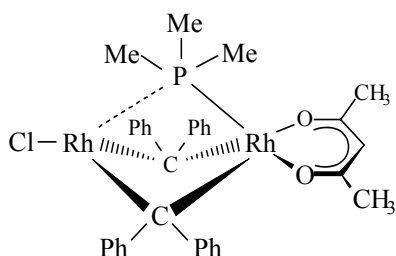
Kristallstrukturanalyse von 294 (428)

$[\text{C}_6\text{H}_4\text{-}1,2\text{-(NSiMe}_3\text{)}_2\text{Zr}(\mu\text{-NMe}_2)\text{NMe}_2]_2$ (1)



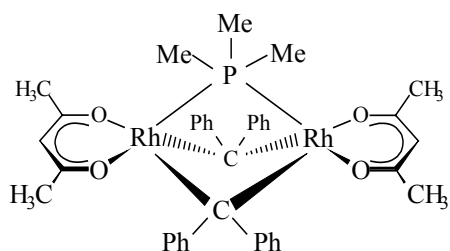
Kristallstrukturanalyse von 298 (430)

$\text{trans-}[\{\text{RhCl}(\text{PiPr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-}1,3\text{-(CN)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}]$ (2)



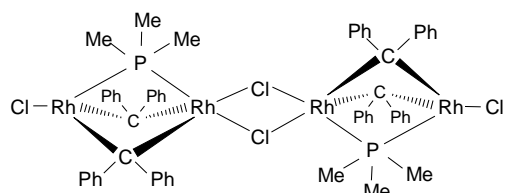
Kristallstrukturanalyse von 301 (432)

$[(\text{acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{RhCl}]$ (3)



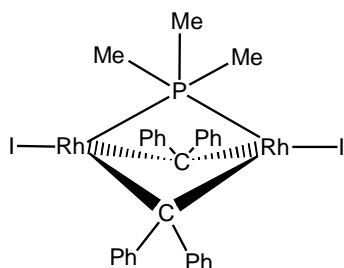
Kristallstrukturanalyse von 301 (434)

$[(\text{acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\text{acac})]$ (4)



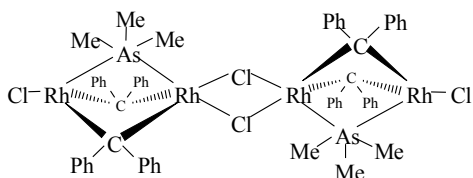
Kristallstrukturanalyse von

307 (437)

 $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**5**)

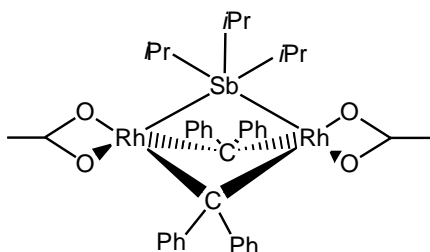
Kristallstrukturanalyse von

311 (443)

 $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**6**)

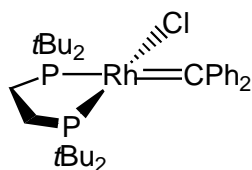
Kristallstrukturanalyse von

314 (447)

 $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**7**)

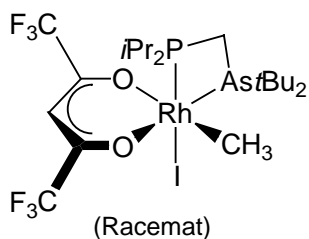
Kristallstrukturanalyse von

318 (451)

 $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**8**)

Kristallstrukturanalyse von

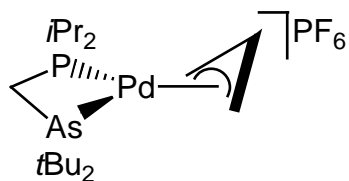
321 (453)

cis- $[\text{RhCl}(=\text{CPh}_2)(\kappa^2\text{-dtbpe})]$ (**9**)

Kristallstrukturanalyse von

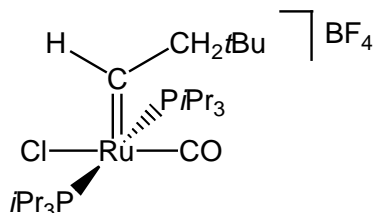
325 (456)

 $[\text{Rh}(\text{Me})\text{I}(\text{f}_6\text{-acac})(\kappa^2\text{-As,P-tBu}_2\text{AsCH}_2\text{PiPr}_2)]$ (**10**)



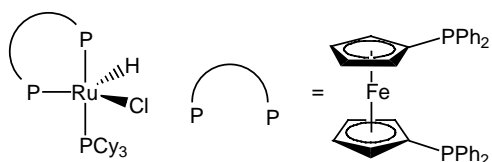
Kristallstrukturanalyse von 329 (458)

$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\kappa^2\text{-As,P-tBu}_2\text{AsCH}_2\text{PiPr}_2)]\text{PF}_6$ (**11**)



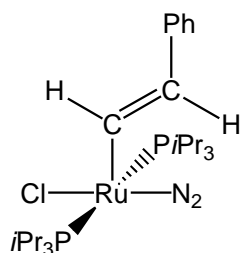
Kristallstrukturanalyse von 332 (461)

$[\text{RuCl}(=\text{CHCH}_2\text{tBu})(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**12**)



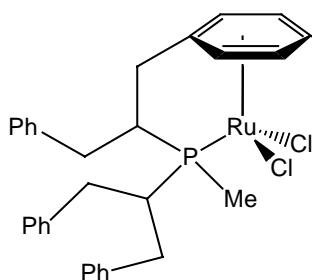
Kristallstrukturanalyse von 335 (463)

$[\text{RuHCl}(\text{dppf})(\text{PCy}_3)]$ (**13**)



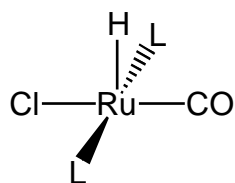
Kristallstrukturanalyse von 338 (467)

$[\text{RuCl}\{(\text{E})\text{-}(\text{CH}=\text{CHPh})\}(\text{N}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ (**14**)



Kristallstrukturanalyse von 341 (469)

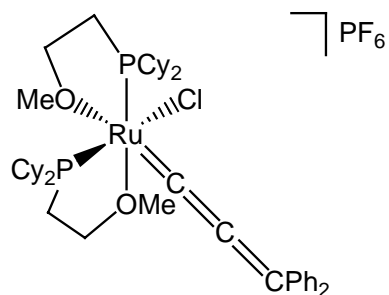
$[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2)\text{Me-}\kappa\text{-P}\}\text{RuCl}_2]$ (**15**)



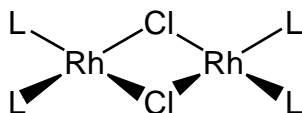
Kristallstrukturanalyse von 344 (472)

$[\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**16**)

L = $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$

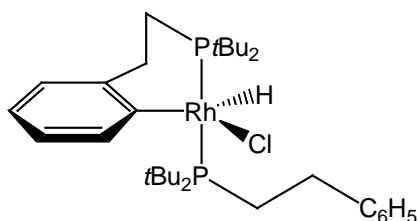


Kristallstrukturanalyse von 347 (474)
 $[\text{RuCl}(\text{C}\equiv\text{C}\equiv\text{CPh}_2)(\kappa^2\text{-O,P-MeOCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2)_2]$
(17)

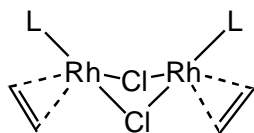


Kristallstrukturanalyse von 350 (478)
 $[\text{RhCl}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})_2]_2$ **(18)**

$\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$

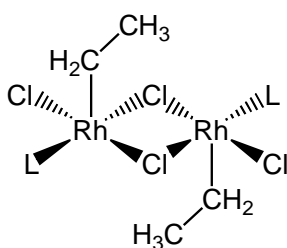


Kristallstrukturanalyse von 353 (480)
 $[\text{RhHCl}(\text{ortho-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-C,P})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ **(19)**



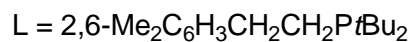
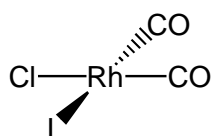
Kristallstrukturanalyse von 356 (483)
 $[\text{Rh}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})(\mu\text{-Cl})_2]$ **(20)**

$\text{L} = 2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$

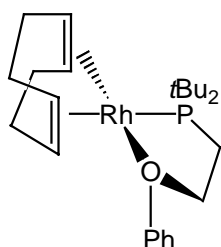


Kristallstrukturanalyse von 362 (485)
 $[\text{RhCl}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\{2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})(\mu\text{-Cl})_2]$ **(21)**

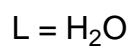
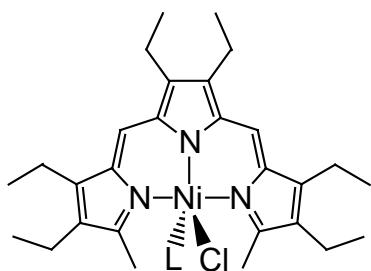
$\text{L} = 2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2$



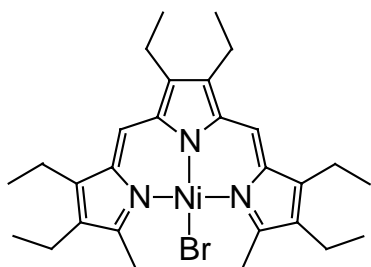
Kristallstrukturanalyse von 362 (487)
 $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**22**)



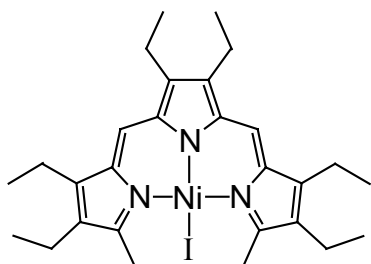
Kristallstrukturanalyse von 365 (489)
 $[\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\kappa^2\text{-O,P-PhOCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2)][\text{BF}_4]$
(23)



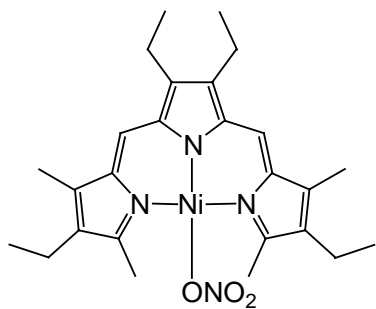
Kristallstrukturanalyse von 368 (492)
 Aqua-chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (**24**)



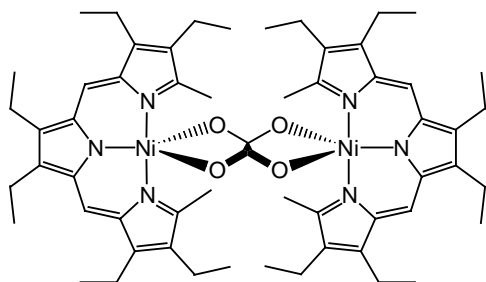
Kristallstrukturanalyse von 368 (494)
 Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (**25**)



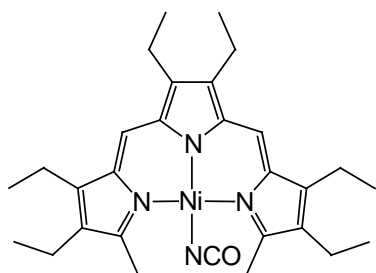
Kristallstrukturanalyse von 368 (496)
 Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (**26**)



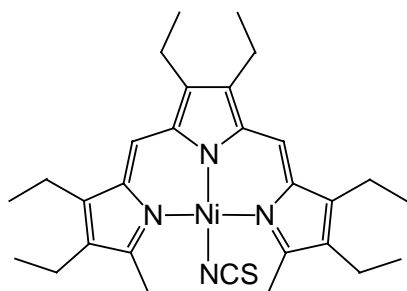
Kristallstrukturanalyse von 374 (499)
 (η^2 -Nitrate)-(3,8,9,14-tetraethyl-2,4,13,15-
 tetramethyltripyrinato)nickel(II) (**27**)



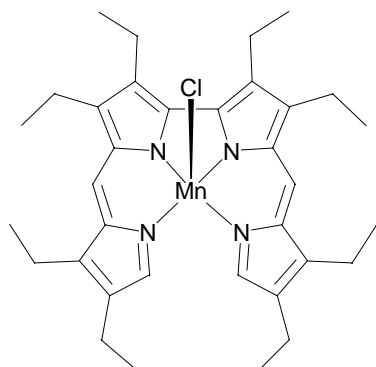
Kristallstrukturanalyse von 377 (501)
 (μ^2 -Oxalato- κ^4)-bis-[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-
 dimethyltripyrinato)nickel(II)] (**28**)



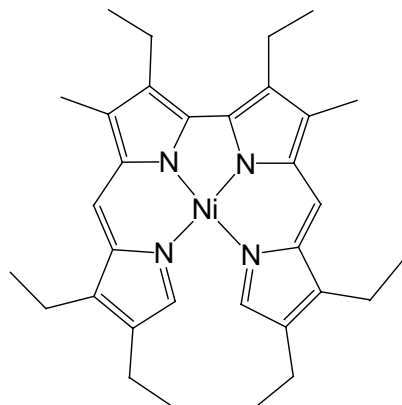
Kristallstrukturanalyse von 381 (503)
 Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-
 dimethyltripyrinato)nickel(II) (**29**)



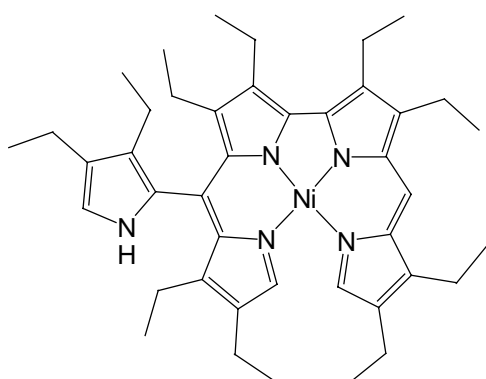
Kristallstrukturanalyse von 381 (506)
 Thiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexa-ethyl-2,15-
 dimethyltripyrinato)nickel(II) (**30**)



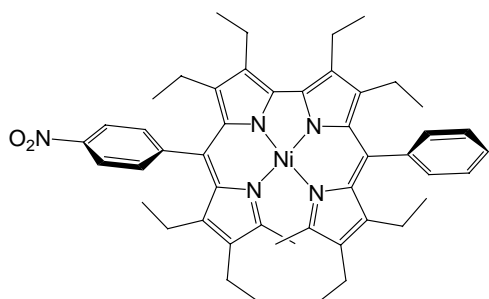
Kristallstrukturanalyse von 387 (508)
 Chloro-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-
 bidipyrinato)mangan(III) (**31**)



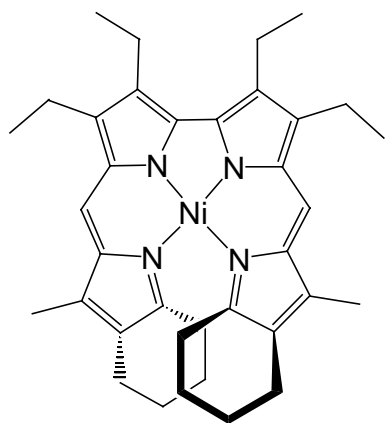
Kristallstrukturanalyse von 391 (511)
 (3,3',8,8',9,9'-Hexaethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-
 bidipyrinato)nickel(II) (**32**)



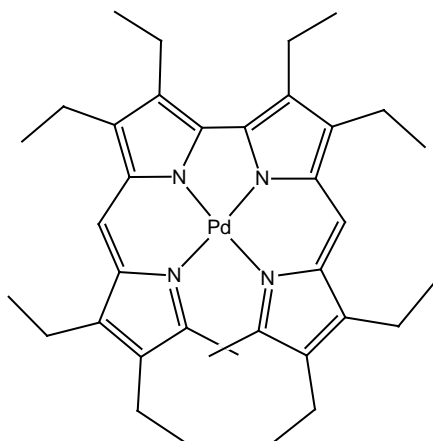
Kristallstrukturanalyse von 394 (513)
 [3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-6-(3,4-diethyl-2-pyrryl)-
 2,2'-bidipyrinato]nickel(II) (**33**)



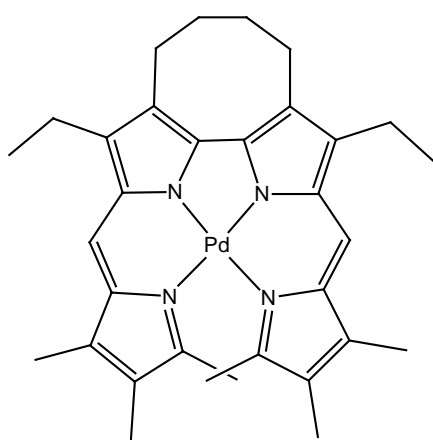
Kristallstrukturanalyse von 397 (518)
 (3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-6-
 phenyl-6'-p-nitrophenyl-2,2'-didipyrinato)nickel(II)
 (**34**)



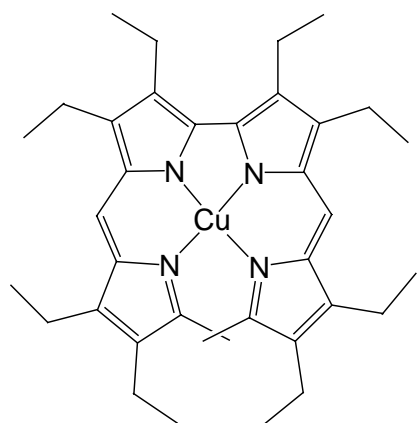
Kristallstrukturanalyse von 397 (521)
 [3,3',4,4'-Tetraethyl-8,8'-dimethyl-9,9',10,10'-
 di(1,4-butadiyl)-2,2'-bidipyrinato]nickel(II) (**35**)



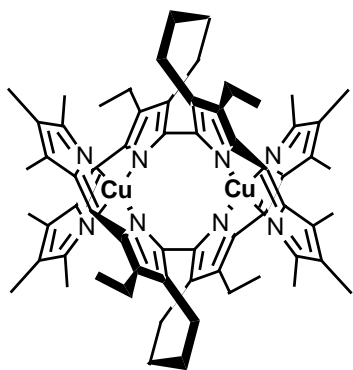
Kristallstrukturanalyse von 401 (523)
(3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-2,2'-
bidipyrinato)palladium(II) (**36**)



Kristallstrukturanalyse von 401 (526)
[3,3'-(1,4-Butadiyl)-4,4'-diethyl-8,8',9,9',10,10'-
hexamethyl-2,2'-bidipyrinato]palladium(II) (**37**)

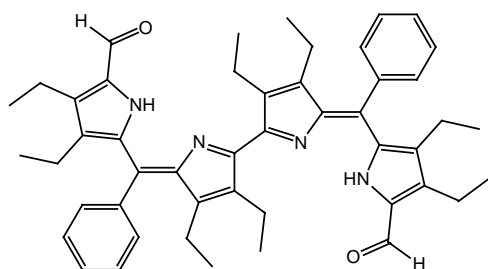


Kristallstrukturanalyse von 405 (528)
(3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-2,2'-
bidipyrinato)kupfer(II) (**38**)



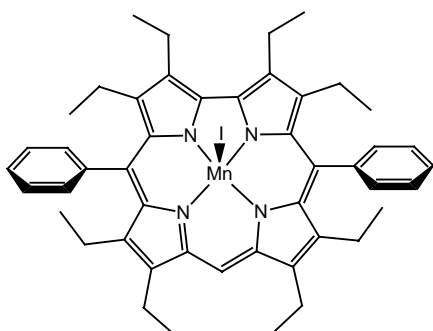
Kristallstrukturanalyse von 409 (530)

Bis[(3,3'-(1,4-butadiyl))-4,4'-diethyl-
8,8',9,9',10,10'-hexamethyl-2,2'-
bidipyrinato)kupfer(II) (**39**)



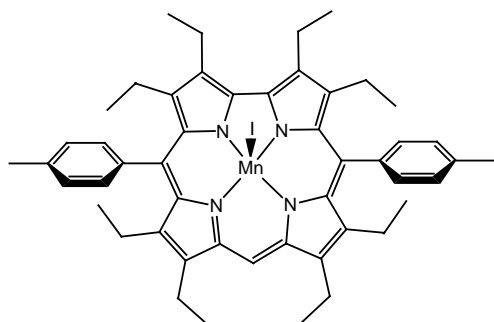
Kristallstrukturanalyse von 413 (536)

3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-diformyl-6,6'-
diphenyl-2,2'-bidipyrin (**40**)



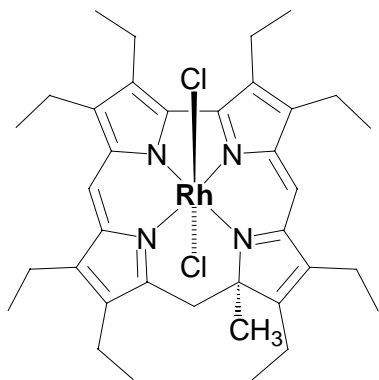
Kristallstrukturanalyse von 416 (538)

Iodo-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,15-
diphenylcorrolato)mangan(IV) (**41**)



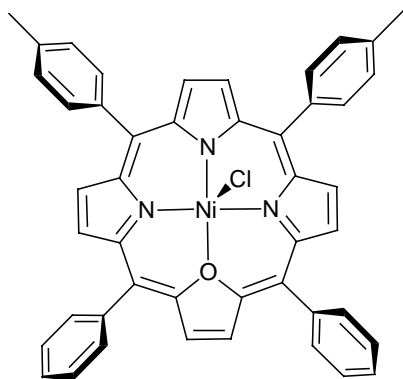
Kristallstrukturanalyse von 416 (541)

Iodo-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,15-di-(*p*-
tolyl)corrolato)mangan(IV) (**42**)



Kristallstrukturanalyse von 421 (546)

Dichloro-(9H,10H-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-9-methyl-N,N'-bisdehydrocorrolato)rhodium(III) (**43**)



Kristallstrukturanalyse von 425 (550)

[Chloro-5,20-diphenyl-10,15-di-(p-tolyl)-21-oxaporphyrinato]nickel(II) (**44**)

ERLÄUTERUNGEN ZUR STRUKTURBESTIMMUNG

VORBEMERKUNGEN

In diesem Teil der Arbeit werden die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen^[1] von metallorganischen und koordinationschemischen Verbindungen diskutiert, die in der eigenen Arbeitsgruppe dargestellt wurden.

Zu Beginn einer jeden Strukturdiskussion werden das chemische Umfeld und die Darstellung der Verbindung kurz erläutert, die dazugehörige Literatur ist jeweils direkt im Anschluß angegeben. Die vollständigen Tabellen mit den charakteristischen Daten, den Positionsparametern und den Temperaturfaktoren aller Atome befinden sich im Anhang.

Alle aufgeführten Moleküldarstellungen wurden mit dem Programm XSHELL erstellt, welches in dem Programmpaket SHELXTL-97^[2] implementiert ist.

Wird im folgenden von Ebenen gesprochen, so handelt es sich dabei um die jeweils beste Ebene, die durch die entsprechenden Atome definiert ist. Diese wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt.

Beim Vergleich gemessener Bindungslängen von C-C-, C-N- und C-O-Einfachbindungen ist keine gesonderte Literatur angegeben. Es sei hier auf die *International Tables* verwiesen.^[3]

PROBENVORBEREITUNG

Die zur Durchführung der Kristallstrukturanalysen verwendeten Einkristalle wurden für Experimente bei Raumtemperatur in Markröhrchen (Lindemann-Kapillaren) mit einem Innendurchmesser von 0.1 - 0.5 mm, soweit erforderlich unter Inertgasatmosphäre, eingeschmolzen und nach Montage auf einem Goniometerkopf manuell im Zentrum der vier Kreise eines computergesteuerten CAD4-Diffraktometers der Firma *Enraf-Nonius* (Delft, Niederlande) justiert. Bei Tieftemperaturanalysen empfindlicher Verbindungen wurden die Kristalle in einem inerten perfluorierten Öl bearbeitet und zusammen mit einem Tropfen Öl an der Spitze eines Glasfadens befestigt. Die manuelle Zentrierung und Messung erfolgte dann bei niedriger Temperatur, bei der das Öl verglast und einen Schutzfilm über den Kristall legt,^[4] an einem CAD4-Diffraktometer der Firma *Enraf-Nonius* (Delft, Niederlande), einem IPDS-Diffraktometer der Firma *Stoe* (Darmstadt) oder an einem Bruker Smart Apex CCD D8 Diffraktometer. Alle Messungen wurden mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) durchgeführt, die mit Hilfe eines Graphitkristalls monochromatisiert und bei Messung an einem CAD4-Diffraktometer im Fall extrem starker Reflexe durch einen Zirkonfilter abgeschwächt wurde.

BESTIMMUNG DER ZELLKONSTANTEN UND DES BRAVAISGITTERS

Bei Messung an einem CAD4-Diffraktometer wurden die Zellkonstanten zunächst durch Zentrierung von 25 mit einer automatischen Suchroutine lokalisierten Reflexen bestimmt. Die vom Gerät vorgeschlagene reduzierte Zelle wurde anschließend in die zugehörige konventionelle Zelle transformiert,^[5] die anhand von drei Rotationsphotos um die Kristallachsen hinsichtlich der Achsenlängen und der Lauesymmetrie überprüft wurde. Die endgültigen Zellparameter wurden mit 23 - 25 zentrierten Reflexen bei hohen 2θ -Winkeln ($2\theta > 20^\circ$) ermittelt und, im Fall der nicht-triklinen Kristallklassen mit festen 90° -Winkeln, nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Zur Überprüfung der Kristallqualität wurde von einigen dieser Reflexe mittels mehrerer ω -scans ein Reflexprofil erstellt.

Bei Messung an einem IPDS-Diffraktometer wurden die Zell- und Gitterparameter aus einigen Orientierungsbildern (5 oder 7) ermittelt und nach Abschluß der Messung mit 5000 zufällig ausgewählten Reflexen unterschiedlicher Intensität im Bereich $2^\circ < \theta < 25^\circ$ ebenfalls nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.^[6]

Bei Messung an einem Bruker Smart Apex CCD D8 Diffraktometer wurden die Zell- und Gitterparameter aus einem Single Run mit 50 Bildern ermittelt und nach Abschluß der Messung mit ausgewählten Reflexen unterschiedlicher Intensität nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert.^[6]

DATENSAMMLUNG

Bei Messung an einem CAD4-Diffraktometer wurden Intensitätsmessungen in Abhängigkeit von den Reflexprofilen im $2\omega/\theta$ -, ω/θ - oder $\omega/2\theta$ -scan-Verfahren gemessen. Der zu messende 2θ -Bereich wurde dabei so gewählt, daß ca. 100 Reflexe je Nichtwasserstoffatom gesammelt wurden.

Kristallklasse	gemessener Teil der Kugel	gemessene Indizes
triklin	1/2	+ h, \pm k, \pm l
monoklin	1/4	+ h, + k, \pm l
trigonal	1/6	- h, + k, + l
orthorhombisch	1/8	+ h, + k, + l

Die Intensität der einzelnen Reflexe wurde entweder nach dem *background-peak-background*-Verfahren (bpb) ermittelt, wobei die Untergrundintensität in einem Bereich von 25% ober- und unterhalb der berechneten ω -scan-Weite nicht einbezogen wurde, ermittelt, oder es

wurden gemäß der *profile-learn*-Methode (pl) Reflexprofile von 30 - 60 Reflexen aufgenommen und in die Intensitätsbestimmung einbezogen. Die scan-Geschwindigkeit variierte im bpb-Verfahren in Abhängigkeit des jeweiligen Reflexes von der zu messenden Intensität zwischen $0.6^\circ/\text{min}$ und $6^\circ/\text{min}$. Bei der pl-Methode wurde die scan-Geschwindigkeit konstant gehalten. Die scan-Weite in ω ($\Delta\omega$) wurde zur Korrektur der Separation des K_α -Dubletts als eine Funktion von θ gemäß $\Delta\omega = \Delta\omega_0 + 0.35 \tan\theta$ berechnet, wobei der Wert $\Delta\omega_0$ der durchschnittlichen Reflexbreite in ω entsprach. Zur Überprüfung der Stabilität des Kristalls wurden im Abstand von 60 min jeweils zwei intensive Reflexe als Kontrollreflexe gemessen. Die korrekte Orientierung des Kristalls wurde zudem ständig kontrolliert und die Orientierungsmatrix gegebenenfalls korrigiert. Nach Abschluß der Datensammlung wurde anhand von 5 - 9 Reflexen ($\chi > 80^\circ$) das Absorptionsprofil des Kristalls bestimmt. Dazu wurde jeder dieser ausgewählten Reflexe bei unterschiedlichen Ψ -Werten ($0 - 360^\circ$ in Schritten von 10°) vermessen.

Bei Messung an einem IPDS-Diffraktometer erfolgte die Datensammlung in Form von Φ -scans. Zähler-Detektor-Abstand, Drehwinkel und Belichtungszeit wurden aus den Orientierungsbildern ermittelt. Insgesamt wurden mindestens 200° des Kreises vermessen.

Bei Messung an einem Bruker Smart Apex CCD D8 Diffraktometer erfolgte die Datensammlung in Form von ω -scans. Zähler-Detektor-Abstand (meistens 6.111 cm), Drehwinkel ($0.2-0.3^\circ$) und Belichtungszeit wurden aus den Single Run ermittelt.

DATENREDUKTION

Die gemessenen Reflexintensitäten aus Datensammlungen an einem CAD4-Diffraktometer wurden nach Lorentz- und Polarisationskorrektur mit Hilfe des Programmpakets SDP^[7] der Firma *Enraf-Nonius* in Struktur Faktoren F_o umgerechnet. Die so erhaltenen Datensätze wurden, soweit erforderlich, einer linearen Zerfallskorrektur sowie einer empirischen Absorptionskorrektur durch Verwendung der in den Ψ -scans erhaltenen Werte unterworfen.

Bei Messung an einem IPDS-Diffraktometer erfolgte die Umrechnung in Struktur Faktoren F_o durch Integration der gesammelten Bilder mittels geräteeigener Software.^[6] Soweit nötig, wurde eine semiempirische Absorptionskorrektur mit allen Daten (HKL-Format mit Richtungscosini) mittels XPREP^[8] durchgeführt, wobei anschließend die korrigierten Daten (ebenfalls mit XPREP) gemittelt wurden.

Bei Messung an einem Bruker Smart Apex CCD D8 Diffraktometer wurde die Integration mit dem Programm SAINT-NT^[16] durchgeführt. Für jeden Run wurde eine Orientierungsmatrix bestimmt. Die erhaltenen Daten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur mit SADABS2.0^[17] unterworfen.

STRUKTURLÖSUNG UND -VERFEINERUNG

Die Strukturlösung erfolgte entweder nach der Patterson-Methode oder nach Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS.^[9] Nach Erhalt der Schweratompositionen wurden die Lagen der übrigen Atome durch sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen bestimmt und unter Verwendung der Atomformfaktoren für ungeladene Atome^[10] mit dem Programm SHELXL^[11] nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert [Full Matrix Least Squares^{a)}]. Dabei wurden, soweit nicht anders angegeben, anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome zugrunde gelegt. Bei der Berechnung der Strukturformfaktoren F_c wurden anomale Dispersionseffekte berücksichtigt,^[12] wobei für $\Delta f'$ (Realteil) und $\Delta f''$ (Imaginärteil) die Werte von Cromer^[13] verwendet wurden.

Die Positionen der Wasserstoffatome wurden, falls nicht anders angegeben, nach idealer Geometrie berechnet und entweder nach dem Riding-Modell oder mit festgelegten Positionsparametern in die Berechnung der F_c -Werte einbezogen. Dabei wurden die durch die HFIX-Anweisung innerhalb von SHELXL vorgegebenen Element-H-Bindungslängen verwendet (R_3CH : 0.98, R_2CH_2 : 0.97, RCH_3 : 0.96, $C_{Aromat}H$: 0.93 Å).

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration im Falle von chiralen Molekülen und entsprechender azentrischer Raumgruppe erfolgte sowohl durch Verfeinerung beider Enantiomere unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion, wobei bei einem Unterschied in den R-Werten von mehr als 0.5 % jenes mit dem niedrigeren R-Wert als das im Kristall vorliegende angesehen wurde, als auch durch Auswertung des Flack-x-Parameters.^[14]

Die Berechnungen der Standardabweichungen von Bindungslängen und -winkeln erfolgte in allen Fällen ausgehend von der Kovarianz-Matrix.

Die Güte des Strukturmodells wird mit Hilfe der gewichteten und ungewichteten R-Werte beschrieben. In SHELXL wird der gewichtete R-Wert wR_2 gegen alle gemessenen unabhängigen Reflexe gemäß folgender Definition berechnet:

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum wF_o^4}}$$

wobei:

F_o = beobachteter Strukturformfaktor, F_c = berechneter Strukturformfaktor, w = Gewichtung.

a) **Definition der zu minimalisierenden Fehlerquadratsummen:**

$$\sum_{hkl} w(\Delta_2)^2 = \sum_{hkl} w'(F_o^2 - F_c^2)^2 = Min.$$

w = Gewichtung

Um allen gemessenen Reflexen das gleiche Gewicht bei der Bestimmung der Strukturaktoren zu geben, wird in SHELXL ein Gewichtungsschema gemäß folgender Definition verfeinert:

$$w^{-1} = \sigma^2 F_o^2 + (aP)^2 + bP$$

$$\text{mit } P = \frac{(F_o^2 + 2F_c^2)}{3}.$$

Dabei werden die Parameter a und b so verfeinert, daß für den *Goodness of Fit* (GooF) für alle Θ -Bereiche ein Wert möglichst nahe bei 1 erhalten wird. Der GooF ist durch folgende Formel definiert:

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

wobei durch:

p = Zahl der verfeinerten Parameter, n = Zahl der Datenreflexe auch das Reflex/Daten-Verhältnis in diesen Gütefaktor eingeht.

Lediglich zum Vergleich mit anderen Verfeinerungsprogrammen, die gegen F_o verfeinern, wird von SHELXL zusätzlich ein konventioneller R-Wert berechnet. Dabei werden nur die Reflexe F_o in die Rechnung einbezogen, deren Intensität $I > 2\sigma(I)$ ist. Der konventionelle R-Wert ist durch folgende Formel definiert:

$$R = \frac{\sum w|F_o - F_c|}{\sum |F_o|}$$

Definition des äquivalenten Temperaturfaktors U_{eq} :^[15]

$$U_{eq} = 4/3 [a^2 \cdot U_{11} + b^2 \cdot U_{22} + c^2 \cdot U_{33} + ab \cdot \cos\gamma \cdot U_{12} + ac \cdot \cos\beta \cdot U_{13} + bc \cdot \cos\alpha \cdot U_{23}]$$

Definition des anisotropen Temperaturfaktors U :

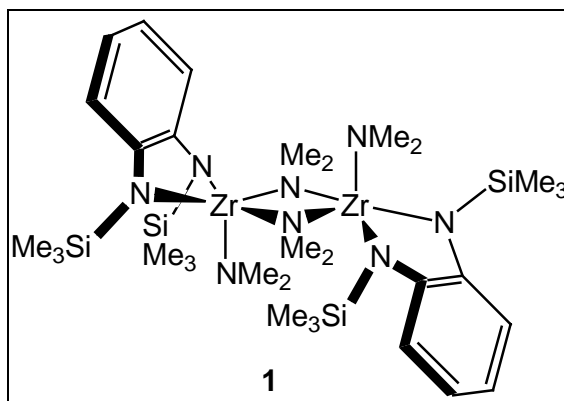
$$U = \exp[-2\pi^2 \{h^2 a^{*2} \cdot U_{11} + k^2 b^{*2} \cdot U_{22} + l^2 c^{*2} \cdot U_{33} + 2hk \cdot a^* b^* \cdot U_{12} + 2hl \cdot a^* c^* \cdot U_{13} + 2kl \cdot b^* c^* \cdot U_{23}\}]$$

(a^* , b^* und c^* sind die Zellkonstanten des reziproken Gitters)

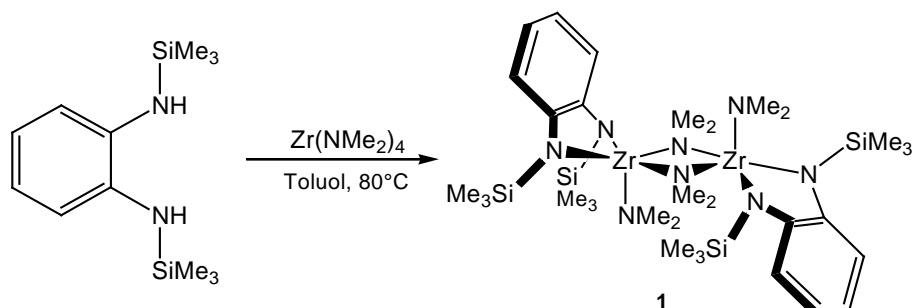
LITERATUR

- [1] Für eine ausführliche Einführung in die Kristallstrukturanalyse siehe: a) G.H. Stout, L.H. Jensen, *X-Ray Structure Determination, A Practical Guide*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1989**; b) C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti, *Fundamentals of Crystallography* (Hrsg.: C. Giacovazzo), University Press, Oxford, **1992**; c) W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner, Stuttgart, **1994**.
- [2] G. M. Sheldrick, *Program for the refinement of crystal structures*, Universität Göttingen, **2000**.
- [3] *International Tables for X-Ray Crystallography* (Hrsg.: C.H. McGillavry, G.D. Rieck, K. Lonsdale), 2. Aufl., Kynoch Press, Birmingham, **1968**, Bd. III, S. 270-276.
- [4] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615-619; b) T. Kottke, R.J. Lagow, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 465-468; c) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171-178.
- [5] *International Tables for X-Ray Crystallography* (Hrsg.: N.F.M. Henry, K. Lonsdale), 3. Aufl., Kynoch Press, Birmingham, **1969**, Bd. I, S. 530-535.
- [6] STOE & CIE GmbH, IPDS Software, Rev. 2.87, Darmstadt, **1998**.
- [7] B.A. Frenz, *The Enraf-Nonius CAD4 SDP - A Real Time System for the Concurrent X-Ray Data Collection and Structure Determination*, in *Computing Crystallography*, University Press, Delft, **1978**.
- [8] SHELXTL-Plus 5.1, Bruker axs X-Ray Systems, Karlsruhe; a) XPREP, Programm zur Bearbeitung von Beugungsdaten und Untersuchung reziproker Gitter; b) XP, Programm zur interaktiven, graphischen Darstellung von Molekülen.
- [9] a) G.M. Sheldrick, *Acta Cryst., Sect. A* **1990**, 46, 467; b) G.M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Universität Göttingen, **1997**.
- [10] *International Tables for X-Ray Crystallography* (Hrsg.: J.A. Ibers, W.C. Hamilton), Bd. 4, Kynoch Press, Birmingham, **1974**, S. 71-147.
- [11] a) G.M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the Refinement of Crystal Structures from Diffraction Data*, Universität Göttingen, **1993**; b) G.M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Programm zur Strukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.
- [12] J.A. Ibers, W.C. Hamilton, *Acta Cryst.* **1964**, 171, 781-782.
- [13] *International Tables for X-Ray Crystallography* (Hrsg.: J.A. Ibers, W.C. Hamilton), Band 4, Kynoch Press, Birmingham, **1974**, S. 148-151.
- [14] H.D. Flack, *Acta Cryst., Sect. A* **1983**, 39, 876-881.
- [15] W.C. Hamilton, *Acta Cryst.* **1959**, 12, 609-611.
- [16] Bruker AXS, *Program for data processing*, Inc. Madison WI, **2000**.
- [17] G. M. Sheldrick, *Program for empirical absorption correction*, Universität Göttingen, **2000**.

Kristallstrukturanalyse^[1] von



Amidokomplexe der elektronenarmen Übergangsmetalle haben zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in der metallvermittelten Umwandlung organischer Substrate gefunden, insbesondere als Präkatalysatoren in der Olefinpolymerisation. Das relativ zu den entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexen einfachere Design der Diamidoliganden erlaubt die Kontrolle über Desaktivierungs- und Kettenübertragungsprozesse.^[2] Dabei hat der sterische Anspruch der Chelatliganden einen hohen Einfluß auf die Stabilität der Metallkomplexe. *Ortho*-Phenylendiamidoliganden gehören zur Klasse der Liganden mit einem kleinen Koordinationswinkel, die durch die zusätzliche Koordinationsmöglichkeit des Phenylrings potentiell hemilabil sind.^[3] Diese Eigenschaft macht sie besonders in Hinblick auf katalytische Anwendungen interessant.



Der leichte Zugang der erforderlichen Liganden zur Synthese der Amidokomplexe durch Umsetzung der entsprechenden Lithiumamide mit Trialkylsilanen erlaubt dabei breite Variationmöglichkeiten in den sterischen und elektronischen Eigenschaften der

Präkatalysatoren. Die anschließende Reaktion mit $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ führt zu den entsprechenden Zirkonkomplexen. Dieser Synthesestrategie folgend wird auch $[\text{C}_6\text{H}_4\text{-1,2-(NSiMe}_3)_2\text{Zr}(\mu\text{-NMe}_2)\text{NMe}_2]_2$ (**1**) ausgehend von $\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4$ und *o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHSiMe}_3)_2$ dargestellt.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle bildeten sich beim Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von **1** in Toluol/*n*-Pentan (1:3) auf -30°C . Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15). Der Extinktionskoeffizient wurde zu 0.00025(8) verfeinert. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül.

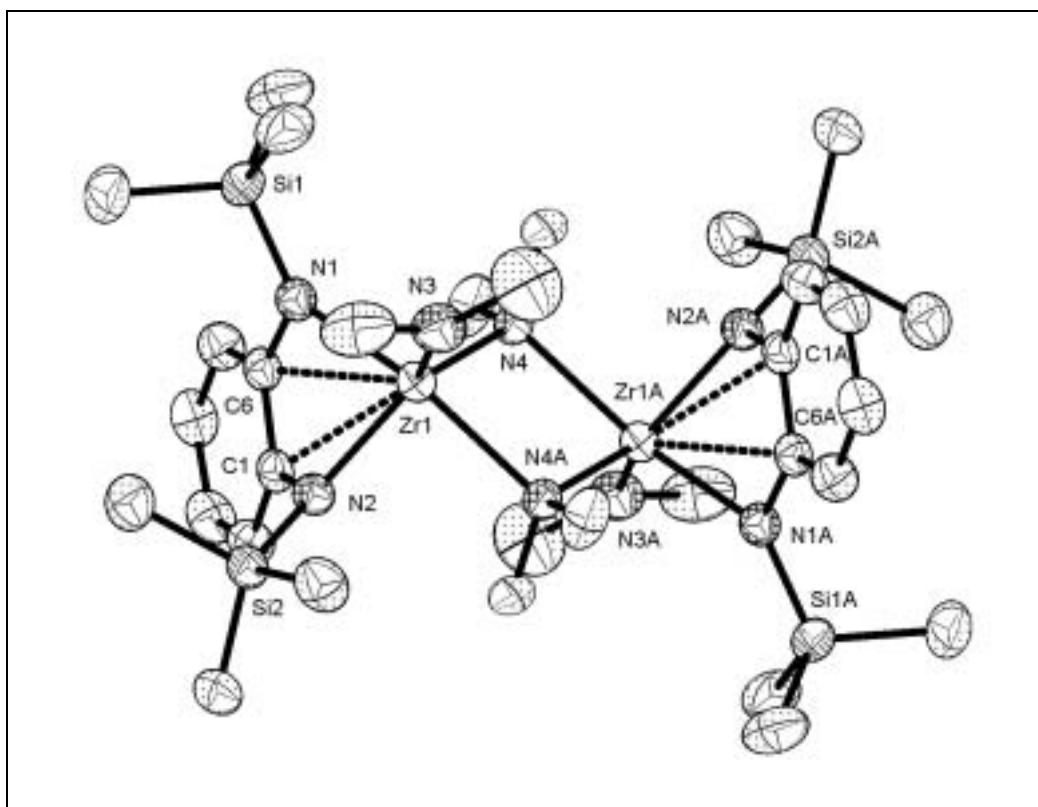
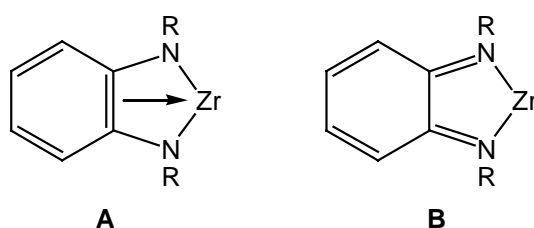


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Das in Abbildung 1 abgebildete Ergebnis zeigt, daß der Zirkonkomplex im Festkörper dimer vorliegt. Die verzerrt bipyramidal koordinierten Metallzentren sind jeweils von zwei verbrückenden und einer terminalen Dimethylamidogruppe sowie von einer *ortho*-Phenyldiamidogruppe umgeben. Die Geometrie der *ortho*-Phenyldiamidogruppe sowie die Abstände zwischen dem Phenylring und dem Zirkonzentrum mit $\text{Zr1-C1} = 2.675(3) \text{ \AA}$ und $\text{Zr1-C6} = 2.732(3) \text{ \AA}$ deuten auf eine Wechselwirkung des Metallzentrums mit dem π -System des Phenylringes hin. So betragen die Zr-C-Bindungslängen in $[\textit{ortho}\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Zr}$, in dem ebenfalls eine zusätzliche η^2 -Koordination des aromatischen Rings vorliegt,

durchschnittlich 2.60 Å.^[3] Zudem ist der *ortho*-Phenylendiamidoligand asymmetrisch koordiniert, wie man an den unterschiedlichen Bindungslängen Zr1-N1 [2.141(3) Å] und Zr1-N2 [2.077(3) Å] leicht erkennen kann. Die Abstände N1-C6 [1.409(4) Å] und N2-C1 [1.415(4) Å] sowie C1-C6 [1.431(4) Å] lassen eine Resonanzstruktur gemäß **B** unwahrscheinlich erscheinen, da sie eher typischen Einfach- bzw. aromatischen Bindungen entsprechen. Diiminokomplexe, bei denen die Struktur **B** diskutiert wird, weisen hingegen C-N-Bindungslängen von ungefähr 1.28 Å auf.^[4]



Die nicht verbrückenden Amidoliganden sind annähernd planar, was charakteristisch für π -Wechselwirkungen mit Lewis-aciden Zentren ist. Die verbrückenden Amide (N4, N4A) sind nicht symmetrisch (Unterschied von 0.1 Å) zwischen den Zirkonzentren gebunden und weisen ca. 0.2 Å längere Zr-N-Bindungslängen auf als die terminalen Amidogruppen (N3, N3A). Diese Verbrückung über die NMe₂-Gruppen ist bemerkenswert, da eine solche Dimerisierung bei Zirkon mit Diamidoliganden bisher noch nicht beobachtet wurde. Eine ähnliche Struktur liegt auch in [Zr(NMe₂)₄] vor.^[5]

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **1**.

Zr1-N1	2.141(3)	Zr1...Zr1A	3.6309(9)
Zr1-N2	2.077(3)	C1-C6	1.431(4)
Zr1-N3	2.036(3)	C3-C4	1.393(5)
Zr1-N4	2.254(3)	Si1-N1	1.736(3)
Zr1-N4A	2.353(3)	Si1-C11	1.854(4)
Zr1-C1	2.675(3)	N4-C32	1.474(4)
Zr1-C6	2.732(3)	N3-C30	1.462(6)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **1**.

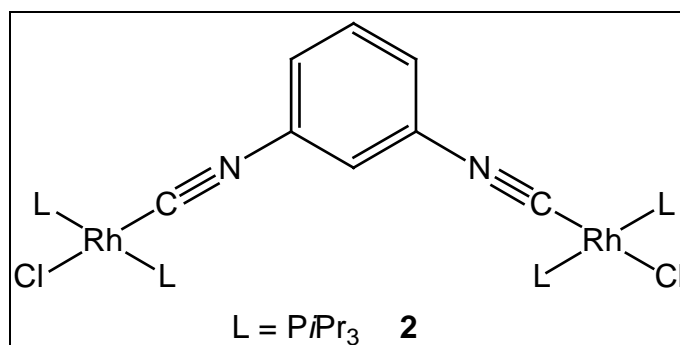
N1-Zr1-N2	81.07(10)	N3-Zr1-N4A	100.81(12)
N1-Zr1-N3	106.26(11)	N4-Zr1-N4A	75.99(11)
N1-Zr1-N4	89.75(10)	C1-N2-Zr1	98.17(18)
N1-Zr1-N4A	152.86(10)	C6-N1-Zr1	98.54(19)
N2-Zr1-N3	155.29(12)	C6-N1-Si1	122.20(2)
N2-Zr1-N4	127.15(10)	C30-N3-Zr1	130.80(3)
N2-Zr1-N4A	89.24(10)	C31-N3-Zr1	118.90(3)
N3-Zr1-N4	117.24(12)	Zr1-N4-Zr1A	104.01(11)

LITERATUR

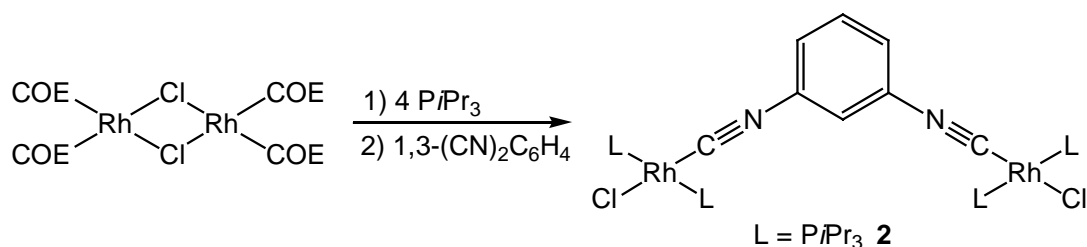
- [1] Stephan Link, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2000**.
- [2] a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428-447; b) J. D. Scollard, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008-10009; c) R. Baumann, W. M. Davis, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3830-3831.
- [3] K. Aoyagi, P. K. Gantzel, K. Kalai, T. Don Tilley, *Organometallics* **1996**, *15*, 923-927.
- [4] G. van Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.* **1982**, *21*, 153.
- [5] M. H. Chisholm, C. E. Hammond, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2515-2520.

Kristallstrukturanalyse^[1] von

trans-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,3-(CN)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}$] (**2**)



Im Gegensatz zu Carbonylkomplexen^[2] sind die Vibrationsspektren der isoelektronischen Isocyanidkomplexe nur sehr wenig – und hauptsächlich nur in Bezug auf die $\nu(\text{CN})$ -Mode untersucht worden.^[3] Die $\delta(\text{MCN})$ - und die $\nu(\text{MC})$ -Mode wurden hingegen nur für Kobalt(I)- und Kobalt(II)-^[4], Eisen(II)- und Mangan(I)-^[5] und Platin(II)-Isocyanidkomplexe^[6] untersucht. Daher wurde der Komplex *trans*-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,3-(CN)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}$] (**2**) synthetisiert und in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Prof. W. Kiefer mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Verbindung wird in Anlehnung an die von Jones und Hessell beschriebene Synthese von $[\text{RhCl}(\text{CNR})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]$ (R = Neopentyl, 2,6-Xylyl) durch sukzessive Umsetzung von $[\{\text{Rh}(\text{COE})_2(\mu\text{-Cl})\}_2]$ mit vier Äquivalenten $\text{P}i\text{Pr}_3$ und 1,3-(CN) $_2\text{C}_6\text{H}_4$ dargestellt.^[7] Um genaue Informationen über die Bindungsverhältnisse in **2** zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.



Geeignete Einkristalle entstanden beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von **2** in *n*-Pentan auf 4°C. Komplex **2** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abbildung 1 gezeigt, wobei eine der *iPr*-Gruppen (C26-C28)

rotationsfehlgeordnet ist. Die Besetzungsfaktoren liegen bei 55 : 45 (C26-C28:C26'-C28'). Die asymmetrische Einheit enthält die Hälfte des dinuklearen Komplexes.

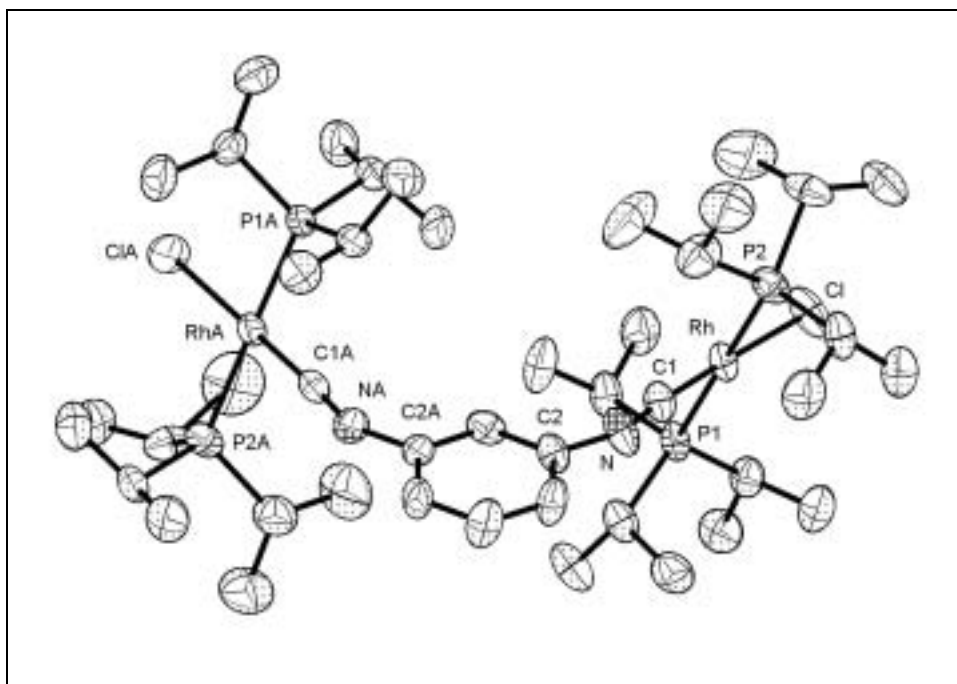


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall.

Die Winkel P1-Rh-P2 [178.27(3)°] und Cl-Rh-C1 [178.42(10)°] belegen die fast ideale quadratisch-planare Koordinationsgeometrie an den beiden Rhodiumzentren mit jeweils zwei *trans*-ständigen Phosphanliganden. Von besonderem Interesse in Hinblick auf die spektroskopischen Untersuchungen ist die Bindungssituation des Isonitrilliganden. Prinzipiell gibt es zwei Grenzstrukturen, die bei der Diskussion von Bedeutung sind (Abbildung 2). In **2** ist der Isonitrilligand annähernd linear koordiniert [Rh-C1-N 175.0(3)°]. Der Winkel C1-N-C2 mit

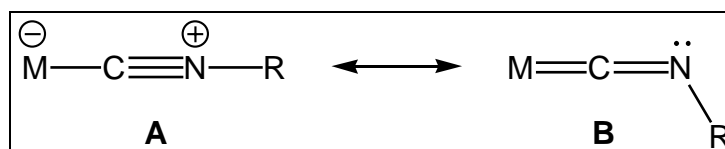


Abbildung 2. Grenzstrukturen von Metallisonitrilen

152.4(3)° ist deutlich kleiner als in den mononuklearen Komplexen des Typs [RhCl(CNR)(PiPr₃)₂] [R = Neopentyl 166.8(4), 2,6-Xylyl 180.0°]^[7], was auf einen stärkeren Rückbindungsanteil in **2** vom Metall zu Isonitrilkohlenstoff und einen höheren sp²-Charakter am N-Atom hinweist. Damit entspricht die Struktur von **2** eher der Grenzstruktur **B**. Die Bindungslängen Rh-C1 [1.803(3) Å] und C1-N [1.206(4) Å] liegen in dem für

strukturverwandte Verbindungen gefundenen Bereich und stimmen daher gut mit obiger Interpretation überein.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **2**.

Rh-C1	1.803(3)	Rh-Cl	2.3734(9)
Rh-P1	2.3469(10)	Rh-P2	2.3349(10)
N -C1	1.206(4)		

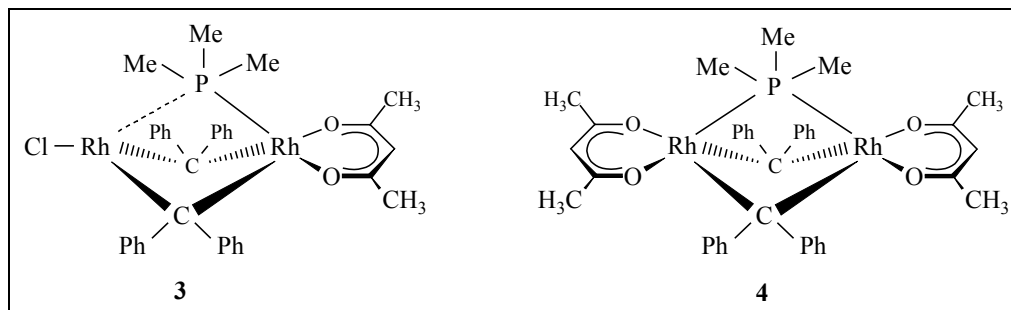
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$] von **2**.

P1-Rh-P2	178.27(3)	C1-Rh-P1	90.05(9)
P1-Rh-Cl	89.24(3)	C1-Rh-P2	88.40(9)
P2-Rh-Cl	92.29(3)	Rh-C1-N	175.0(3)
C1-Rh-Cl	178.42(10)	C1-N1-C2	152.4(3)

LITERATUR

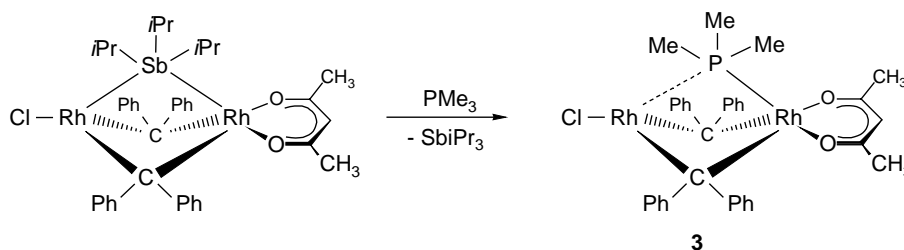
- [1] a) B. Callejas-Gaspar, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**; b) D. Moigno, B. Callejas-Gaspar, J. Gil-Rubio, C. D. Brandt, H. Werner, W. Kiefer, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 334, 355-364.
- [2] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, **1986**.
- [3] R. W. Stephany, *Ph. D. Thesis*, Universität Utrecht, **1973**.
- [4] a) P. M. Boorman, P. J. Craig, T. W. Swaddle, *Can. J. Chem.* **1970**, 48, 838; b) W. P. Griffith, A. J. Wickam, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 834.
- [5] P. Fantucci, V. Valenti, F. Cariati, *Inorg. Chim. Acta* **1971**, 5, 425.
- [6] W. J. Cherwinski, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1511.
- [7] W. D. Jones, E. T. Hessell, *Organometallics* **1990**, 9, 718-727.

Kristallstrukturanalyse^[1] von $[(\text{acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{RhCl}]$ (3) und $[(\text{acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\text{acac})]$ (4)

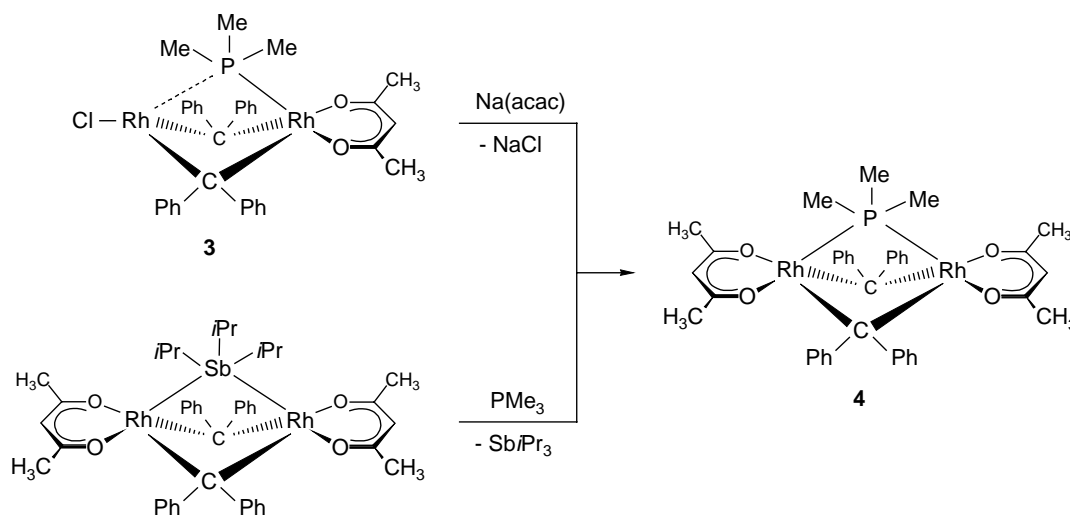


Zu den bekanntesten Liganden in der Koordinationschemie zählen CO und tertiäre Phosphane PR_3 (R = Alkyl, Aryl).^[2] Letztere sind vor allem in Übergangsmetallkomplexen enthalten, von denen zahlreiche als Katalysatoren Verwendung finden. Bei mehrkernigen Verbindungen besteht eine zusätzliche Option für eine verbrückende Koordination der Liganden. Während mit diesem besonderen Bindungsmodus im Falle von CO eine Vielzahl von Carbonylkomplexen bekannt und eingehend untersucht worden sind,^[3] kennt man eine verbrückende Koordination von Phosphanliganden bisher nicht. In Lehrbüchern der Anorganischen Chemie^[4] sowie in entsprechenden Monographien und Übersichtsartikeln^[5] wird übereinstimmend betont, daß tertiäre Phosphane zwar vielseitig verwendbare Liganden sind, aber ebenso wie die entsprechenden Arsane und Stibane stets als terminal gebundene Liganden fungieren. Dieses Postulat wurde durch die Synthese stibanverbrückter zweikerniger Komplexe ins Wanken gebracht.^[5]

Setzt man den SbiPr₃-verbrückten Rhodiumkomplex $[\text{Rh}_2(\text{acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\text{SbiPr}_3)]$ mit einer äquimolaren Menge PMe_3 um, so erhält man eine rotbraune, kristalline Verbindung, deren ³¹P-NMR-Spektrum ein Dublett von Dubletts aufweist. Gestützt auf die ³¹P-¹⁰³Rh-Kopplungskonstanten wurde ein Struktur vorgeschlagen, in der das Phosphan nicht terminal, sondern unsymmetrisch zwischen beiden Rhodiumkernen gebunden ist.



Um einen Komplex mit symmetrisch gebundenem Phosphan zu erhalten, wurde die Verbindung **3** durch Umsetzung mit Na(acac) in den Komplex **4** überführt, in dem jetzt beide Rhodiumzentren fünffach koordiniert vorliegen. Diese Verbindung ist auch direkt zugänglich ausgehend vom analogen Stiban-verbrückten Komplex. Für **4** erhält man im ^{31}P -NMR-Spektrum nicht ein Dublett von Dubletts, sondern ein Triplett, was darauf hinweist, daß der Phosphanligand verbrückend und nicht wie in **3** semiverbrückend an die beiden Rhodiumzentren gebunden ist. Die auf der Grundlage der spektroskopischen Daten abgeleiteten Strukturen sollten zusätzlich kristallstrukturanalytisch abgesichert werden.



Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle von **3** bildeten sich beim Abkühlen einer gesättigten Lösung in Aceton auf 4°C und von **4** beim Abkühlen einer heißgesättigten Lösung in Aceton auf Raumtemperatur. **3** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15), während **4** in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14) kristallisiert.

Die Kristallstrukturanalyse von **3** bestätigt, daß der Phosphanligand nicht terminal gebunden ist, sondern eine semiverbrückende^[6] Position einnimmt. Die Rh-P-Abstände unterscheiden sich um 0.60 Å, wobei sich analog zum Stibanliganden im bereits kristallstrukturanalytisch untersuchten Komplex $[\text{Rh}_2(\text{acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\text{Sb}i\text{Pr}_3)]$ ^[7] $\{\Delta(\text{Rh-Sb}) = 0.35 \text{ Å}\}$ der PMe₃-Ligand näher am höher koordinierten Rhodiumzentrum befindet. Der Abstand Rh2-P1 ist mit 2.8410(14) Å stark elongiert. Er ist deutlich größer als alle bisher gefundenen Rh-P_{Phosphan}-Bindungsabstände. Es gibt nur wenige Beispiele für Komplexe mit Rh-P_{Phosphan}-Abständen über 2.5 Å (2.50 Å^[8], 2.56 Å^[9]).

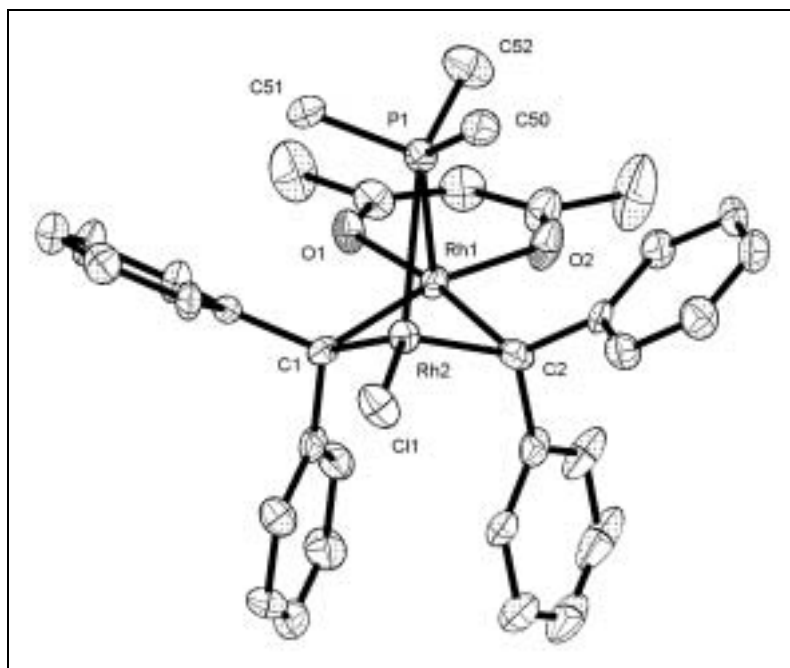


Abbildung 1. Molekülstruktur von **3** im Kristall

Das Grundgerüst $\{ClRh(\mu-CPh_2)_2Rh(acac)\}$ von **3** ist symmetrischer aufgebaut als dasjenige von $[Rh_2(acac)Cl(\mu-CPh_2)_2(SbiPr_3)]$. So kann man in erster Näherung eine Spiegelebene durch die Längsachse des Moleküls legen. Dies drückt sich z. B. darin aus, daß im Gegensatz zur $SbiPr_3$ -Verbindung der Acetylacetonatoligand in **3** symmetrisch koordiniert ist und auch die Rh-C-Abstände paarweise gleich sind.

Erwähnenswert ist ferner die Anordnung der Methylgruppen des Phosphanliganden. Diese orientieren sich in einer gestaffelten Konformation bezüglich C11 und den Sauerstoffatomen O1 und O2 des Acetylacetonatoliganden. Die drei P-C-Bindungsabstände im Phosphanliganden sind annähernd gleich groß und deren Werte liegen in einem Bereich, der auch für Komplexe mit terminal koordiniertem PMe_3 -Liganden typisch ist.^[9] Der Rh-Rh-Abstand in **3** ist ca. 0.15 Å kürzer als im entsprechenden Triisopropylstiban-Komplex $[Rh_2(acac)Cl(\mu-CPh_2)_2(SbiPr_3)]$ und damit exakt so groß wie in $[Rh_2Cl_2(\mu-CPh_2)_2(SbiPr_3)]$ [2.5349(5) Å].^[5]

Ein wenig anders stellt sich die Bindungssituation in **4** dar. Das Rhodiumzentrum Rh1 ist verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert mit P1 in der apikalen und C20, C40, O1 und O2 in den basalen Positionen. Die Geometrie ähnelt damit stark derjenigen am entsprechenden acac-substituierten Zentrum in **3**. Das zweite Rhodiumatom Rh2 ist ebenfalls verzerrt quadratisch pyramidal koordiniert, wobei jedoch das Carbenkohlenstoffatom C40 und nicht das Phosphoratom die apikale Position einnimmt. Der acac-Ligand an Rh2 ist mit einer Differenz der Rh-O-Bindungslängen von 0.13 Å unsymmetrisch gebunden. Darüber hinaus ist die Ebene, die durch den an Rh2 koordinierten acac-Liganden aufgespannt wird, mit einem

Diederwinkel von 30.2° gegenüber der Ebene verdreht, die durch den acac-Liganden an Rh1 gebildet wird.

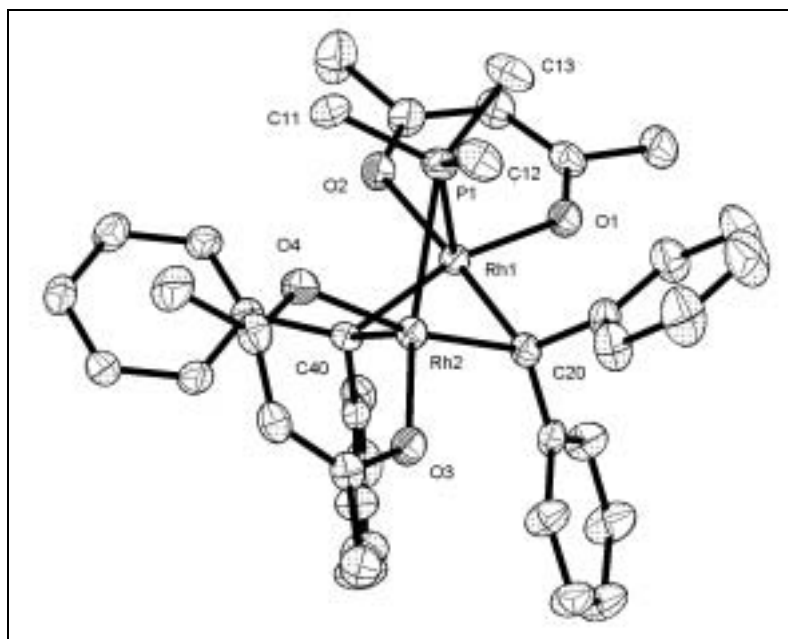


Abbildung 2. Molekülstruktur von **4** im Kristall

Im Gegensatz zur erheblichen Asymmetrie im Molekülgrundgerüst $\{(acac)Rh(\mu-CPh_2)_2Rh(acac)\}$ ist der Phosphanligand mit den Abständen Rh1-P1 [2.2707(7) Å] und Rh2-P1 [2.5700(8) Å] deutlich symmetrischer an beide Metallzentren koordiniert als in **3**. Die drei Bindungswinkel Rh1-Rh2-P1, Rh2-Rh1-P1 und Rh1-P1-Rh2 weichen nur um maximal 7.1° vom 60° -Wert eines gleichschenkligen Dreiecks ab.

Ein möglicher Grund für die Abweichung von der Idealsymmetrie könnten Packungseffekte im Kristall sein. Denkbar wäre auch, daß das sterisch recht überfrachtete Molekülzentrum eine symmetrische Koordination des zweiten acac-Liganden nicht erlaubt.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **3** und **4**.

	3	4
Rh1-Rh2	2.5318(8)	2.5281(5)
Rh1-P1	2.2406(15)	2.2707(7)
Rh2-P1	2.8410(14)	2.5700(8)
Rh1-C1 ^[a]	2.060(5)	2.069(3)
Rh1-C2 ^[a]	2.057(5)	2.038(2)
Rh2-C1 ^[a]	1.939(5)	1.995(2)
Rh2-C2 ^[a]	1.949(5)	1.974(3)
Rh1-O1	2.115(3)	2.1138(18)
Rh1-O2	2.116(4)	2.1596(19)
Rh2-X ^[b]	2.3072(15)	2.0760(19)
Rh2-O4		2.2097(19)

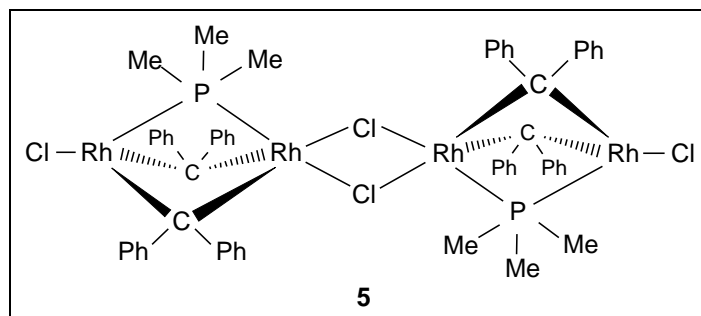
^[a] Die Nummerierung für **4** stimmt nicht mit derjenigen von **3** überein, ergibt sich jedoch sinngemäß aus Abbildung 2; ^[b] X = Cl1 (**3**), X = O3 (**4**).

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$] von **3** und **4**.

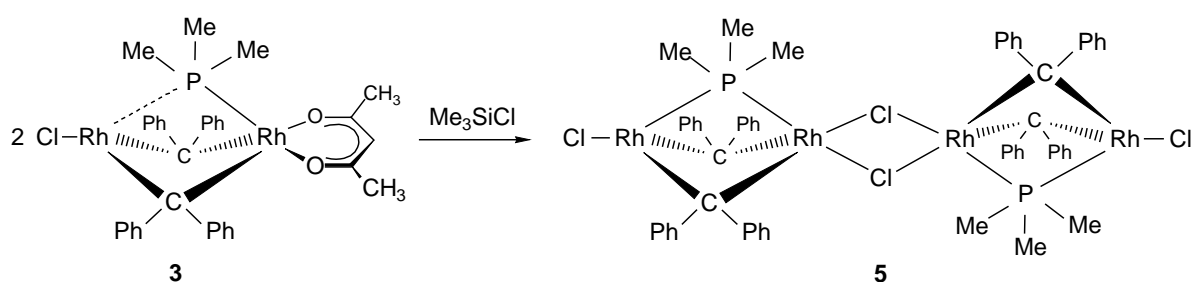
	3	4
Rh1-P1-Rh2	58.34(4)	62.61(2)
P1-Rh1-Rh2	72.78(4)	64.50(2)
P1-Rh2-Rh1	48.88(4)	52.890(19)
Rh1-C1-Rh2 ^[a]	78.49(6)	76.90(9)
Rh1-C2-Rh2 ^[a]	78.36(18)	78.09(9)
C1-Rh1-C2 ^[a]	86.77(19)	84.55(10)
C1-Rh2-C2 ^[a]	93.3(2)	88.23(10)
O1-Rh1-O2	85.42(13)	84.11(7)
O3-Rh2-O4		83.67(7)
Rh1-Rh2-Cl1	172.30(4)	

LITERATUR

- [1] a) T. Pechmann, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**; b) T. Pechmann, C. D. Brandt, H. Werner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4069-4072; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3909-3911.
- [2] a) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**; b) R. Demuth, F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, 2. Aufl., Salle und Sauerländer, Frankfurt-Aarau, **1992**.
- [3] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, **1988**, Kap. 3.6a; b) S. F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York, **1988**, Kap. 23.
- [4] a) A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin - New York, **1995**, Kap. XIV; b) F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, Kap. 16.4; c) E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin - New York, **1999**, Kap. 4.3.
- [5] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 82-84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 97-99; b) P. Schwab, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**; c) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331-336.
- [6] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallics*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**, S. 225.
- [7] a) S. W. Carr, B. L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1763-1768; b) T. R. Ward, L. M. Venanzi, A. Albinati, F. Lianza, T. Gerfin, V. Gramlich, G. M. R. Gombo, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 983-988; c) A. M. A. Aisa, F. W. Heinemann, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1946-1952.
- [8] a) G. Ferguson, M. C. Jennings, A. J. Lough, S. Coughlan, T. R. Spalding, J. D. Kennedy, X. L. R. Fontaine, B. Štíbr, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 891-894; b) M. R. McLean, R. C. Stevens, T. F. Koetzle, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *166*, 173-175; c) F. Estevan, P. Lahuerta, E. Peris, M. A. Ubeda, S. Garcia-Granda, F. Gomez-Beltran, E. Perez-Carreno, G. Gonzalez, M. Martinez, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 189-193; d) Eun-Jin Kim, Tae-Jeong Kim, *Bull. Korean. Chim. Soc.* **1994**, *15*, 990.
- [9] a) J. Wolf, Dissertation, Universität Würzburg, **1986**; b) R. P. Hughes, D. C. Lindner, J. M. Smith, D. Zhang, C. D. Incarvito, K.-C. Lam, L. M. Liable-Sands, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2270-2278.

Kristallstrukturanalysen^[1] von $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**5**)

Vor dem Hintergrund der im letzten Abschnitt beschriebenen Ergebnisse erschien es durchaus interessant, einen Komplex ohne Chelatliganden zu synthetisieren und so eventuell zu einem symmetrischen Komplex zu gelangen. Es hat sich gezeigt, daß die Synthese von $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]$ auf direktem Wege durch Umsetzung von $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2$ mit PMe_3 nicht möglich ist. Bringt man jedoch $[(\text{acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{RhCl}]$ (**3**) mit einem zehnfachen Überschuß von Trimethylsilylchlorid zur Reaktion, so bildet sich eine Verbindung der molekularen Zusammensetzung $[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_n$. Da die NMR-spektroskopische Analyse der Verbindung kein eindeutiges Ergebnis brachte, sollte die Struktur durch eine Röntgenstruktur-analyse aufgeklärt werden.



Geeignete Einkristalle bildeten sich beim Abkühlen einer heißgesättigten Lösung von **5** in Benzol auf Raumtemperatur bzw. beim Eindampfen einer gesättigten Lösung von **5** in Dichlormethan. Die Verbindung **5** kristallisiert aus Benzol monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). In der asymmetrischen Einheit befinden sich neben den beiden Molekülhälften von **5A** und **5B**, die sich voneinander unterscheiden, zwei Moleküle Benzol. Aus Dichlormethan kristallisiert die Verbindung **5** monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14).

Hier enthält die asymmetrische Einheit nur ein halbes Molekül **5C** und neben einem Molekül Dichlormethan. Die Bindungswinkel und –längen der Komplexe **5A–5C** unterscheiden sich geringfügig, so daß in Abbildung 1 lediglich **5A** dargestellt ist.

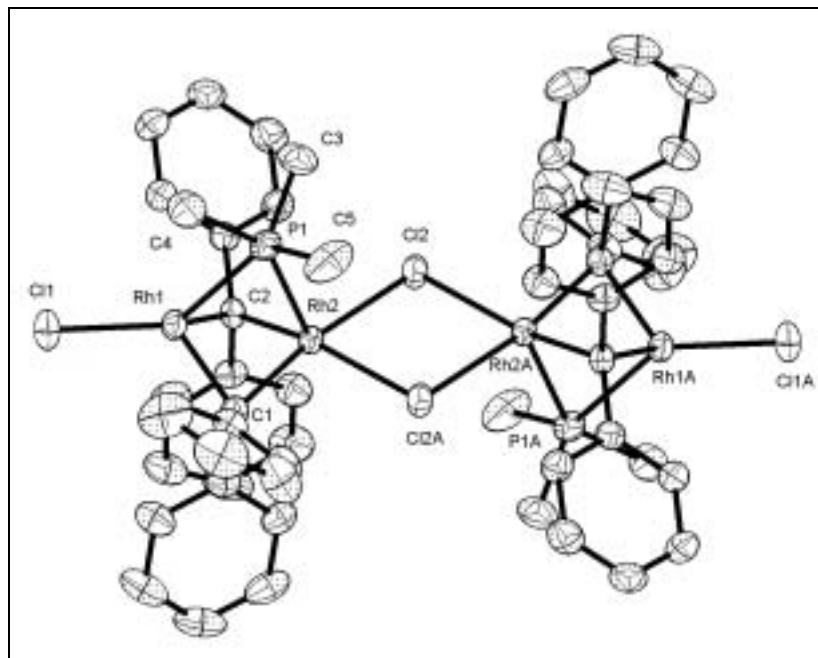


Abbildung 1. Molekülstruktur von **5A** im Kristall

Wie der Abbildung 1 zu entnehmen ist, liegt die Verbindung im Kristall als Dimer vor, wobei die beiden Molekülhälften über zwei Chloratome verbrückt sind. Im Molekül sind acht der insgesamt zehn Liganden verbrückend koordiniert, was zu einer kettenartigen Struktur des tetranuklearen Komplexes führt. In der Mitte des zentralen Rh_2Cl_2 -Vierrings befindet sich ein Inversionszentrum. Die geometrische Situation um die Rhodiumzentren erinnert stark an diejenige im Molekül $[\text{Rh}_2(\text{acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**3**). Ein Zentrum ist tetraedrisch, das andere quadratisch-pyramidal koordiniert. Im Gegensatz zu **3** ist der Phosphanligand nicht semiverbrückend gebunden [**3**: $\Delta(\text{Rh-P}) = 0.6 \text{ \AA}$], sondern koordiniert nahezu symmetrisch ($\Delta = 0.3 \text{ \AA}$) an beide Rhodiumatome. Die Rh-P-Abstände betragen in **5A** $2.4826(6) \text{ \AA}$ und $2.3625(6) \text{ \AA}$, in **5B** $2.4173(6) \text{ \AA}$ und $2.3890(6) \text{ \AA}$ bzw. in **5C** $2.4504(10) \text{ \AA}$ und $2.3795(10) \text{ \AA}$. Diese unterscheiden sich somit um 0.13 \AA (**5A**), 0.03 \AA (**5B**) bzw. 0.07 \AA (**5C**). Wie in den anderen beiden röntgenstrukturanalytisch untersuchten Komplexen **3** und **4** ist auch in **5A–5C** der Abstand des Phosphors zu demjenigen Rhodiumatom kürzer, zu welchem sich der PMe_3 -Ligand in der apikalen Position einer quadratischen Pyramide befindet. Im Gegensatz zu den Rh-P-Abständen sind die Bindungslängen im Molekülgrundgerüst $\{[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]\}$ in allen drei Komplexen **5A–5C** nahezu identisch.

Der Grund, weshalb **5** im Unterschied zu $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbPr}_3)]^{[2]}$ als Dimer vorliegt, ist vermutlich auf den geringeren sterischen Anspruch von PMe_3 im Vergleich zu SbPr_3 zurückzuführen. So ist mit dem sterisch wenig anspruchsvollen Phosphanliganden eine Dimerisierung des Komplexes möglich, wohingegen im Falle des SbPr_3 -Komplexes davon auszugehen ist, daß der recht sperrige SbPr_3 -Ligand die Bildung des tetranuklearen Komplexes verhindert.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **5A-C**.

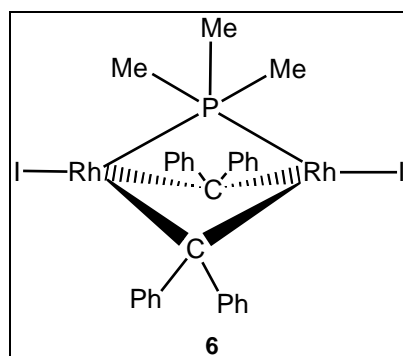
	5A	5B	5C
Rh1-Rh2	2.5054(2)	2.4993(2)	2.4956(4)
Rh1-P1	2.4826(6)	2.4173(6)	2.4504(10)
Rh2-P1	2.3625(6)	2.3890(6)	2.3795(10)
Rh1-C1	1.988(2)	1.992(2)	1.999(3)
Rh1-C2	1.968(2)	1.978(2)	1.976(3)
Rh2-C1	2.044(2)	2.038(2)	2.038(3)
Rh2-C2	2.051(2)	2.046(2)	2.056(3)
Rh1-Cl1	2.3088(6)	2.2979(6)	2.3097(10)
Rh2-Cl2	2.4961(5)	2.4911(5)	2.4659(9)
Rh2-Cl2A	2.4636(5)	2.4685(6)	2.4635(9)
P1-C3	1.815(3)	1.811(3)	1.816(5)
P1-C4	1.816(3)	1.814(3)	1.839(5)
P1-C5	1.839(3)	1.841(3)	1.819(5)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **5A-C**.

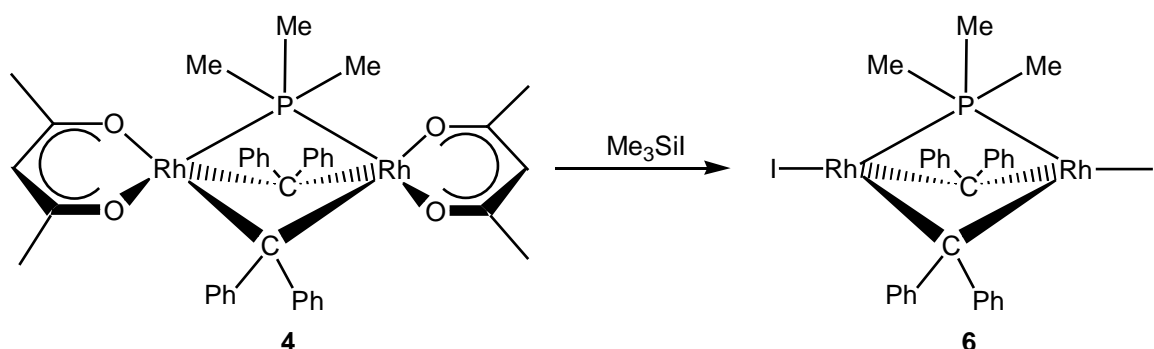
	5A	4B	5C
Rh1-P1-Rh2	62.217(15)	62.662(15)	62.20(3)
P1-Rh2-Rh1	61.245(16)	59.225(15)	60.29(3)
P1-Rh1-Rh2	56.538(14)	58.114(15)	57.51(2)
Rh1-C1-Rh2	76.83(7)	76.65(7)	76.38(12)
Rh1-C2-Rh2	77.08(7)	76.77(7)	76.45(11)
C1-Rh2-Cl2	170.77(6)	173.90(6)	166.52(10)
C2-Rh2-Cl2A	159.02(6)	152.20(6)	162.58(10)
Cl1-Rh1-Rh2	167.894(19)	172.29(2)	173.28(4)
Cl2A-Rh2-Cl2	77.733(19)	77.89(2)	78.66(3)
Rh2A-Cl2-Rh2	102.267(19)	102.11(2)	101.34(3)

LITERATUR

- [1] a) T. Pechmann, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**; b) T. Pechmann, C. D. Brandt, C. Röger, H. Werner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2398-2401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2301-2303.
- [2] a) P. Schwab, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**; b) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 82-84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 97-99; c) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331-336; d) P. Schwab, J. Wolf, N. Mahr, P. Steinert, U. Herber, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4471-4478.

Kristallstrukturanalyse^[1] von $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**6**)

Die Darstellung der Komplexe $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) ist nicht auf direktem Wege durch Umsetzung von $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit PMe_3 möglich. Aufgrund der Synthese von $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (**5**) durch Umsetzung von $[(\text{acac})\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\text{RhCl}]$ (**3**) mit Me_3SiCl erschien es nun denkbar, die Di(bromo)- und Di(iodo)-Komplexe ausgehend von **3** und den entsprechenden Trimethylsilylverbindungen darstellen zu können. Versetzt man eine Lösung von **4** in Toluol mit zwei Äquivalenten Me_3SiI , so erhält man nach einer Reaktionsdauer von 2 h und geeigneter Aufarbeitung $[\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (**6**) in sehr guten Ausbeuten. Die ^{31}P -NMR-Spektren von **6** sind nicht konzentrationsabhängig und zeigen ein Triplettssignal bei -20.8 ppm [$J(\text{RhP}) = 104.2$ Hz], wodurch die verbrückende Position des Phosphans bestätigt wird.



Die aufgrund der spektroskopischen Daten vorgeschlagene Struktur von **6** konnte röntgenographisch untermauert werden. Geeignete Einkristalle bildeten sich beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von **6** in Aceton auf -25°C . Das Ergebnis der Strukturuntersuchung

ist in Abbildung 1 dargestellt. Ausgewählte Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Der Komplex **6** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Das Trimethylphosphan (C27, C28, C29) ist lagefehlgeordnet. Es konnten zwei unabhängige Positionen mit einer Besetzung von 62.822 : 37.178 frei verfeinert werden. Die asymmetrische Einheit enthält neben einem stark fehlgeordneten Acetonmolekül, welches nur mit Hilfe mehrerer Restriktionen (FLAT, DFIX, SIMU, DELU; Besetzungsfaktoren C61, C62, O1 : C61', C62', O1' = 48.906 : 51.094) verfeinert werden konnte, ein Molekül **6A** und ein halbes Molekül **6B**. Die zweite Hälfte des Moleküls **6B** wird mit Hilfe einer Symmetrieoperation erzeugt. Die beiden Moleküle **6A** und **6B** unterscheiden sich nur geringfügig voneinander, so daß in Abbildung 1 lediglich **6A** dargestellt ist. Ursache für die hohen Standardabweichungen in den Bindungsparametern ist die schlechte Kristallqualität.

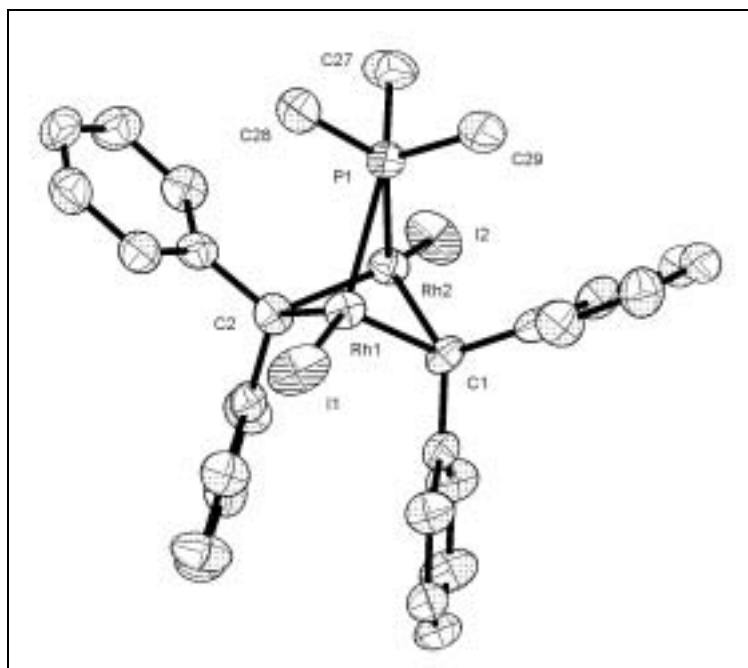


Abbildung 1. Molekülstruktur von **6A** im Kristall

Die Kristallstrukturanalyse von **6** bestätigt die zweikernige Struktur des Komplexes. Der Komplex liegt also im Gegensatz zu $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (**5**) nicht in dimerer Form vor. Die Struktur ähnelt vielmehr stark derjenigen des Komplexes $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbPr}_3)]^{[2]}$, wie der Rh-Rh-Abstand [**6A**: 2.5024(9) Å, **6B**: 2.5092(13) Å] und die Rh-C-Abstände [ca. 2.00 Å] von **6** zeigen $\{[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbPr}_3)]: \text{Rh-Rh: 2.5349(5), Rh-C: ca. 2.00 Å}\}$. Die Einheit Rh-Rh-I ist nahezu linear (ca. 174°). Die geringfügige Abwinkelung weg vom verbrückenden ER₃-Liganden wird ebenfalls im Dichloro-Komplex beobachtet. Der Rh-I-Abstand liegt mit ca. 2.60 Å im üblichen Bereich.^[3]

Aufgrund des symmetrischen Aufbaus des Grundgerüsts $\{\text{Rh}_2\text{I}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2\}$ ist auch der Phosphanligand symmetrisch verbrückend koordiniert [**6A**: Rh1-P1: 2.430(3), Rh2-P1: 2.398(3) Å, **6B**: Rh-P1: 2.418(3) Å]. Die Rh-P-Abstände unterscheiden sich in **6A** um 0.03 Å, diejenigen von **6B** sind aufgrund der Spiegelebene, die senkrecht auf der Rh-Rh-Achse steht und die das Phosphoratom enthält, gleich.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **6A** und **6B**.

	6A	6B		6A	6B
Rh1-Rh2	2.5024(9)	2.5092(13)	Rh2C2	2.003(9)	2.002(8)
Rh1-P1	2.430(3)	2.418(3)	Rh1I1	2.5938(9)	2.6025(9)
Rh2-P1	2.398(3)	2.418(3)	Rh2-I2	2.6042(9)	2.6025(9)
Rh1-C1	1.999(8)	2.002(8)	P1-C27	2.002(17)	2.06(2)
Rh1-C2	2.003(8)	2.002(8)	P1-C28	1.774(14)	1.72(2)
Rh2-C1	2.012(8)	2.002(8)	P1-C29	1.715(17)	1.70(2)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **6A** und **6B**.

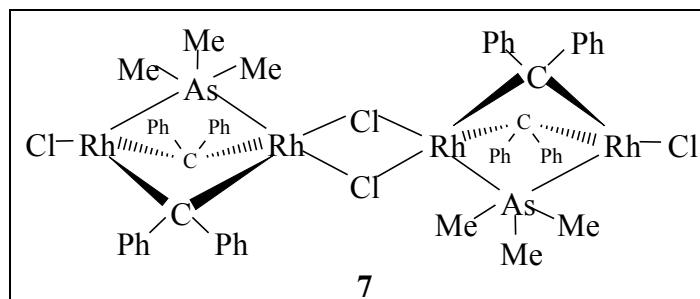
	6A	6B		6A	6B
Rh1-P1-Rh2	62.44(6)	62.51(9)	Rh1-Rh2-I2	174.29(4)	174.13(2)
P1-Rh1-Rh2	58.14(8)	58.75(5)	Rh2-Rh1-I1	174.69(4)	174.13(2)
P1-Rh2-Rh1	59.41(8)	58.75(5)			

LITERATUR

- [1] T. Pechmann, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**.
- [2] a) P. Schwab, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**; b) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 82-84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 97-99; c) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331-336; d) P. Schwab, J. Wolf, N. Mahr, P. Steinert, U. Herber, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4471-4478.
- [3] a) J.-C. Chambron, D. M. Eichhorn, T. S. Franczyk, D. M. Stearns, *Acta Cryst., Sect. C* **1991**, *47*, 1732; b) S. S. Basson, J. G. Leipoldt, I. M. Potgieter, A. Roodt, T. J. Van Der Walt, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *119*, L9; c) J. E. Redman, N. Feeder, S. J. Teat, J. K. M. Sanders, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 3217.

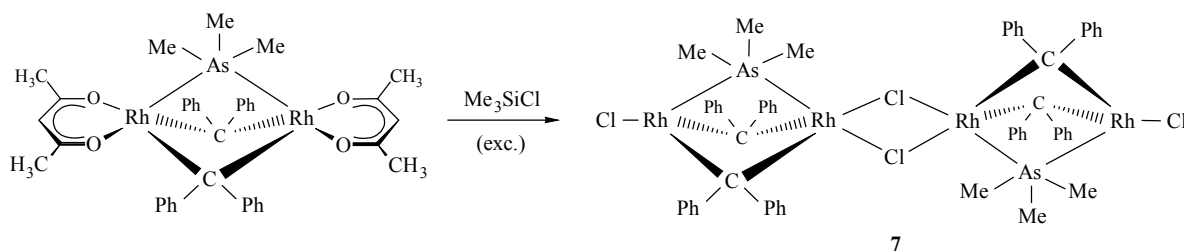
Kristallstrukturanalyse^[1] von

$[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)\text{Rh}(\mu\text{-Cl})]_2$ (**7**)



Nach der Synthese und Charakterisierung Phosphan- und Stiban-verbrückter Komplexe stellte sich die Frage, ob analoge Arsankomplexe ebenfalls zugänglich sind. Dies ist nicht so selbstverständlich, wie es auf den ersten Blick erscheint, da Arsane häufig als schwächere Komplexliganden angesehen werden als analoge Phosphan- und Stibanderivate.^[2] Begründet wird dies mit dem *post transition metal effect*, aus dem eine starke Tendenz des Arsens zur Dreibindigkeit resultiert.

Während sich der Komplex $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ gegenüber AsiPr_3 und AsPh_3 inert verhält,^[3] beobachtet man mit AsMe_3 eine Reaktion zu dem arsanverbrückten Komplex. Allerdings handelt es sich hier um eine Gleichgewichtsreaktion, und erst ein zehnfacher Überschuss des Arsans führt zur vollständigen Umsetzung. Wie auch der phosphanverbrückte Komplex **4** kann dieser mit Trimethylsilylchlorid in die Dichloroverbindung **7** überführt werden. Aufgrund der NMR-spektroskopischen Befunde wurde für **7** ebenfalls eine tetranukleare Struktur postuliert. Um diesen Vorschlag zu stützen und um Informationen über die Bindungsverhältnisse in diesen ersten Arsan-verbrückten Komplexen zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **7** durchgeführt.



Bei der Umsetzung einer verdünnten Lösung von $[\text{Rh}_2(\text{acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-AsMe}_3)]$ mit einem großen Überschuß Trimethylsilylchlorid bildeten sich nach fünf Stunden für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle. Die Verbindung **7** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). In der asymmetrischen Einheit befinden sich jeweils ein halbes Molekül **7A** und **7B** neben zwei Molekülen Benzol. Da sich die beiden Moleküle nur geringfügig unterscheiden, ist in Abbildung 1 lediglich **7A** dargestellt.

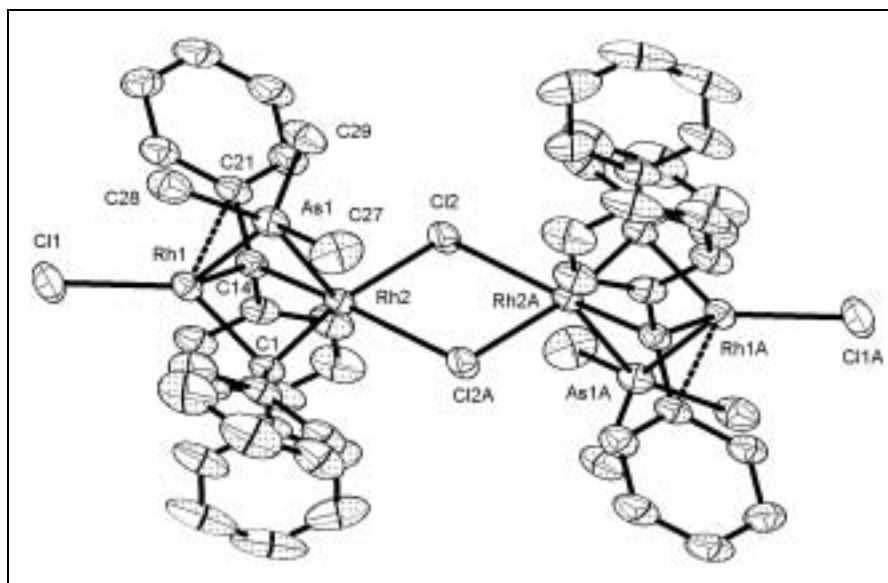


Abbildung 1. Molekülstruktur von **7** im Kristall

Die Verbindung **7** liegt wie auch der analoge PMe_3 -Komplex **5** im Kristall als dimere Einheit vor, die im Mittelpunkt des $\{\text{RhCl}_2\text{Rh}\}$ -Vierrings ein Symmetriezentrum besitzt. Die wichtigsten Strukturmerkmale sind die Rh-As-Bindungslängen von 2.5475(4) Å und 2.6731(4) Å (**7A**) bzw. 2.4710(4) Å und 2.7152(4) Å (**7B**). Im Gegensatz zu **5** und zu allen anderen strukturell untersuchten Komplexen mit verbrückenden Phosphan- oder Stibanliganden ist der verbrückende Ligand näher zum niederkoordinierten Rhodiumzentrum orientiert. Bemerkenswert sind auch die unterschiedlich großen As-C-Bindungsabstände im Arsanliganden. Während die P-C-Abstände in den Komplexen **3**, **4** und **5** zwischen 1.79 und 1.84 Å variieren und auch die As-C-Bindungsabstände in allen bisher kristallstrukturanalytisch untersuchten AsMe_3 -Komplexen mit terminalen AsMe_3 -Liganden im Bereich zwischen 1.80 - 2.07 Å liegen, unterscheiden sich die As-C-Abstände in **7** um mehr als 0.5 Å.^[4] Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden.

Ferner sind einige außergewöhnliche Gegebenheiten im Molekülgrundgerüst $\{[\text{ClRh}(\mu\text{-CPh}_2)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2]\}$ festzustellen. Neben einem ungewöhnlich großen Rh1-Rh2-Abstand, der

mit 2.8407(3) Å in **7A** bzw. mit 2.7591(3) Å in **7B** die Summe der Atomradien der Rhodiumzentren übertrifft,^[5] unterscheiden sich die Bindungsabstände Rh1-C1 und Rh1-C14 deutlich voneinander. Das gleiche gilt auch für die Abstände der Carbenkohlenstoffatome und der verbrückenden Chloratome zu Rh2. Es existiert deshalb keine Spiegelebene entlang der Molekülachse wie im Falle des Komplexes **5**. Der Grund für die Verzerrung des Moleküls könnte eine Wechselwirkung zwischen C21 und Rh1 sein, worauf der relativ kurze Abstand Rh1-C21 von 2.559(3) (**7A**) bzw. 2.568(3) Å (**7B**) hindeutet. Einen ähnlich nahen Rh-C-Kontakt findet man auch im Komplex $[\text{Rh}_2(\text{acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$,^[6] dessen Struktur einige Gemeinsamkeiten mit **7A/B** aufweist. Dazu zählen ungleich koordinierte Carbenliganden, ein relativ langer Rh-Rh-Abstand (2.68 Å) und ein vergleichsweise großer Rh-Cl-Abstand (2.48 Å).

Vergleicht man den terminalen Rh-Cl-Abstand in **7A/B** [2.5589(8) Å, 2.4975(8) Å] mit den terminalen Rh-Cl-Bindungsabständen in den Komplexen $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (2.30 Å), $[\text{Rh}_2(\text{acac})\text{Cl}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)]$ (2.31), $[\{\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-PMe}_3)\}_2]$ (2.31 Å) so ist eine deutliche Verlängerung festzustellen. Wechselwirkungen des terminalen Chloroliganden in **7** zu den Benzol- oder zu Nachbarmolekülen sind nicht zu erkennen. Die vermutlich vorhandene Wechselwirkung des *ipso*-C-Atoms eines Phenylrings mit einem Rhodiumatom, die in den Komplexen **3** und **5** erheblich geringer sein sollte (Rh-C_{*ipso*}-Abstände > 2.87 Å) könnte daher auch der Grund für die Dehnung der terminalen Rh-Cl-Bindung in **7** sein.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **7**.

	7A	7B		7A	7B
Rh1-Rh2	2.8407(3)	2.7591(3)	Rh2-C1	1.862(3)	1.803(3)
Rh1-As1	2.5475(4)	2.4710(4)	Rh2-C14	2.157(3)	2.176(3)
Rh2-As1	2.6731(4)	2.7152(4)	Rh2-Cl2	2.3667(7)	2.3431(7)
Rh1-C1	2.129(3)	2.186(3)	Rh2-Cl2A	2.6986(7)	2.6954(7)
Rh1-C14	1.934(3)	1.888(3)	As1-C27	1.970(3)	1.933(3)
Rh1-C21	2.559(3)	2.568(3)	As1-C28	2.228(3)	2.256(3)
Rh1-Cl1	2.5589(8)	2.4975(8)	As1-C29	1.695(3)	1.690(3)

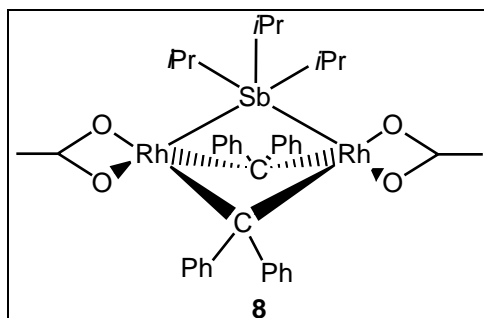
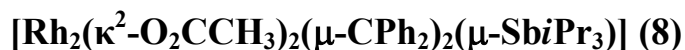
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **7**.

	7A	7B
Rh1-As1-Rh2	65.881(10)	64.080(10)
As1-Rh1-Rh2	59.187(9)	62.263(10)
As1-Rh2-Rh1	54.933(9)	53.657(9)
Rh1-C1-Rh2	90.53(10)	86.95(11)
Rh1-C14-Rh2	87.78(10)	85.21(10)
C1-Rh1-C14	77.91(10)	80.05(11)
C1-Rh2-C14	78.73(10)	82.16(11)
Rh1-Rh2-Cl2	141.653(18)	146.39(2)
C1-Rh2-Cl2	168.26(9)	153.99(9)
C14-Rh2-Cl2A	163.93(8)	173.73(8)
Cl1-Rh1-Rh2	171.03(2)	174.00(2)
Cl2A-Rh2-Cl2	67.18(2)	69.51(2)
Rh2A-Cl2-Rh2	112.82(2)	110.49(2)

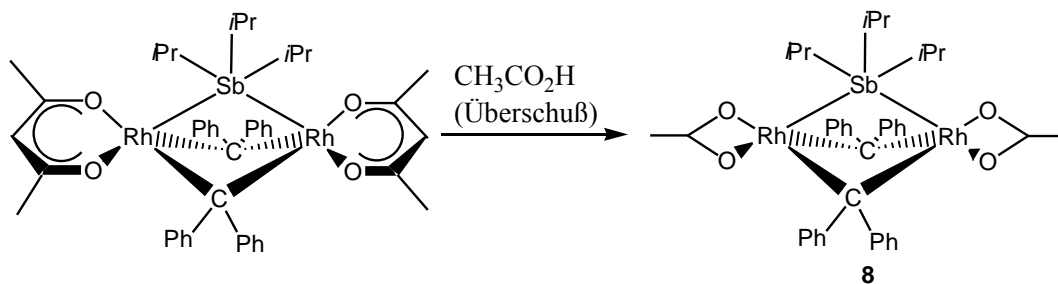
LITERATUR

- [1] a) T. Pechmann, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**; b) T. Pechmann, C. D. Brandt, C. Röger, H. Werner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2398-2401; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2301-2303.
- [2] K. C. H. Lange, T. M. Klapötke in *The chemistry of organic arsenic, antimony and bismuth compounds* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1994**, Kap. 8, S. 327.
- [3] a) P. Schwab, *Dissertation*, Universität Würzburg, **1994**; b) U. Herber, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1996**.
- [4] S. M. Godfrey, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, J. M. Sheffield, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3309-3311.
- [5] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1985**, S. 143.
- [6] a) U. Herber, Dissertation, Universität Würzburg, **2000**; b) U. Herber, B. Weberndörfer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1707-1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1609-1613; c) U. Herber, T. Pechmann, B. Weberndörfer, K. Ilg, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 309-319.

Kristallstrukturanalyse^[1] von



Zur näheren Untersuchung des Einflusses von Chelatliganden auf das Reaktionsverhalten der Stiban-verbrückten Verbindungen gegenüber Phosphanen wurden neben weiteren symmetrischen Komplexen des Typs $[\text{Rh}_2\text{X}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (X = anionischer Chelatligand) auch unsymmetrische Komplexe $[\text{Rh}_2\text{XX}'(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ [X , X' = anionischer Chelatligand ($\kappa^2\text{-acac}$, $\kappa^2\text{-O}_2\text{CCF}_3$, $\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3$)] dargestellt. Bisher war es nicht gelungen, einen Stiban-verbrückten Komplex mit einem Acetatoliganden darzustellen. Während die Natrium- und Kaliumsalze der Essigsäure mit $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ nicht reagieren, bildet sich mit dem entsprechenden Thalliumsalz ein komplexes Produktgemisch.^[2] Der Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**8**) ist durch Umsetzung von $[\text{Rh}_2(\text{acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ mit einem großen Überschuß Essigsäure analysenrein erhältlich. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten von **8** entsprechen den Erwartungen. Die IR-Daten [$\nu_{\text{asym}}(\text{OCO}) = 1525$, $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO}) = 1452 \text{ cm}^{-1}$] lassen eindeutig auf eine chelatisierende Koordination der Acetatoliganden schließen.^[3]



Um detaillierte Informationen über die Metall-Ligand-Bindungsverhältnisse zu erhalten, wurde der Zweikernkomplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ (**8**) kristallstruktur-

analytisch untersucht. Geeignete Einkristalle bildeten sich beim langsamen Eindampfen einer gesättigten Lösung von **8** in Benzol. Das Ergebnis der Strukturuntersuchung ist in Abbildung 1 dargestellt. Ausgewählte Daten sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Der Komplex **8** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Die asymmetrische Einheit enthält neben dem Komplex ein Molekül Benzol.

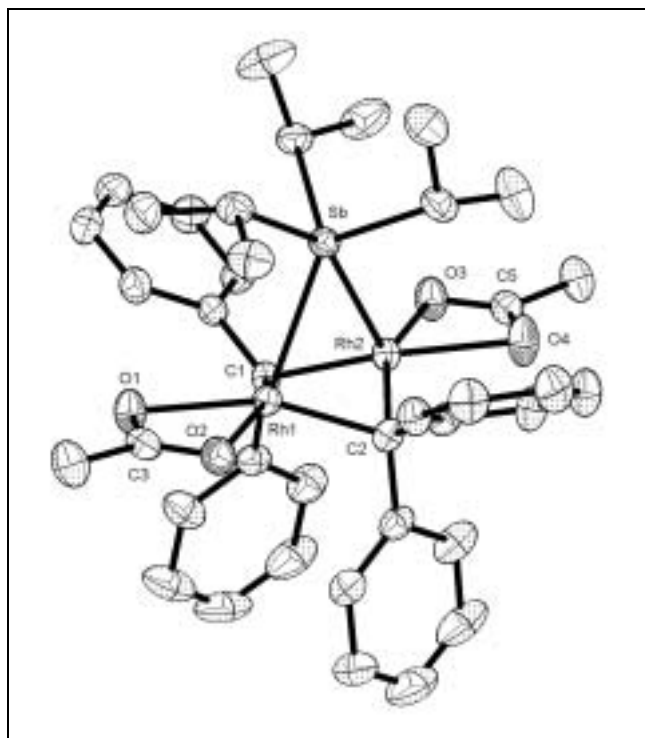


Abbildung 1. Molekülstruktur von **8** im Kristall

Wie der Abbildung 1 zu entnehmen ist, ähnelt die Struktur der zentralen Moleküleinheit $\{\text{Rh}(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)\text{Rh}\}$ von **8** stark derjenigen des Komplexes $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$.^[4] Der Rh-Rh-Abstand [2.5429(3) Å], die Rh-C- [1.992(2)-2.008(2) Å] und die Rh-Sb-Abstände [2.6902(2) und 2.7126(2) Å] unterscheiden sich kaum von den Werten des Dichloro-Komplexes [Rh-Rh: 2.5349(5), Rh-C: ca. 2.0, Rh-Sb: 2.6868(5) und 2.6695(5) Å]. Offensichtlich hat die formale Substitution der Chloro- durch die chelatisierenden Acetatliganden und der damit verbundenen Erhöhung der Koordinationszahl der Rhodiumzentren von vier auf fünf keinen merklichen Einfluß auf die Geometrie des zentralen Molekülfragments.

Im Gegensatz zum Komplex $[\text{Rh}_2(\kappa^2\text{-acac})_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-CO})]$,^[2, 5] in dem die anionischen Chelatliganden zueinander propellerartig angeordnet sind, liegen die Sauerstoffatome der Acetatliganden von **8** in einer Ebene. Die Acetatliganden sind chelatartig koordiniert. Die

Rh-O-Abstände unterscheiden sich nur unwesentlich. Die Winkel Rh1-Rh2-C5 und Rh2-Rh1-C3 sind wie der Winkel Rh-Rh-Cl in $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-CPh}_2)_2(\mu\text{-SbiPr}_3)]$ annähernd 180° .

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **7**.

Rh1-Rh2	2.5429(3)	Rh1-O1	2.2192(16)
Rh1-Sb	2.6902(2)	Rh1-O2	2.2455(16)
Rh2-Sb	2.7126(2)	Rh2-O3	2.1994(17)
Rh1-C1	2.005(2)	Rh2-O4	2.2305(17)
Rh1-C2	2.008(2)	Rh1-C3	2.582(2)
Rh2-C1	1.997(2)	Rh2-C5	2.575(2)
Rh2-C2	1.992(2)		

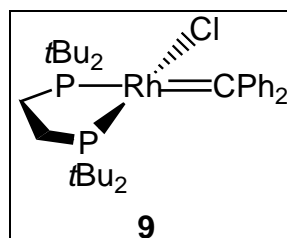
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **8**.

Rh1-Sb-Rh2	56.154(6)	O3-Rh2-O4	58.57(6)
Rh1-Rh2-Sb	61.478(7)	O1-C3-O2	119.6(2)
Rh2-Rh1-Sb	62.368(6)	O3-C5-O4	118.6(2)
Rh1-C1-Rh2	78.89(8)	Rh1-Rh2-C5	179.66(6)
Rh1-C2-Rh2	78.94(8)	Rh2-Rh1-C3	178.45(6)
O1-Rh1-O2	58.48(6)		

LITERATUR

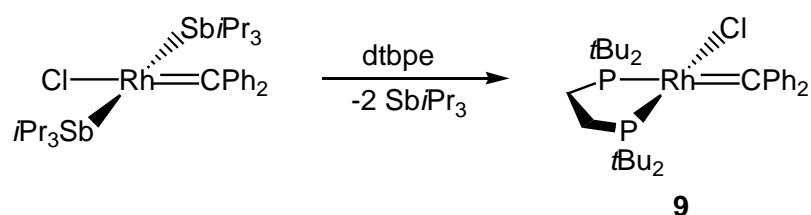
- [1] T. Pechmann, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**.
- [2] U. Herber, Dissertation, Universität Würzburg, **2000**.
- [3] S. D. Robinson, M. F. Uttley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1912-1920.
- [4] a) P. Schwab, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**; b) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 82-84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 97-99; c) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331-336; d) P. Schwab, J. Wolf, N. Mahr, P. Steinert, U. Herber, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4471-4478.
- [5] a) U. Herber, B. Weberndörfer, H. Werner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1707-1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1609-1613; b) U. Herber, T. Pechmann, B. Weberndörfer, K. Ilg, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 309-319.

Kristallstrukturanalyse^[1] von
***cis*-[RhCl(=CPh₂)(κ²-dtbpe)] (9)**



Die Synthese und Reaktivität von Carben-Übergangsmetallverbindungen ist von ungebrochener Aktualität. Dabei sind die Alkylidenspezies nicht nur für die Olefinmetathese^[2] von Bedeutung, sondern werden auch in der Olefinpolymerisation^[3] als Zwischenstufen diskutiert. Carbenkomplexe mit nicht-heteroatomstabilisierten Carbenliganden des Rhodiums sind jedoch erst Mitte der 90er Jahre bekannt geworden.^[4] Das quadratisch-planare *trans*-[RhCl(=CPh₂)(SbiPr₃)₂] ist durch Umsetzung von *trans*-[RhCl(C₂H₄)(SbiPr₃)₂] mit N₂CPh₂ zugänglich. Die analogen Phosphankomplexe erhält man durch Substitution von SbiPr₃ gegen PR₃. Untersuchungen von P. Schwab und E. Bleuel haben gezeigt, daß es bei der Umsetzung von Verbindungen des Typs *trans*-[RhCl(=CPh₂)L₂] (L = PiPr₃, PiPr₂Ph, PiPrPh₂, PPh₃, SbiPr₃) mit Ethylen spontan zu C-C-Verknüpfungsreaktionen kommt.^[5] Ein konstantes Strukturmerkmal aller bisher dargestellter Bis(stiban)- und Bis(phosphan)-Carbenkomplexe ist die *trans*-ständige Anordnung der Stiban- bzw. Phosphanliganden. So erschien die Synthese eines Komplexes des Typs *cis*-[RhCl(=CPh₂)L₂] von Interesse, da für ihn eine abweichende Reaktivität in C-C-Verknüpfungsreaktionen zu erwarten ist.

Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß in Bis(phosphan)carben-Komplexen des Rutheniums die Substitution zweier *trans*-ständiger Phosphanliganden durch Chelatphosphate zur Bildung von Carbenkomplexen mit *cis*-ständigen Phosphanliganden führt.^[6] Dieser Syntheseroute folgend wird auch *cis*-[RhCl(=CPh₂)(κ²-dtbpe)] (9) ausgehend von [RhCl(=CPh₂)(SbiPr₃)₂] Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan dargestellt.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von **9** in Toluol auf -25°C erhalten. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15). Neben **9** befindet sich ein halbes Solvenzmolekül (Toluol) in der asymmetrischen Einheit. Die vier höchsten Restelektronendichten befinden sich im Bereich einer *t*Bu-Gruppe von P2. Sie konnten aber einer eventuellen Fehlordnung nicht zugeordnet werden.

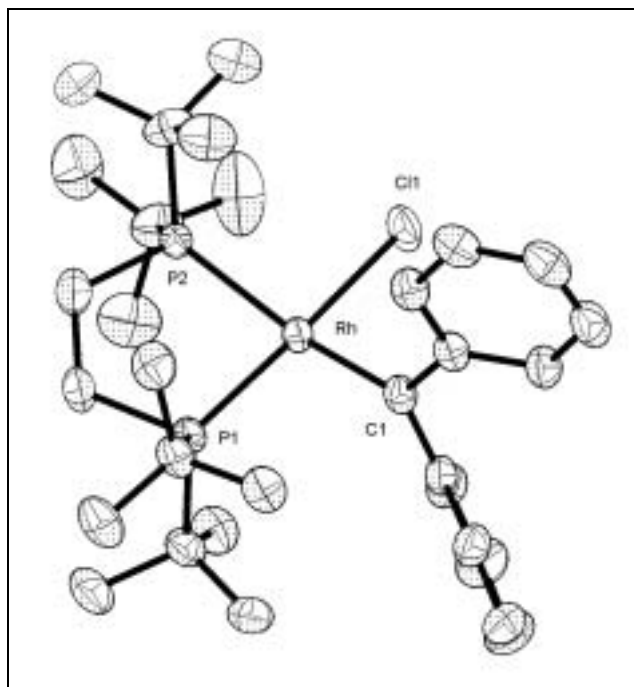


Abbildung 1. Molekülstruktur von **9** im Kristall

Wie Abbildung 1 zeigt, liegt das Metallzentrum in **9** quadratisch-planar koordiniert vor, wobei die beiden Phosphordonoren *cis* zueinander stehen. Die Abstände und Winkel im Phosphanliganden und der Bißwinkel P1-Rh-P2 [$86.54(2)^{\circ}$] stimmen gut mit denjenigen anderer dtbpe-Komplexe überein.^[6b,7] Mit $99.07(7)^{\circ}$ weicht der Winkel Cl-Rh-P1 deutlich von dem Idealwinkel von 90° ab, womit dem sterischen Anspruch der benachbarten *tert*-Butylgruppe Rechnung getragen wird. Die Auslenkung des Carbenkohlenstoff- bzw. des Chloratoms aus der Ebene P1-Rh-P2 ist mit -0.2046 \AA bzw. 0.1979 \AA gering (Abbildung 2). Mit 68.5° ist der durch die Ebenen Cl1-Rh-P1 und C1, C2 und C8

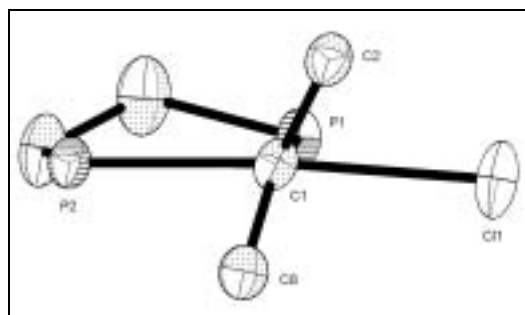


Abbildung 2. Ansicht entlang der C1-Rh-Bindungsachse (ohne Substituenten).

eingeschlossene Winkel nur wenig kleiner als im vergleichbaren Rh(I)-Carbenkomplex *trans*-[RhCl(=CPh₂)(PiPr₃)₂] mit 69.5°.^[4a] Ein Vergleich der Bindungslängen in **9** mit den entsprechenden in *trans*-[RhCl(=CPh₂)(PiPr₃)₂] ergibt, daß die Rh-C_{Carben}-Bindung mit 1.925(2) Å gegenüber 1.876(3) Å verlängert erscheint. Einhergehend damit sind die Bindungen zu den *ipso*-Arylkohlenstoffatomen verkürzt. Der Rh-Cl1-Abstand in **9** ist von 2.441(1) Å auf 2.4118(6) Å verkürzt, was ebenso wie die Verlängerung der Rh-C_{Carben}-Bindung auf den *trans*-Einfluß der Phosphanliganden zurückzuführen ist.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **9**.

Rh-C1	1.925(2)	Rh-P1	2.2829(6)
Rh-Cl	2.4118(6)	Rh-P2	2.4306(6)
C1-C2	1.475(3)	C1-C8	1.474(3)

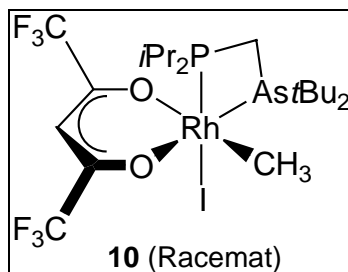
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **9**.

P1-Rh-P2	86.54(2)	Cl-Rh-P1	99.07(7)
P2-Rh-Cl	89.63(2)	P1-Rh-Cl	173.91(2)
Cl-Rh-C1	85.26(7)	C1-Rh-P2	171.70(8)

LITERATUR

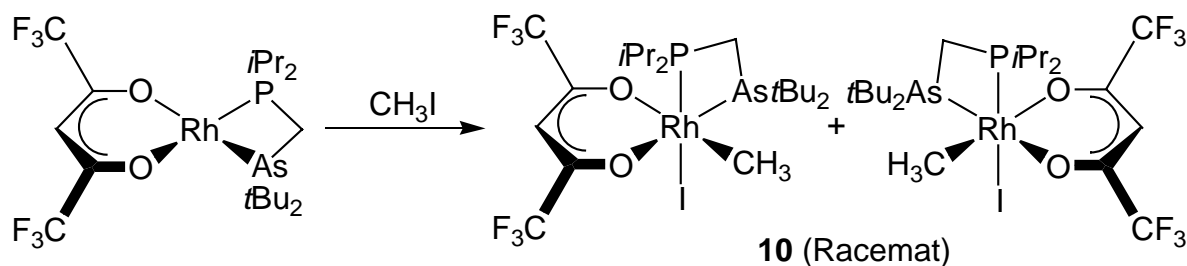
- [1] T. Pechmann, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**.
- [2] a) T. J. Katz, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *16*, 283-317; b) R. H. Grubbs, *Prog. Inorg. Chem.* **1978**, *24*, 1-50; c) N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 449-492; d) R. H. Grubbs in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg. G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Bd. 8, Pergamon Press, Oxford, **1982**, Kap. 54; e) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, London, **1983**; f) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158-165.
- [3] inter alia: a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-5478; b) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danuso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708-1710; c) H. J. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149; d) W. Röhl, H. H. Brintzinger, B. Riegler, R. Zolk, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 339-3451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 279-

- 280; e) J. Skupinska, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613-648; f) G. Erker, C. Fritze, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 204-206; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 199-201.
- [4] a) P. Schwab, N. Mahr, J. Wolf, H. Werner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1498-1500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1480-1482; b) P. Schwab, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3415-3425; c) H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 331-336 d) H. Werner, P. Schwab, E. Bleuel, N. Mahr, P. Steinert, J. Wolf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1375; e) E. Bleuel, B. Weberndörfer, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 502.
- [5] a) P. Schwab, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**; b) E. Bleuel, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2000**.
- [6] a) H. Werner, S. Jung, P. González-Herrero, K. Ilg, J. Wolf, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1957-1961; b) M. A. O. Volland, B. F. Straub, I. Gruber, F. Rominger, P. Hofmann, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617*, 288-291.
- [7] a) T. Gottschalk-Gaudig, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5241-5245; b) M. Harada, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3472; c) B. Ebbinghaus, M. T. Madigan, C. E. Osterberg, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1988**, *44*, 21-23.

Kristallstrukturanalyse^[1] von

Im Gegensatz zu Bis(phosphino)methanen sind die Koordinationseigenschaften der entsprechenden Arsino(phosphino)methane bisher nur wenig untersucht worden.^[2] Ein Grund dafür mag der schwierigere synthetische Zugang zu dieser Verbindungsklasse sein. Erst in jüngster Zeit wurden im eigenen Arbeitskreis die ersten Vertreter von Arsino(phosphino)methanen mit ausschließlich Alkylgruppen an den Donoratomen hergestellt und ihre Koordinationsfähigkeit gegenüber Rhodium(I) und Palladium(II) untersucht (vgl. mit **11**).^[3] Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde auch die Rhodium(III)-Verbindung **10** synthetisiert. Von quadratisch-planaren, koordinativ ungesättigten Rhodium(I)-Komplexen weiß man, daß sie relativ leicht oxidative Additionsreaktionen eingehen.^[4] Beispiele dafür sind die oxidative Addition von CH_3I an $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{PPh}_3)_2]$ ^[5] und an $[\text{Rh}(\beta\text{-Diketonato})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ ^[6].

Setzt man den wegen seiner Instabilität nur *in situ* generierten Komplex $[\text{Rh}(\text{f}_6\text{-acac})(\kappa^2\text{-As}, P\text{-}t\text{Bu}_2\text{AsCH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)]$ mit CH_3I um, so entsteht ein Gemisch aus zwei nicht voneinander abtrennbaren Stereoisomeren, die in einem Verhältnis von 3.8:1 anfallen. Die spektroskopische Analyse ergab, daß der Methyligand in *cis*-Position zu dem Phosphanliganden steht.^[1] Um die Struktur des Hauptproduktes aufzuklären, wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.



Geeignete Einkristalle bildeten sich durch langsame Diffusion von Et₂O in eine gesättigte Lösung von **10** in CH₂Cl₂. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14).

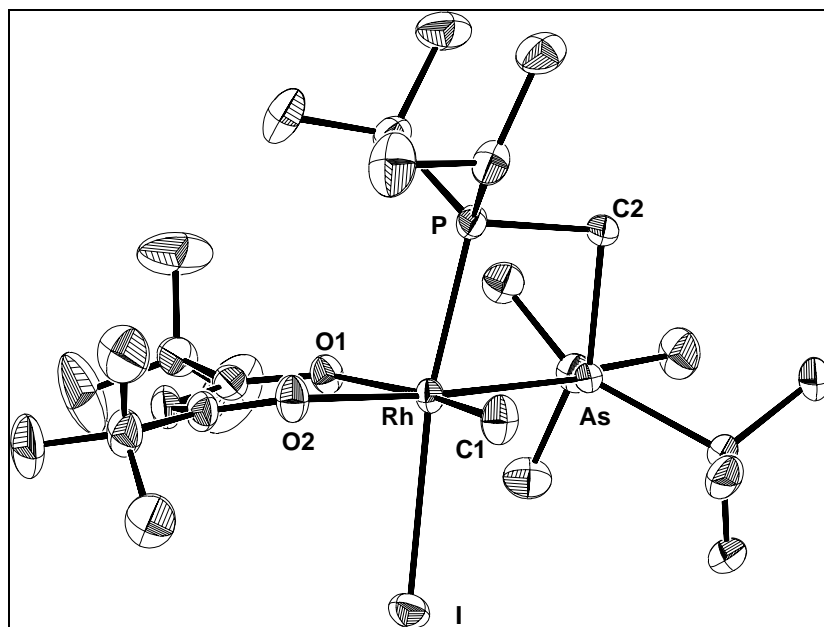
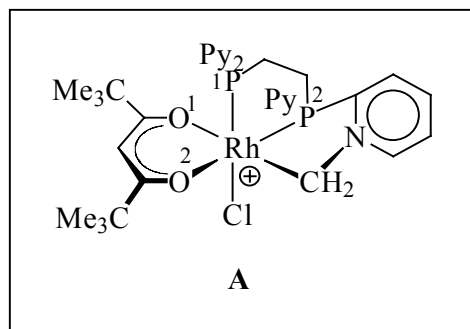


Abbildung 1. Molekülstruktur von **10** im Kristall.

Abbildung 1 zeigt für das C₁-symmetrische Molekül eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie. Der Winkel P-Rh-As [74.82(2)°] und die Planarität des RhPCH₂As-Vierringes (Winkelsumme 358.7°) stimmen gut mit den Daten von [$\{\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\}\{\text{Rh}(\kappa^2\text{-As},P\text{-}t\text{Bu}_2\text{AsCH}_2\text{PiPr}_2)\}(\mu\text{-Cl})_2$] [74.90(8)°]^[1] überein. Im Bis(phosphino)methan-Komplex [$\text{Rh}(\text{f}_6\text{-acac})(\kappa^2\text{-}P,P\text{-Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2)$]^[7] beträgt dieser dagegen nur 73.7(2)°. Der Winkel As-C2-P [95.48(10)°] in **10** stimmt gut mit dem Winkel P-C-P von [$\text{RhI}_3(\text{NCMe})(\kappa^2\text{-}P,P\text{-Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)$] [95.7(4)°]^[8] überein, er ist aber größer als der entsprechende P-C-P-Winkel in [$\{\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\}\{\text{Rh}(\kappa^2\text{-As},P\text{-}t\text{Bu}_2\text{AsCH}_2\text{PiPr}_2)\}(\mu\text{-Cl})_2$] [91.7(4)°]^[1] und [$\text{Rh}(\text{f}_6\text{-acac})(\kappa^2\text{-}P,P\text{-Cy}_2\text{PCH}_2\text{PCy}_2)$] [91.4(2)°]. Die Bindungslänge Rh-P liegt mit 2.2695(7) Å im normalen Bereich [2.256(2)-2.302(2) Å] für Rhodium(III)-Komplexe, die ebenfalls einen Iodoliganden in *trans*-Position zu einem Phosphan aufweisen. Auch der Rh-I-Abstand dieser Verbindungen [2.7024(19)-2.7551(1) Å] weicht nur geringfügig von dem für **10** gefundenen Wert von 2.7600(5) Å ab.^[8,9] Die Rh-As-Bindung ist mit 2.3876(7) im Vergleich zu der von [$\{\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})\}\{\text{Rh}(\kappa^2\text{-As},P\text{-}t\text{Bu}_2\text{AsCH}_2\text{PiPr}_2)\}(\mu\text{-Cl})_2$] [2.306(2) Å] verlängert. Die ungleichen *trans*-Einflüsse des Methyl- bzw. Arsanliganden führen zu einem signifikanten



Unterschied der Rh-O-Bindungslängen von etwa 0.1 Å [Rh-O1 2.2078(15) Å, Rh-O2 2.1108(16) Å]. Für [Rh(f₆-acac)(κ²-Cy₂PCH₂PCy₂)] beträgt der Rh-O-Abstand jeweils 2.10(1) Å.^[7] Interessant ist ein Vergleich der Rh-O- und Rh-C-Abstände von **10** mit den entsprechenden Bindungs-längen der strukturell

verwandten kationischen Ylid-Rhodium(III)-Verbindung **A**.^[10] Die Rh-C-Bindung von **10** mißt 2.072(2) Å, während der Abstand Rh-C in **A** mit 2.023(3) Å deutlich kleiner ist. Wie im Fall von **10** sind die Bindungslängen Rh-O1 [2.149(2) Å, *trans* zu C] und Rh-O2 [2.093(3) Å, *trans* zu P2] unterschiedlich, auch für **A** ist wie bei **10** die Rh-O1-Bindung deutlich länger.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **10**.

Rh-C1	2.072(2)	Rh-O1	2.2078(15)
Rh-P	2.2696(7)	Rh-O2	2.1108(16)
Rh-As	2.3876(7)	As-C2	1.976(2)
Rh-I	2.7600(5)	P-C2	1.847(2)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **10**.

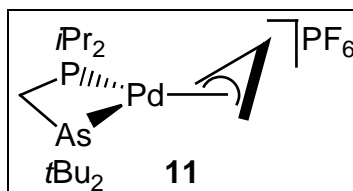
As-C2-P	95.48(10)	P-Rh-As	74.82(2)
C2-As-Rh	90.57(6)	C2-P-Rh	97.78(7)
O1-Rh-As	96.23(4)	C1-Rh-As	94.94(7)
O2-Rh-As	85.63(10)	O2-Rh-C1	83.26(8)
P-Rh-I	170.860(15)		

LITERATUR

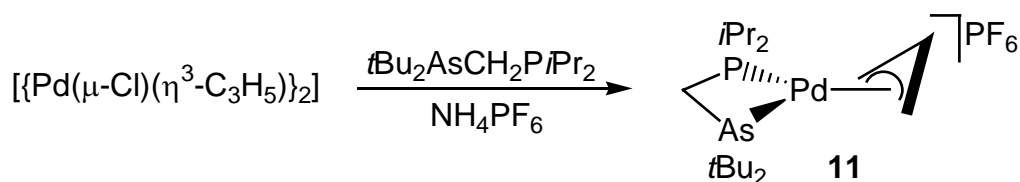
- [1] a) U. Schmidt, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**; b) H. Werner, U. Schmidt, B. Weberndörfer, C. D. Brandt, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2002**, 628, 2383-2394.
- [2] a) C. A. McAuliffe, *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic and Antimony*, Wiley, New York **1973**; b) W. Levason, C. A. McAuliffe, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam **1977**.
- [3] a) M. Manger, J. Wolf, M. Laubender, M. Teichert, D. Stalke, H. Werner, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1442; b) J. Wolf, M. Manger, U. Schmidt, G. Fries, D. Barth, B.

- Weberndörfer, D. A. Vivic, W. D. Jones, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1867.
- [4] a) J. K. Stille, K. S. Y. Lau, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 434-442; b) G. J. Lamprecht, G. J. van Zyl, J. G. Leipoldt, J. G. Leipoldt, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 69-72.
- [5] D. M. Barlex, M. J. Hacker, R. D. W. Kemmit, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 425-430.
- [6] a) S. S. Basson, J. G. Leipoldt, J. T. Nel, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *84*, 167-172; b) G. J. van Zyl, G. J. Lamprecht, J. G. Leipoldt, T. W. Swaddle, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *143*, 223-227.
- [7] W. Leitner, M. Bühl, R. Fornika, C. Six, W. Baumann, E. Dinjus, M. Kessler, C. Krüger, A. Ruffínska, *Organometallics* **1999**, *18*, 1196-1206.
- [8] F. A. Cotton, K. R. Dunbar, C. T. Eagle, L. R. Falvello, S.-J. Kang, A. C. Price, M. G. Verbruggen, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *184*, 35-42.
- [9] L. Gonsalvi, H. Adams, G. J. Sunley, E. Ditzel, A. Haynes, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11233-11234.
- [10] P. J. Fennis, P. H. M. Budzelaar, J. H. G. Frijns, A. G. Orpen, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *393*, 287-298.

Kristallstrukturanalyse^[1] von



Im Zusammenhang mit den Untersuchungen zum Koordinationsverhalten von Arsino(phosphino)methanen (vgl. Diskussion der Kristallstrukturanalyse von **10**) wurden neben den oben erwähnten Rhodium-Verbindungen auch Palladium(II)-Komplexe dargestellt. Die Ergebnisse bei den Rhodium-Komplexen zeigten, daß Arsino(phosphino)methane dabei sowohl als bi- als auch als monodentate Liganden fungieren können.^[2] Im Zuge dieser Arbeiten wurde der kationische Allyl-Palladium(II)-Komplex durch die Umsetzung von $[\{\text{Pd}(\mu\text{-Cl})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2]$ mit $t\text{Bu}_2\text{AsCH}_2\text{P}i\text{Pr}_2$ in Gegenwart von NH_4PF_6 erhalten. Zur Absicherung des aus NMR-spektroskopischen Daten erhaltenen Strukturvorschlags für den kationischen Allylkomplex wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **11** durchgeführt.



Geeignete Einkristalle bildeten sich bei Raumtemperatur durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von **11** in CH_2Cl_2 . Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen polaren Raumgruppe P2_1 (Nr. 4). Abbildung 1 zeigt, daß das Kation durch die Abwinkelung des Allyliganden eine C_s -Symmetrie aufweist. Der absolute Strukturparameter x beträgt $-0.0025(66)$ und bestätigt die richtige Konfiguration des Moleküls.^[3]

Die Strukturanalyse zeigt die chelatisierende Koordination des Arsino(phosphino)methanliganden, wobei die Bindungslängen Pd-P1 und Pd-As mit $2.3079(12)$ Å bzw. $2.4063(6)$ Å ca. 0.06 Å länger sind als im neutralen Komplex $[\text{PdCl}_2(\kappa^2\text{-As},P\text{-}t\text{Bu}_2\text{AsCH}_2\text{P}i\text{Pr}_2)]$.^[1] Die Pd-P1-Bindungslänge liegt aber im Bereich der Pd-P-Abstände anderer Allylpalladium(II)-

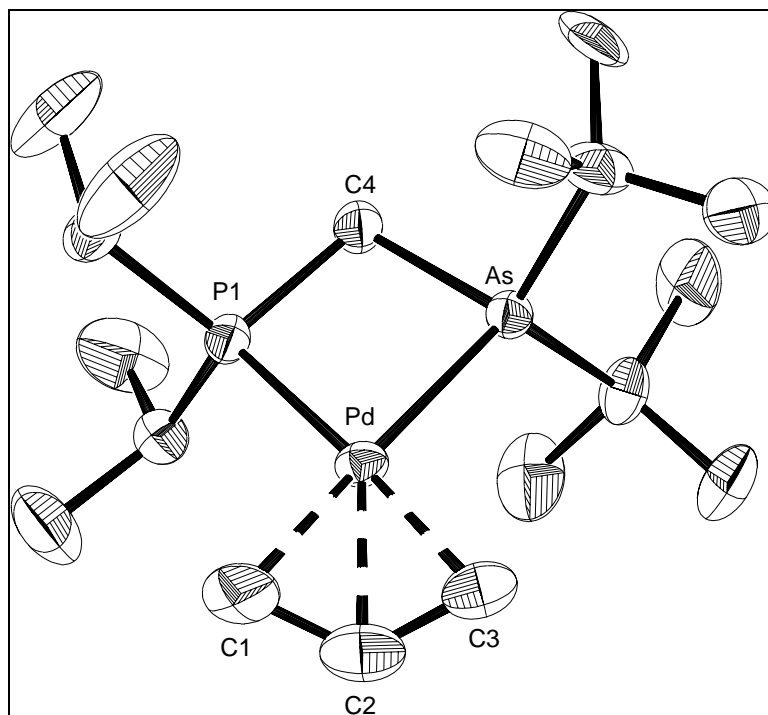


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations von **11** im Kristall.

Komplexe mit Phosphanliganden [2.265(2)-2.331(4) Å].^[4] Der Pd-C1-Abstand ist etwas kürzer (um 0.03 Å) als der Pd-C3-Abstand, was wahrscheinlich auf den stärkeren *trans*-Einfluß des Phosphan- verglichen mit dem Arsanliganden zurückzuführen ist. Die Bindungslängen und -winkel des Allylsystems liegen in den dafür typischen Bereichen.^[4,5] Trotz der positiven Ladung von **11** ist der Bißwinkel As-Pd-P1 mit 74.81(2)° nahezu identisch zu demjenigen in [PdCl₂(κ²-As,*P*-*t*Bu₂AsCH₂PiPr₂)]. Die Ebene durch die Allylkohlenstoffe C1-C3 ist nicht rechtwinklig zu der Ebene durch die Palladium-, Arsen- und Phosphoratome, sondern vom Metallzentrum weggebogen (Diederwinkel von 116.1°).

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **11**.

Pd-As	2.4063(6)	Pd-C2	2.162(4)
Pd-P1	2.3079(12)	Pd-C3	2.197(4)
As-C4	1.973(3)	C1-C2	1.371(7)
P1-C4	1.848(3)	C2-C3	1.361(7)
Pd-C1	2.169(3)		

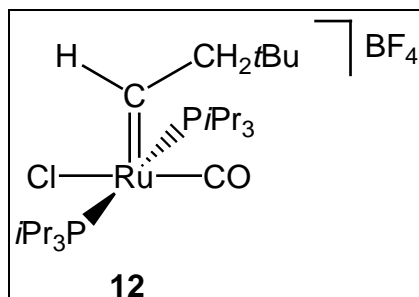
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **11**.

As-Pd-P1	74.81(2)	C4-P1-Pd	97.11(10)
As-C4-P1	97.09(14)	C3-C2-C1	123.7(4)
C4-As-Pd	90.70(9)		

LITERATUR

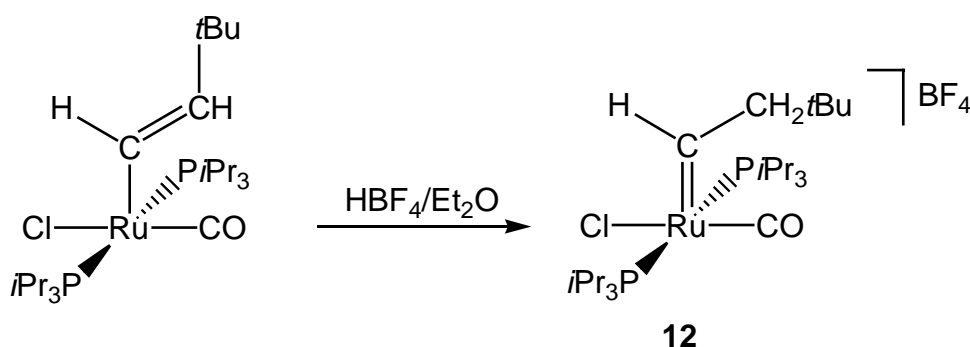
- [1] a) U. Schmidt, Dissertation, Universität Würzburg 2001; b) U. Schmidt, K. Ilg, C. D. Brandt, H. Werner, *J. Chem. Soc.* **2002**, 2815-2824.
- [2] a) J. Wolf, M. Manger, U. Schmidt, G. Fries, D. Barth, B. Weberndörfer, D. A. Vicić, W. D. Jones, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1867-1875; b) H. Werner, M. Manger, U. Schmidt, M. Laubender, B. Weberndörfer, *Organometallics* **1998**, *17*, 2619-2627; c) H. Werner, U. Schmidt, B. Weberndörfer, C. D. Brandt, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2002**, *628*, 2383-2394.
- [3] a) H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876; b) G. Bernadinelli, H. D. Flack, *Acta Crstallogr., Sect. A* **1985**, *41*, 500.
- [4] a) F. Ozawa, T. Son, S. Ebina, K. Osakada, A. Yamamoto, *Organometallics* **1992**, *11*, 171-176; b) M. Yamaguchi, M. Yabuki, T. Yamagishi, M. Kondo, S. Kitagawa, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 199-202; c) A. Ohsuka, T. W. Wardhana, H. Kurosawa, I. Ikeda, *Organometallics* **1997**, *16*, 3038-3043; d) J. Herrmann, P. S. Pregosin, R. Salzmann, A. Albinati, *Organometallics* **1995**, *14*, 3311-3318; e) S. L. James, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *525*, 299-301; f) R. Kuwano, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3236-3237.
- [5] a) A. E. Smith, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 331-337; b) R. Mason, A. G. Wheeler, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2549-2554; c) H. L. Clarke, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *80*, 155-173.

Kristallstrukturanalyse^[1] von



Die Untersuchung der Reaktivität von Vinylidenkomplexen ist Gegenstand vieler Arbeiten auf dem Gebiet der Metallacumulene.^[2] Wie Arbeiten von W. Stür^[3] gezeigt haben, weisen ionische Ruthenium-Verbindungen eine höhere Affinität gegenüber Olefinen und damit eine gesteigerte Reaktivität in Olefinmetathesereaktionen auf. Auch bei Olefinmetathesereaktionen mit Carbin(hydrido)-Komplexen des Typs $[\text{Ru}(\text{H})\text{Cl}(\text{CCH}_3)(\text{S})(\text{L})_2]$ ($\text{S} = \text{Et}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}$) als Präkatalysatoren sind die eigentlich katalytisch aktiven Spezies vermutlich kationische Carbenkomplexe.^[4]

Einen Zugang zu solchen ionischen Carben-Komplexen stellt die Protonierung von Vinyl-Komplexen dar. So führt die Umsetzung von $[\text{RuCl}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CO})(\text{L})_2]$ ($\text{L} = \text{PCy}_3, \text{P}i\text{Pr}_3$) mit etherischer HBF_4 zur Bildung von $[\text{RuCl}(\text{=CHCH}_2t\text{Bu})(\text{CO})(\text{L})_2]\text{BF}_4$.



Um genauere Informationen über die Bindungsverhältnisse zu erhalten, wurde von $[\text{RuCl}(\text{=CHCH}_2t\text{Bu})(\text{CO})(\text{P}i\text{Pr}_3)_2]\text{BF}_4$ (**12**) eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Einkristalle bildeten sich durch langsame Diffusion von Et_2O in eine gesättigte Lösung von **12** in CH_2Cl_2 bei -20°C . Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P}2_1/c$ (Nr. 14). Das Gegenion BF_4^- ist um die Achse B1-F2

rotationsfehlgeordnet. Beide Lagen konnten mit einer Besetzung von 60 : 40 ohne Restriktionen verfeinert werden.

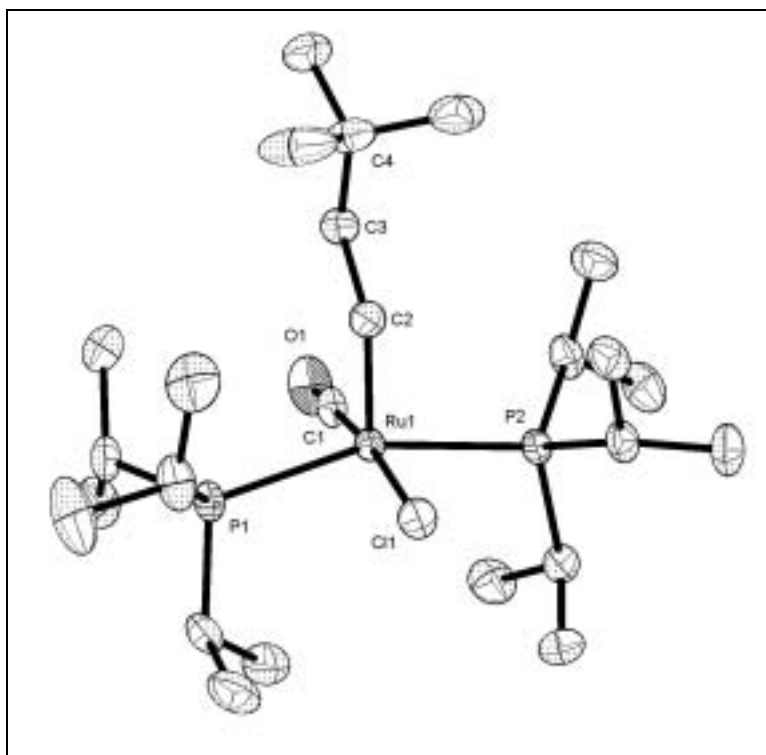


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations von **12** im Kristall.

Wie die Abbildung 1 zeigt, ist das Rutheniumzentrum quadratisch-pyramidal koordiniert, wobei die apikale Position vom Carbenliganden eingenommen wird. Die basale Ebene wird von dem Carbonyl-, dem Chloro- und den Phosphanliganden aufgespannt, wobei die beiden Phosphanliganden und der Carbonyl- und der Chloro-Ligand jeweils *trans*-ständig zueinander angeordnet sind. Wie man an den Winkeln C1-Ru1-Cl1 und P1-Ru1-P2 mit $170.63(8)^\circ$ bzw. $160.24(2)^\circ$ erkennen kann, befindet sich das Rutheniumzentrum oberhalb der basalen Ebene. Die Länge der Ruthenium-Kohlenstoff-Bindung beträgt $1.848(2) \text{ \AA}$ und liegt damit im Bereich der bereits bekannten Bindungslängen in den neutralen Carbenruthenium-Komplexen $[\text{RuCl}_2(=\text{CHCH}_2\text{Ph})(\text{PiPr}_3)_2]$ [$1.813(5) \text{ \AA}$]^[5] und $[\text{RuCl}_2(=\text{CH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})(\text{PCy}_3)_2]$ [$1.839(3) \text{ \AA}$]^[6] sowie dem analogen ionischen Carben-Komplex $[\text{RuCl}(=\text{CHCH}=\text{CPh}_2)(\text{CO})(\text{PiPr}_3)_2]\text{BF}_4$ [$1.874(3) \text{ \AA}$]^[7]. Wie der Torsionswinkel C1-Ru1-C2-C3 von $3.8(2)^\circ$ zeigt, befindet sich der Alkylrest des Carben-Liganden oberhalb des CO-Liganden und weicht so den sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden aus. Die Ru-P-Abstände sind mit $2.4516(6) \text{ \AA}$ bzw. $2.4416(6) \text{ \AA}$ ebenfalls mit denen in den oben genannten Komplexen vergleichbar.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **12**.

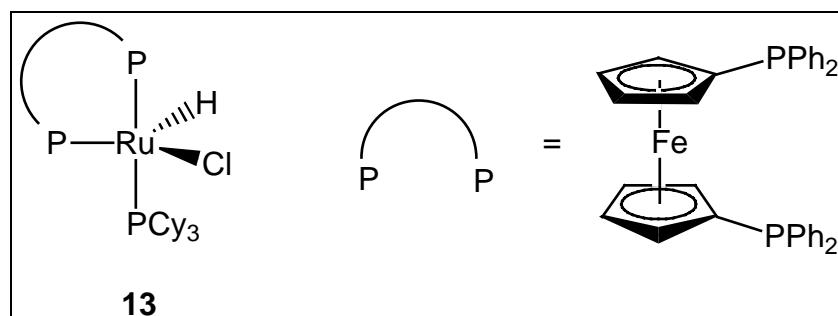
Ru1-C2	1.848(2)	Ru1-C1	1.868(3)
Ru1-P1	2.4516(6)	Ru1-P2	2.4416(6)
Ru1-C11	2.3850(6)	C1-O1	1.103(3)
C2-C3	1.491(3)		

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **12**.

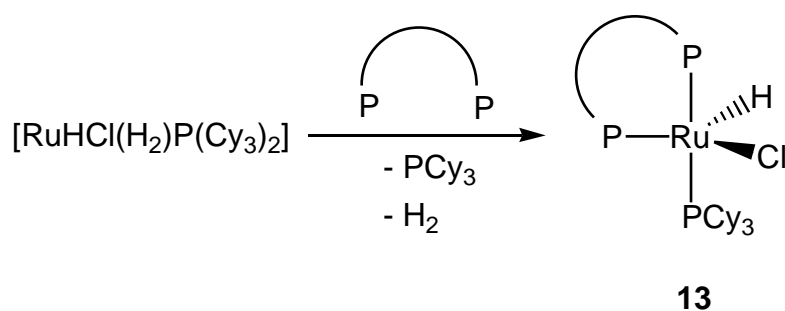
Ru-C2-C3	134.80(18)	Ru1-C1-O1	179.1(2)
C1-Ru1-C11	170.63(8)	P1-Ru1-P2	160.24(2)
C1-Ru1-C2	90.81(10)	P1-Ru1-C2	102.63(7)
C2-Ru1-C11	98.56(7)	P2-Ru1-C2	96.80(7)
P1-Ru1-C11	84.80(2)	P1-Ru1-C1	92.94(7)
P2-Ru1-C11	88.84(2)	P2-Ru1-C11	90.31(7)

LITERATUR

- [1] S. Jung, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.
- [2] Übersichtsartikel: a) M. I. Bruce, A. G. Swincer, *Adv. Organomet. Chem.* **1983**, *22*, 59-128; b) A. B. Antonova, A. A. Iogansson, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Trans.)* **1989**, *58*, 693-710; c) M. I. Bruce, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 197-257; d) H. Werner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1992**, *40*, 435-444.
- [3] W. Stüer, Dissertation, Universität Würzburg, **1999**.
- [4] a) M. A. O. Volland, C. Adlhart, C. A. Kiener, P. Chen, P. Hofmann, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4621-4632; b) C. Adlhart, M. A. O. Volland, P. Hofmann, P. Chen, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 3306-3311.
- [5] C. Grünwald, O. Gevert, J. Wolf, P. González-Herrero, H. Werner, *Organometallics* **1996**, *15*, 1960-1962.
- [6] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503-5511.
- [7] M. A. Esteruelas, F. J. Lahoz, E. Oñate, L. A. Oro, B. Zeier, *Organometallics* **1994**, *13*, 4258-4265.

Kristallstrukturanalyse^[1] von**[RuHCl(dppf)(PCy₃)] (13)**

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung ionischer Carben-Komplexe (vgl. Kristallstrukturanalyse von **12**) besteht in der Umsetzung von Hydrido-Komplexen mit terminalen Alkinen und anschließender Protonierung des entstandenen Vinyl-Komplexes. Enthält der so gebildete Carben-Komplex der Form $[\text{RuCl}(\text{=CHR})(\text{L})_2(\text{L}')]]$ zwei unterschiedliche Phosphanliganden, von denen L' schwächer an das Rutheniumzentrum gebunden ist, so sollte die Bildung der katalytisch aktiven Spezies erleichtert sein. Versuche, die erforderlichen Hydrido-Vorstufen der Form $[\text{RuHCl}(\text{L})_2(\text{L}')]]$ darzustellen, führten jedoch zu nicht trennbaren Gemischen. Erst die Umsetzung von $[\text{RuHCl}(\text{H}_2)(\text{PCy}_3)_2]$ mit dppf, einem Chelatphosphan, ergab den gewünschten Hydrido-Chloro-Komplex $[\text{RuHCl}(\text{dppf})(\text{PCy}_3)]$.



In Lösung zeigt **13** bei Raumtemperatur ein dynamisches Verhalten, das sich NMR-spektroskopisch nachvollziehen läßt. Unterhalb von 263 K erscheint im ³¹P-NMR-Spektrum für jedes Phosphoratom ein eigener Signalsatz, dessen Interpretation zu obigem Strukturvorschlag geführt hat. Zur Absicherung der Struktur von **13** wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.

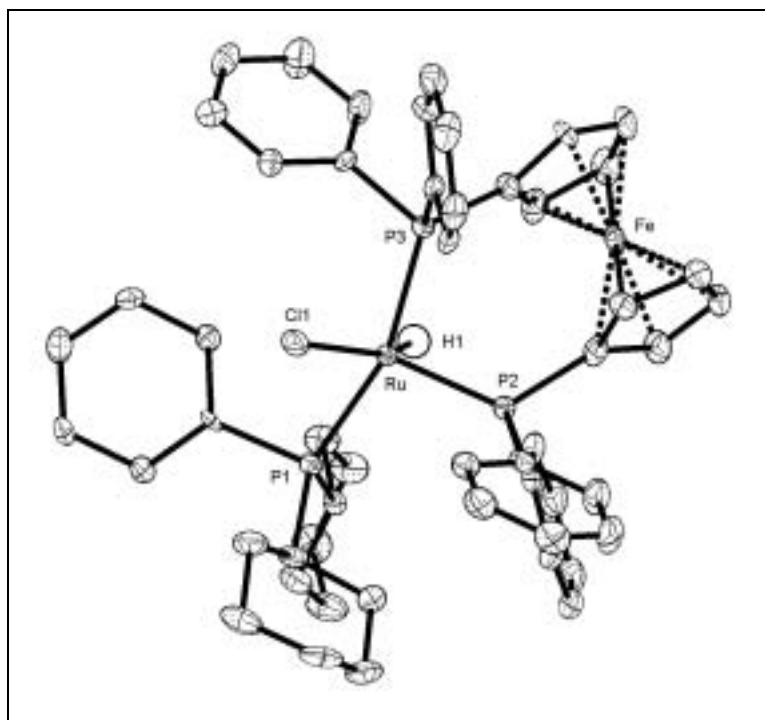


Abbildung 1. Molekülstruktur von **13** im Kristall.

Geeignete Einkristalle bildeten sich durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **13** in CH_2Cl_2 auf -20°C . Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Das hydridische Wasserstoffatom H1 konnte in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit festgelegtem Temperaturfaktor U_{eq} verfeinert werden. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekül CH_2Cl_2 .

Das Rutheniumzentrum in **13** besitzt eine trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre, wobei die apikalen Positionen von P1 und P3 [$\text{P1-Ru-P3 } 158.69(4)^\circ$] besetzt werden, während H1, Cl1 und P2 die trigonale Grundfläche aufspannen. Dieses äußert sich auch in den um ca. 0.1 Å differierenden Bindungslängen Ru-P2 [$2.1983(15) \text{ \AA}$] und Ru-P3 [$2.3040(14) \text{ \AA}$]. Die Abweichung von der Idealgeometrie zeigt sich besonders deutlich im Winkel P2-Ru-P3 mit $97.87(5)^\circ$, der durch den Ferrocenylrest festgelegt wird. Wie Abbildung 1 anschaulich verdeutlicht, wird das Rutheniumzentrum durch die sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden stark abgeschirmt. In dieser starken Abschirmung liegt wahrscheinlich die Ursache, daß bei der Umsetzung von **13** mit Phenylacetylen die Bildung des entsprechenden Vinylkomplexes nicht beobachtet wird.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **13**.

Ru-H1	1.5010	Ru1-Cl1	2.4619(13)
Ru-P1	2.4218(14)	Ru-P2	2.1983(15)
Ru-P3	2.3040(14)		

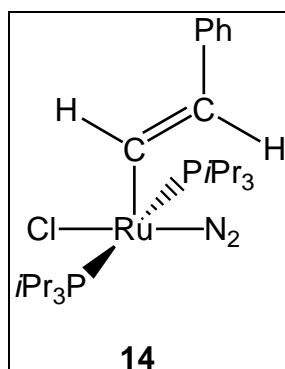
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^{\circ}$] von **13**.

P1-Ru-H1	88.00	P2-Ru-Cl1	124.56(5)
P1-Ru-Cl1	88.80(4)	P2-Ru-P3	97.87(5)
P1-Ru-P2	101.11(5)	P3-Ru-H1	85.47
P1-Ru-P3	158.69(4)	P3-Ru-Cl1	88.36(4)
P2-Ru-H1	80.97	Cl1-Ru-H1	154.35

LITERATUR

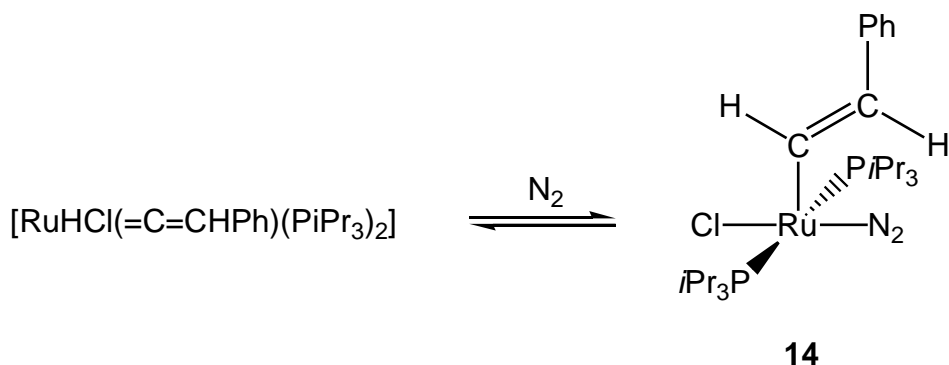
- [1] S. Jung, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.

Kristallstrukturanalyse^[1] von
[RuCl{(E)-(CH=CHPh)}(N₂)(PiPr₃)₂] (14)



Die Reaktivität von Hydrido(vinyliden)-Komplexen ist bereits intensiv untersucht worden. So führt die Reaktion von $[\text{OsHCl}(\text{=C=CHSiMe}_3)(\text{PiPr}_3)_2]$ mit CO oder MeNC nicht zur Bildung ionischer Verbindungen, sondern zu neutralen Vinyl-Komplexen des Typs $[\text{OsCl}\{(E)\text{-CH=CHSiMe}_3\}(\text{L})_2(\text{PiPr}_3)_2]$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{MeNC}$).^[2] Über vergleichbare Umsetzungen von Hydrido(vinyliden)-Komplexen des Rutheniums mit Neutralliganden wie CO wurde dagegen noch nicht berichtet.

Bringt man $[\text{RuHCl}(\text{=C=CHPh})(\text{PiPr}_3)_2]$ mit N₂ zur Reaktion, so stellt man fest, daß ebenso wie durch CO die Wanderung des Hydridliganden auf das α -Kohlenstoffatom des Vinylidenliganden induziert wird.



Zum endgültigen Nachweis der vorgeschlagenen Struktur von $[\text{RuCl}\{(E)\text{-}(\text{CH=CHPh})\}(\text{N}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ (**14**) wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Einkristalle von **14** bildeten sich beim Abkühlen einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan auf -78°C . Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14). Es wurde

eine Positionsfehlordnung für die Chloro- und N₂-Liganden gefunden, die mit einer Besetzung von 80 : 20 ohne Restriktionen verfeinert wurde.

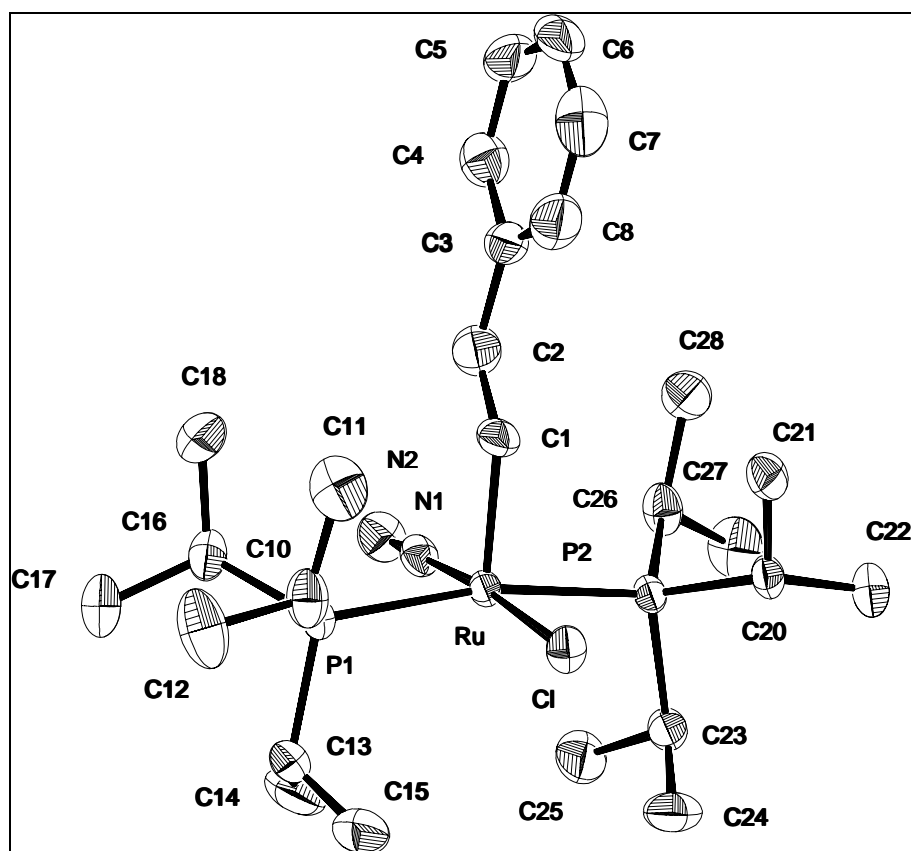


Abbildung 1. Molekülstruktur von **14** im Kristall.

Wie im vergleichbaren ionischen Vinyl-Komplex $[\text{Ru}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{NCMe})_2(\text{PCy}_3)_2]\text{BPh}_4$ ^[1,3] besitzt die Verbindung $[\text{RuCl}\{(E)\text{-}(\text{CH}=\text{CHPh})\}(\text{N}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ (**14**) im Kristall eine quadratisch-pyramidale Struktur mit dem Vinyl­liganden in der apikalen Position. Die beiden Phosphanliganden befinden sich ebenso wie der N₂- und der Chloro-Ligand in *trans*-Stellung zueinander und bilden die Basis der Pyramide. Der Winkel P1-Ru-P2 beträgt 168.74(3)°. Somit sind die beiden Phosphanliganden in **14** etwas stärker von der Vinyleinheit weggebogen als im ionischen Komplex $[\text{Ru}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{NCMe})_2(\text{PCy}_3)_2]\text{BPh}_4$ [P1-Ru-P2 171.04(4)°]. Der *end-on* koordinierte N₂-Ligand bildet mit dem Zentralmetall eine fast ideale Gerade [Ru-N1-N2 179.2(7)°], während dieser Winkel im vergleichbaren Komplex $[\text{RuHCl}(\text{N}_2)(\text{PiPr}_3)_2]$ ^[4] mit 175(2)° deutlicher vom Idealwert 180° abweicht. Die Abstände Ru-N1 und N1-N2 von 1.869(5) Å bzw. 1.088(8) Å in **14** variieren dagegen nur unwesentlich von denen im Hydrido(dinitrostoff)-Komplex [Ru-N1 1.84(2) Å, N1-N2 1.10(2) Å].

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **14**.

Ru-N1	1.869(5)	Ru-Cl	1.973(3)
Ru-P1	2.4021(7)	Ru-P2	2.4005(7)
Ru-Cl	2.3959(19)	N1-N2	1.088(8)
C1-C2	1.296(5)		

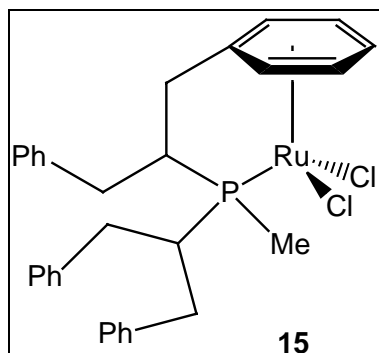
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **14**.

Ru-N1-N2	179.2(7)		
Ru-C1-C2	135.0(3)	C1-C2-C3	125.1(3)
P1-Ru-P2	168.74(3)	N1-Ru-Cl	174.13(17)
Cl-Ru-P1	98.15(9)	Cl-Ru-N1	90.63(19)
Cl-Ru-P2	93.12(9)	C1-Ru-Cl	95.23(11)
P1-Ru-Cl	89.33(4)	P2-Ru-Cl	89.52(4)
P1-Ru-N1	89.42(17)	P2-Ru-N1	90.59(17)

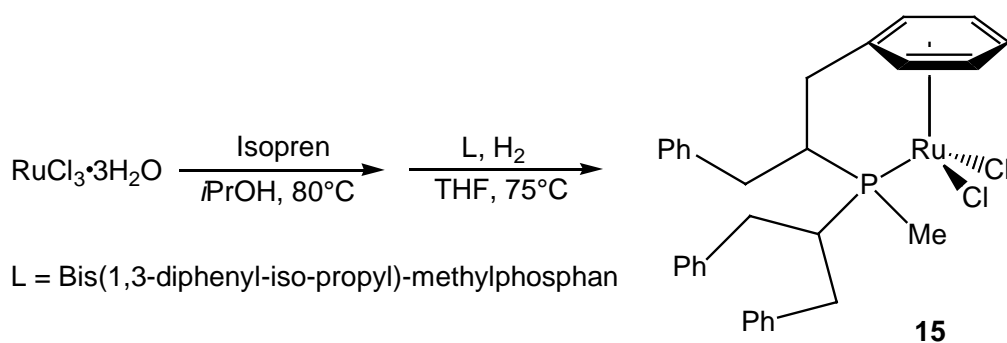
LITERATUR

- [1] Stefan Jung, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.
- [2] M. Oliván, E. Clot, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Organometallics* **1998**, *17*, 3091-3100.
- [3] Kerstin A. Ilg, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.
- [4] J. N. Coalter III, J. C. Bollinger, J. C. Huffman, U. Werner-Zwanziger, K. G. Caulton, E. R. Davidson, H. Gérard, E. Clot, O. Eisenstein, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 9-26.

Kristallstrukturanalyse von



Das Design von in katalytischen Prozessen aktiven Spezies im Hinblick auf optimale Eigenschaften bezüglich Reaktivität und Stabilität ist ein wichtiges Ziel der Organometallchemie. So ist für katalytisch aktive Metallkomplexe oft wichtig, daß sie einen leicht vom Metallzentrum dissoziierbaren Liganden tragen. Dies macht Chelatphosphane des Typs $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{Ph}^{[1]}$ hochinteressant, da der Phenylrest in einer η^6 -Koordination an das Metall bindet und somit durch Dissoziation mehr als eine freie Koordinationsstelle für das umzusetzende Substrat geschaffen werden könnte. Der sterische Anspruch der Alkylreste am Phosphordonor hat einen enormen Einfluß auf die Reaktivität und Selektivität des potentiellen Katalysators. Ein vor diesem Hintergrund im eigenen Arbeitskreis entwickeltes Phosphan ist das Bis(1,3-diphenyl-*iso*-propyl)-methylphosphan. Durch die vier Phenylringe sollte sowohl *inter*- als auch *intramolekular* eine Koordination an die katalytisch aktive Spezies und damit eine Stabilisierung derselben ermöglicht werden.^[2] Die Synthese des Rutheniumkomplexes **15** folgt einer im eigenen Arbeitskreis entwickelten Eintopfsynthese.^[3]



Um Informationen über die Bindungsverhältnisse in **15** zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Geeignete Einkristalle von **15** bildeten sich in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$ (Nr. 33). In der Zelle befindet sich neben **15** ein Molekül Dichlormethan. Für die endgültige Verfeinerung der Struktur war eine Zwillingsverfeinerung (TWIN) des racemischen Zwillings mit der Matrix $(1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 0\ 0\ -1)$ nötig.

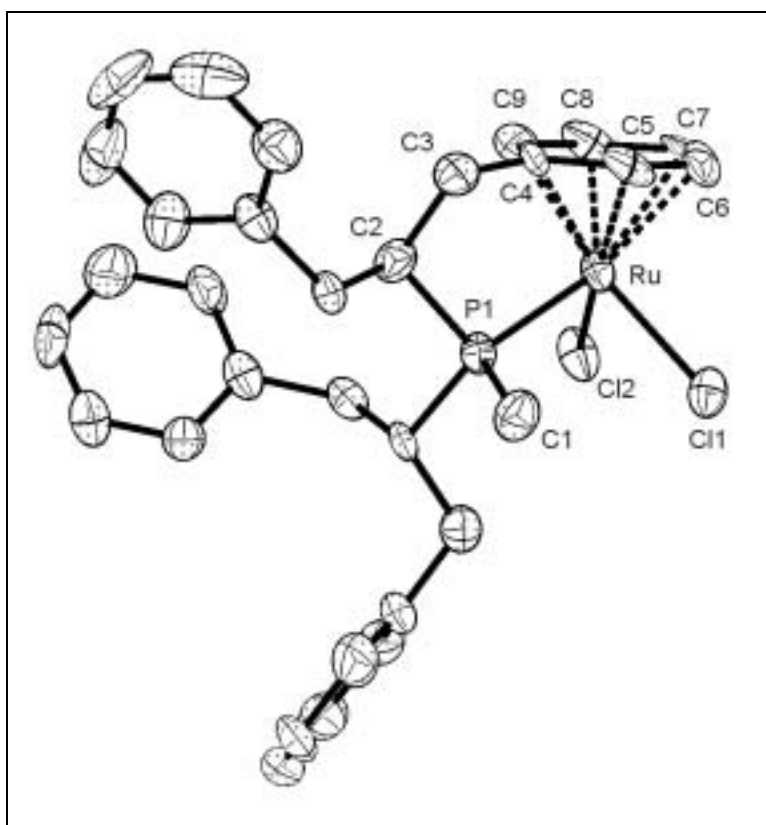


Abbildung 1. Molekülstruktur von **15** im Kristall.

Der in Abbildung 1 dargestellte Komplex **15** besitzt die für Halbsandwich-Verbindungen typische Klavierstuhlkonfiguration mit einer pseudooktaedrischen Koordinationsgeometrie um das Zentralatom. Dabei weichen die Winkel P1-Ru-Cl1 [$89.47(8)^\circ$], P1-Ru-Cl2 [$94.80(8)^\circ$] und Cl1-Ru-Cl2 [$86.75(8)^\circ$] nur geringfügig vom Idealwinkel von 90° ab, wobei der Winkel Cl1-Ru-Cl2 aus sterischen Gründen der kleinste ist. Der Unterschied von ungefähr 8° zwischen den Winkeln P1-Ru-Cl1 und P1-Ru-Cl2 resultiert aus der Asymmetrie des Phosphanliganden. Der sterische Anspruch des 1,3-Diphenyl-*iso*-propylrestes gegenüber der Methylgruppe C1 bewirkt ein Auslenken aus der Idealigne in Richtung des Chloratoms Cl1. Der Arenligand koordiniert nicht exakt symmetrisch an das Zentralatom, sondern wird

durch die Ringspannung des Chelates hin zum Phosphoratom verschoben. Eine Bootkonformation, wie sie für den Arenliganden des ionischen Rhodium-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}i\text{Pr}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{14})]^{+4}$ diskutiert wird, liegt hier nicht vor. Insgesamt gleichen die Bindungsverhältnisse in **15** denjenigen in bekannten Rutheniumkomplexen mit phenylalkylsubstituierten Phosphanen.^[2,5]

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **15**.

Ru-P1	2.339(2)	Ru-C6	2.206(9)
Ru-C11	2.409(2)	Ru-C7	2.264(8)
Ru-C12	2.412(2)	Ru-C8	2.172(10)
Ru-C4	2.158(8)	Ru-C9	2.171(8)
Ru-C5	2.184(8)		

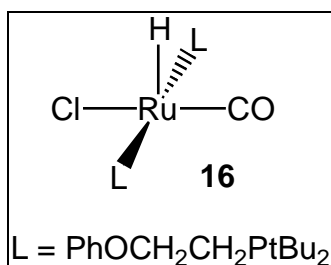
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **15**.

P1-Ru-C11	89.47(8)	P1-C2-C3	106.6(6)
P1-Ru-C12	94.80(8)	C2-C3-C4	112.5(7)
C11-Ru-C12	86.75(8)	C3-C4-C5	120.3(8)
Ru-P1-C2	105.3(3)	C3-C4-C9	121.7(7)

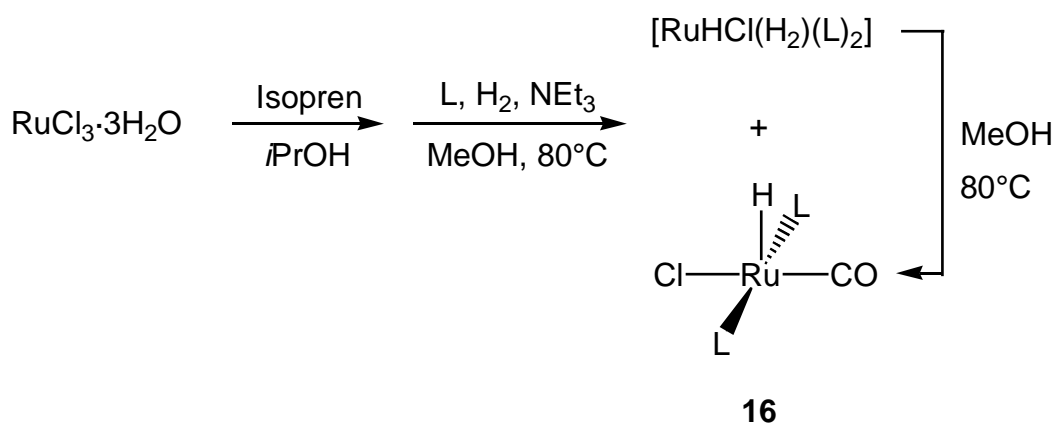
LITERATUR

- [1] G. Canepa, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**.
 [2] S. Jung, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**.
 [3] a) W. Stür, Dissertation, Universität Würzburg, **1999**; b) J. Wolf, W. Stür, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1165-1167; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1124-1126; c) J. Wolf, W. Stür, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, (BASF AG, Ludwigshafen) O. Z. 0050/48279.
 [4] a) H. Werner, G. Canepa, K. Ilg, J. Wolf, *Organometallics* **2000**, *19*, 4756-4766; b) G. Canepa, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1999**.
 [5] S. Jung, K. Ilg, C.D. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 318-327.

Kristallstrukturanalyse^[1] von
[RuHCl(CO)(PhOCH₂CH₂PtBu₂- κ -P)₂] (16)



Ruthenium-Carben-Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [RuCl₂(=CHR)(PCy₃)(L)] (L = PCy₃, Arduengo-Carbene) sind augenblicklich die intensivst genutzten Katalysatoren für die Olefinmetathese.^[2] Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei der katalytisch aktiven Spezies um 14-Elektronen-Verbindungen, die durch die Dissoziation eines Phosphanliganden gebildet werden. Um diese Spezies zu stabilisieren und so eine schnelle Deaktivierung des Katalysators zu verhindern, wurden Phosphane des Typs PhO(CH₂)_nPtBu₂ und Ph(CH₂)_nPtBu₂^[3] entwickelt, deren Arylsysteme intramolekular an das Metallzentrum koordinieren können. Die Titelverbindung entsteht bei der Umsetzung von RuCl₃·3H₂O mit Isopren in *i*PrOH und anschließende Umsetzung des so erhaltenen Zwischenproduktes in Methanol mit sechs Äquivalenten Phosphan bei 65°C. Dabei erhält man jedoch ein Produktgemisch, das durch weiteres Erhitzen vollständig in [RuHCl(CO)(PhOCH₂CH₂PtBu₂- κ -P)₂] (**16**) überführt werden kann. Um Informationen über die Bindungsverhältnisse und –winkel in **16** zu erhalten, wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt.



Geeignete Einkristalle bildeten sich durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von **16** in CH₂Cl₂ bei -78°C. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Der hydridische Wasserstoff konnte nicht lokalisiert werden, wurde jedoch ¹H-NMR-spektroskopisch nachgewiesen [$\delta = -25.15$ ppm (t, $^2J_{\text{PH}} = 18.4$ Hz)].

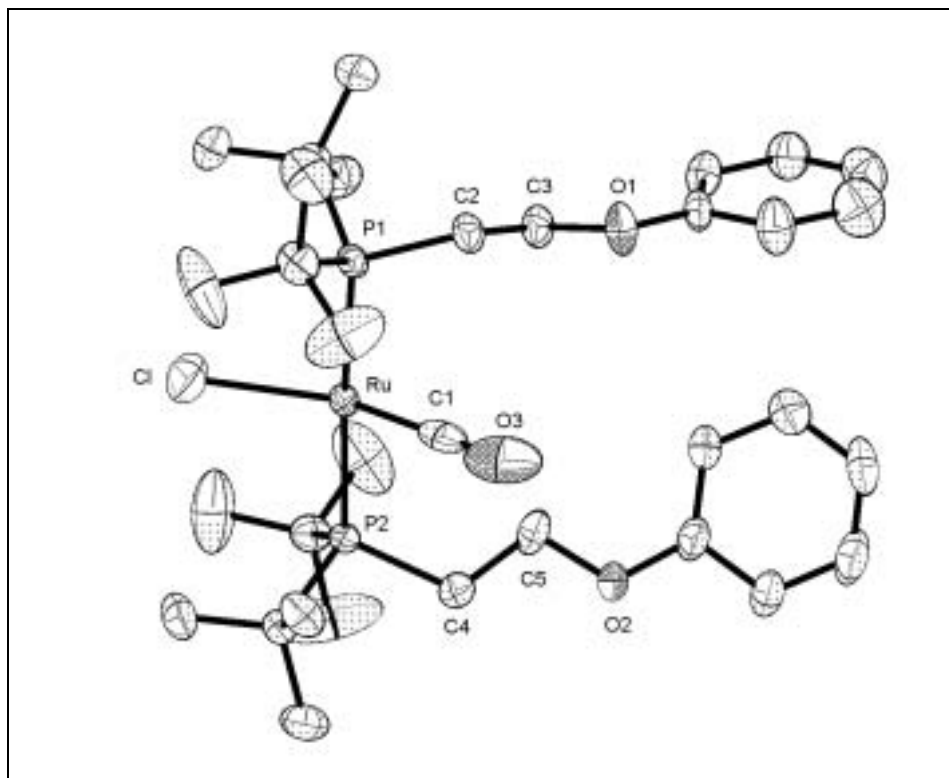


Abbildung 1. Molekülstruktur von **16** im Kristall.

Wie Abbildung 1 zeigt, ist das Rutheniumzentrum quadratisch-planar koordiniert. Der hydridische Wasserstoff besetzt wahrscheinlich die apikale Position einer quadratischen Pyramide, wobei die zueinander *trans*-ständigen Phosphanliganden sowie der Carbonyl- und Chloroligand die basale Ebene bilden. Im Gegensatz zum Winkel P1-Ru-P2 mit 176.66(5)° weicht der Winkel C1-Ru-Cl mit 157.26(19)° stark von 180° ab und liegt somit zwischen demjenigen einer quadratisch-pyramidalen und demjenigen einer trigonal-planaren Koordinationsgeometrie. Diese Verzerrung liegt wahrscheinlich in der sterischen Wechselwirkung der raumerfüllenden Reste an den Phosphoratomen mit dem Carbonyl- und dem Chloro-Liganden begründet. Im verwandten Hydrido(carbonyl)-Komplex [RuHCl(CO)(PiPr₃)₂]^[2] beträgt dieser Wert dagegen 177.32(2)°. Somit weist dieser Komplex ein fast ideales quadratisch-pyramidales Koordinationspolyeder auf. Der Bindungsabstand Ru-C1 in **16** ist mit 1.825(7) Å um 0.07 Å länger als derjenige in der PiPr₃-Verbindung, was

wahrscheinlich ebenfalls auf die stärkere Beugung der Cl-Ru-Cl-Einheit in **16** zurückgeht. Die Ru-P-Bindungslängen dagegen sind mit denjenigen im $PiPr_3$ -Komplex nahezu identisch.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **16**.

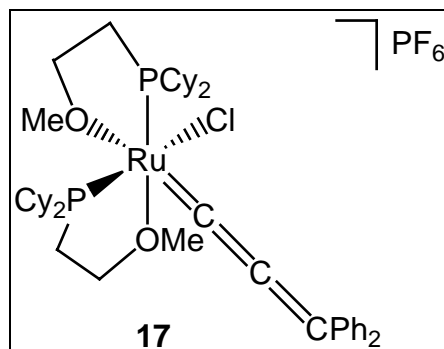
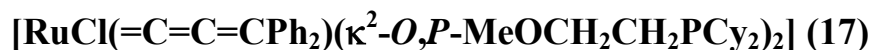
Ru-Cl	1.825(7)	Ru-Cl	2.4187(18)
Ru-P1	2.3959(14)	Ru-P2	2.4021(14)
C1-O3	1.140(9)		

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **16**.

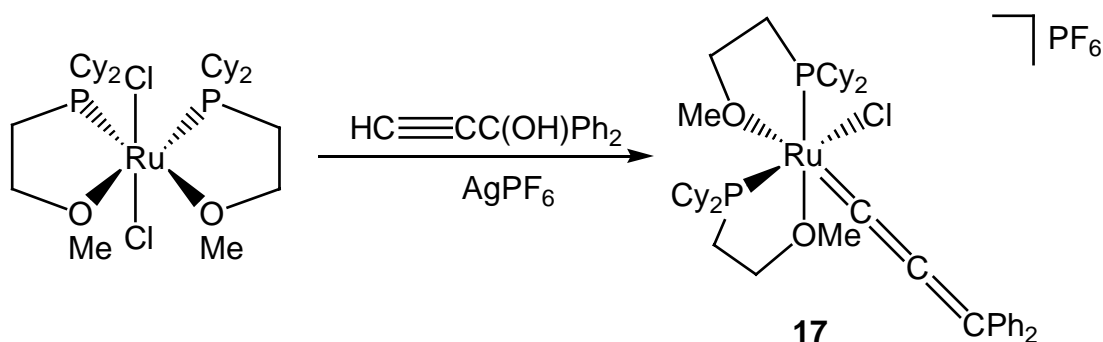
P1-Ru-Cl	88.55(17)	P1-Ru-P2	176.66(5)
P1-Ru-Cl	91.16(6)	C1-Ru-Cl	157.26(19)
P2-Ru-Cl	89.62(17)	Ru-Cl-O3	174.13(17)
P2-Ru-Cl	91.61(6)		

LITERATUR

- [1] a) S. Jung, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**; b) S. Jung, K. Ilg, C. D. Brandt, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 318-327.
- [2] a) R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 446; b) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 18; c) R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413; d) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1998**, 371; e) A. Fürstner, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, 1, 37; f) K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metatheses and Metatheses Polymerization*, Academic Press, New York, **1997**.
- [3] a) H. Werner, G. Canepa, K. Ilg, J. Wolf, *Organometallics* **2000**, 19, 4756-4766; b) G. Canepa, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1999**.

Kristallstrukturanalyse^[1] von

Dixneuf, Fürstner et al. berichteten vor wenigen Jahren über den Ruthenium-Allenylidenkomplex $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}(\text{=C=C=CPh}_2)(\text{PCy}_3)]^+$ und dessen Einsatz in der Olefinmetathese.^[2] Die Besonderheit dieser Katalysatorvorstufe liegt darin, daß es sich hierbei im Gegensatz zu dem Grubbs-Katalysator $[\text{RuCl}_2(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ und seinen Derivaten um einen 18-Elektronenkomplex handelt.^[3] So stellt sich die Frage, ob nicht auch andere 18-Elektronen-Komplexe mit ein oder zwei hemilabilen Liganden geeignete Katalysatorvorstufen darstellen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde der Komplex **17** dargestellt. Dieser erwies sich in der Katalyse als weniger reaktiv als der oben erwähnte Allenyliden-Komplex. Um diesen Sachverhalt aufzuklären, wurde neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.



Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Kristalle von **17** bildeten sich durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **17** in Aceton auf -20°C . Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Das PF_6^- -Gegenion ist fehlgeordnet. Es wurden zwei

unabhängige Positionen für F1-F6 gefunden und unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) verfeinert (Besetzungsfaktoren F1-F6: F1'-F6' = 60 : 40). In der asymmetrischen Einheit befinden sich weiterhin ein Molekül 3,3-Diphenylpropin-3-ol und ein Molekül Aceton. Beide Moleküle konnten ohne Restriktionen frei verfeinert werden.

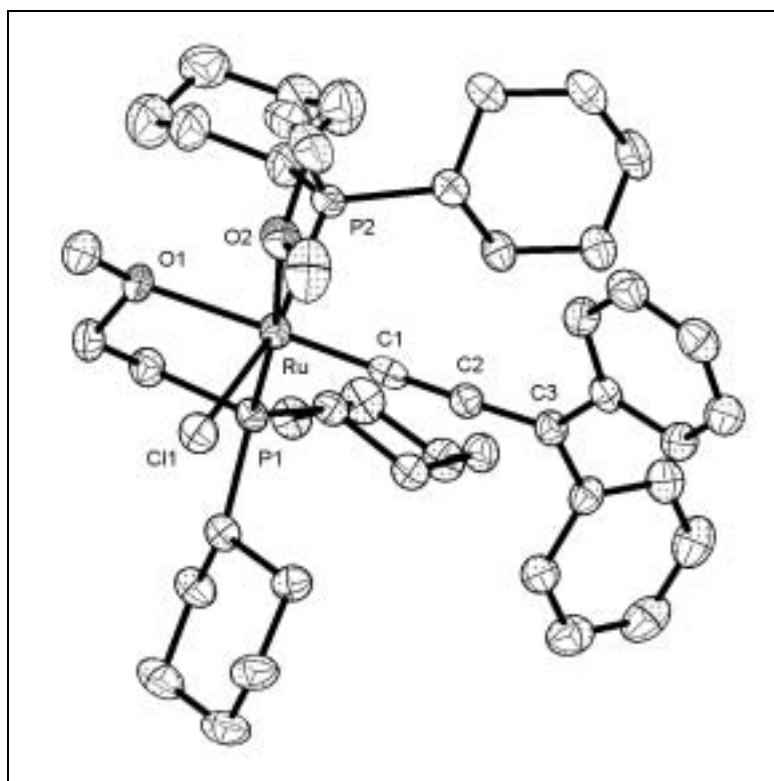


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations von **17** im Kristall

Wie Abbildung 1 zeigt, besitzt im Allenylidenkomplex **17** das Rutheniumzentrum eine verzerrt oktaedrisch Koordinationsgeometrie mit *cis*-ständigen Phosphanliganden. Mit $177.21(12)^\circ$, $172.36(7)^\circ$ und $163.18(3)^\circ$ weichen die Winkel der *trans*-ständigen Liganden O1-Ru-C1, O2-Ru-P1 und P2-Ru-Cl1 weniger vom Idealwinkel von 180° ab als im analogen Komplex $[\text{RuCl}(\text{=C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\kappa^2\text{-}P,O\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\text{O}_3\text{SCF}_3]$.^[4] Die Bindungslänge Ru-C1 stimmt mit $1.840(3)$ Å gut bzw. sehr gut mit der vergleichbarer Komplexe wie $[\text{RuCl}(\text{=C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\kappa^2\text{-}P,O\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})\text{O}_3\text{SCF}_3]$ [$1.829(6)$ Å]^[4] und $[\text{RuCl}_2(\text{=C}=\text{C}=\text{CPh}_2)(\kappa\text{-}P\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me})(\kappa^2\text{-}P,O\text{-}i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{Me})]$ [$1.84(1)$ Å]^[5] überein. Die Abstände und Bindungswinkel der RuC_3 -Einheit in **17** weisen ebenfalls ähnliche Werte wie in den erwähnten strukturverwandten Verbindungen auf. Die C1=C2-Bindungslänge ist mit $1.273(4)$ Å nur wenig länger als eine C-C-Dreifachbindung ($1.20\text{-}1.21$ Å)^[6], so daß zur Beschreibung der Bindungssituation innerhalb des Allenylidenfragments der partielle Anteil

einer zwitterionischen Grenzstruktur ($M^+-C\equiv C-C^-\text{Ph}_2$) mit einer internen Dreifachbindung und der negativen Ladung am γ -Kohlenstoffatom diskutiert werden kann.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **17**.

Ru-P1	2.2612(11)	Ru-P2	2.3613(4)
Ru-O1	2.241(2)	Ru-O2	2.277(3)
Ru-C1	1.840(3)	C1-C2	1.273(4)
Ru-C11	2.4159(11)	C2-C3	1.357(4)

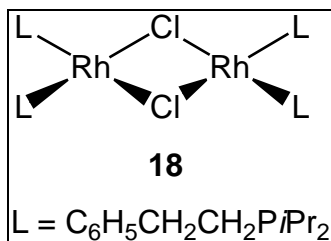
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **17**.

Ru-C1-C2	178.7(3)	C1-C2-C3	176.7(4)
C1-Ru-O1	177.21(12)	C1-Ru-O2	93.67(12)
C1-Ru-P1	93.95(10)	C1-Ru-P2	91.75(11)
C1-Ru-C11	98.33(11)	O1-Ru-O2	89.03(9)
O1-Ru-P	183.35(7)	O1-Ru-P2	88.00(7)
O1-Ru-C11	82.56(7)	O2-Ru-P1	172.36(7)
O2-Ru-P2	79.76(9)	O2-Ru-C11	86.17(8)
P1-Ru-P2	99.54(5)	P1-Ru-C1	93.19(5)
P2-Ru-C1	163.18(3)		

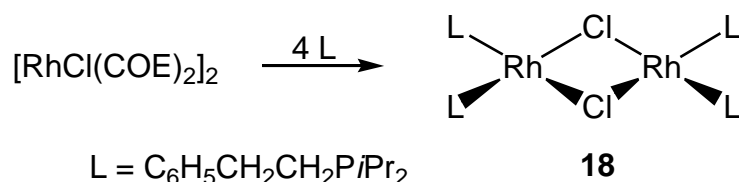
LITERATUR

- [1] a) Stefan Jung, Dissertation, Universität Würzburg, **2001**; b) S. Jung, C. D. Brandt, H. Werner, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1101-1103.
- [2] A. Fürstner, M. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315.
- [3] representative Publikationen: a) E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758; b) S. Chang, L. Jones, C. Wang, L. M. Henling, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 3460; c) S. M. Hansen, M. A. O. Volland, F. Rominger, F. Eisenträger, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1360-1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1273-1276.
- [4] M. Martin, O. Gevert, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2275-2283.
- [5] H. Werner, A. Stark, P. Steinert, C. Grünwald, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 49-62.
- [6] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1960**, S. 221-231.

Kristallstrukturanalyse^[1] von
[RhCl(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]₂ (18)



Die zentrale Spezies bei der Synthese von Cumulen-Komplexen des Rhodiums mit $PiPr_3$ ist der dimere Komplex $[RhCl(PiPr_3)_2]_2$, der in Lösung mit einer monomeren 14-Elektronenspezies im Gleichgewicht vorliegt.^[2] Dessen hohe Reaktivität ermöglicht sowohl die Reaktion mit Alkinen und als auch die Bildung von Carben-Komplexen durch Umsetzung mit dem Schwefelylid $Ph_2S=CHPh$.^[3] Analog zu obiger Syntheseroute wurde zunächst der Chloro-bisphosphan-Komplex **18** durch Umsetzung von $[RhCl(COE)_2]_2$ mit vier Äquivalenten $C_6H_5CH_2CH_2PiPr_2$ hergestellt. Da die NMR-Spektroskopie keine eindeutige Interpretation zuließ (siehe Kristallstrukturanalyse von **19**), wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **18** angefertigt.



Röntgenfähige Einkristalle entstanden durch Abkühlen einer gesättigten Lösung von **18** in *n*-Pentan auf $-60^\circ C$. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). In der asymmetrischen Einheit befindet sich nur die monomere Einheit des Komplexes. Abbildung 1 zeigt, daß das Molekül im Zentrum der Ebene, die durch die Rhodium- und Chloratome aufgespannt wird, ein Inversionszentrum besitzt $[Rh1-Cl1-Rh1A-Cl1A = 0^\circ]$. Dieses strukturelle Merkmal findet sich auch in den Bisphosphan-Komplexen $[RhCl(PiPr_3)_2]_2$ ^[2d] und $[RhCl(PPh_3)_2]_2$ ^[4]. Die Rhodiumzentren sind verzerrt quadratisch-planar von den verbrückenden Chloratomen und zwei Phosphoratomen koordiniert. Die Chlorobrücken sind nahezu symmetrisch $[Rh1-Cl1 \ 2.4365(9) \text{ \AA}, Rh1-Cl1A \ 2.4224(9) \text{ \AA}]$, der

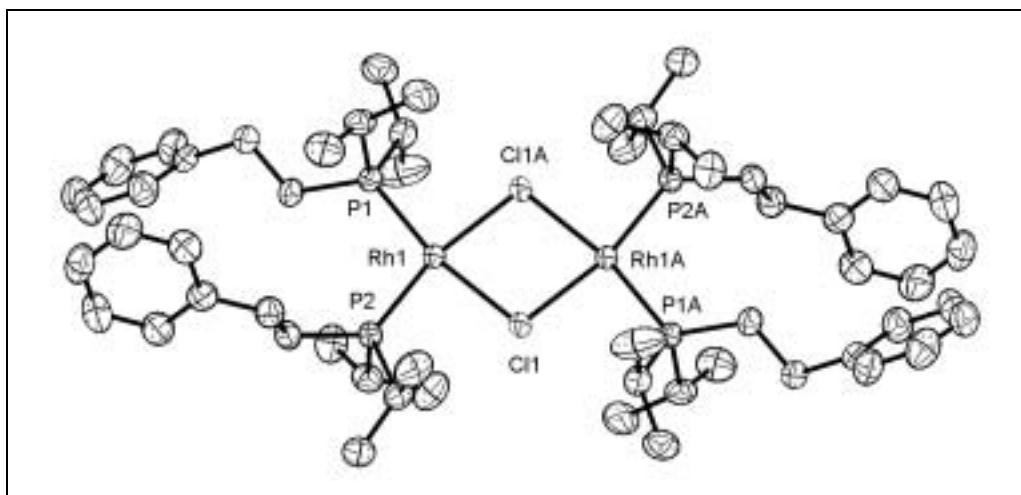


Abbildung 1. Molekülstruktur von **18** im Kristall

Winkel Cl1-Rh1-Cl1A ist mit $77.39(3)^\circ$ deutlich kleiner als der Idealwinkel von 90° . Der Winkel P1-Rh1-P2 ist wegen des sterischen Anspruchs der Phosphane vergrößert [$101.72(3)^\circ$]. Die Sperrigkeit der Phosphanliganden ist vermutlich auch der Grund dafür, daß die Phosphane aus der durch die Rhodium- und Chloratome aufgespannten Ringebene herausragen [Diederwinkel von $7.5(3)^\circ$ und $175.66(5)^\circ$].

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **18**.

Rh1-P1	2.2436(8)	Rh1-Cl1	2.4365(9)
Rh1-P2	2.2286(8)	Rh1-Cl1A	2.4224(9)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **18**.

Cl1-Rh1-Cl1A	$77.39(3)$	Rh1-Cl1-Cl1A	$102.61(3)$
P1-Rh1-P2	$101.72(3)$	Rh1A-Cl1-Rh1-Cl1A	$0.0(0)$
P1-Rh1-Cl1A	$90.78(3)$	Rh1A-Cl1-Rh1-P1	$7.5(3)$
P2-Rh1-Cl1	$89.95(3)$	Rh1A-Cl1-Rh1-P2	$175.66(5)$

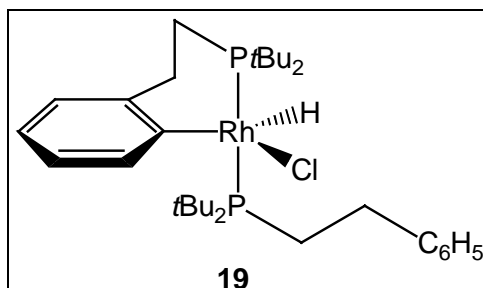
LITERATUR

- [1] a) G. Canepa, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**; b) G. Canepa, C. D. Brandt, K. Ilg, J. Wolf, H. Werner, zur Publikation eingereicht.
- [2] a) C. Busetto, A. D'Alfonso, F. Maspero, G. Perego, A. Zazzetta, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 1828-1834; b) H. Werner, J. Wolf, A. Höhn, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 395-407; c) D. Schneider, H. Werner, *Angew. Chem.* **1991**, 103,

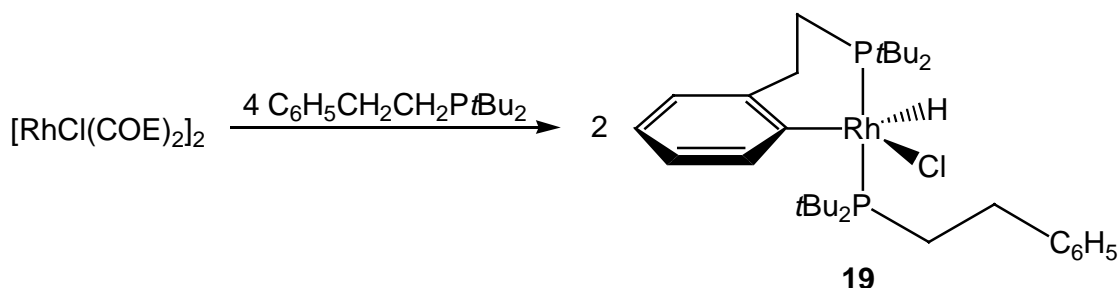
- 710-712; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 700-702; d) P. Binger, J. Haas, G. Glaser, R. Goddard, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1927-1929.
- [3] M. Gandelman, B. Rybtchinski, N. Ashkenazi, R. Gauvin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5372-5373.
- [4] M. D. Curtis, W. M. Butler, J. Greene, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2928-2931.

Kristallstrukturanalyse^[1] von

[RhHCl(*ortho*-C₆H₄CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-C,P)(C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-P)] (19)



Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt besitzt die Verbindung **18** ein kompliziertes NMR-Spektrum. Darüber hinaus erscheinen in Benzol nach wenigen Minuten weitere Signale, bis sich nach einigen Stunden ein Gleichgewicht zwischen drei Komponenten eingestellt hat. Verwendet man statt C₆H₅CH₂CH₂P*i*Pr₂ das sterisch anspruchsvollere Phosphan C₆H₅CH₂CH₂P*t*Bu₂, so erhält man nur ein Produkt. Aufgrund von NMR-spektroskopischen Daten wurde vorgeschlagen, daß das Rhodiumatom in eine arylische CH-Bindung insertiert ist. Durch eine Röntgenstrukturanalyse von **19** sollte diese Interpretation belegt werden.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle entstanden durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in das rote, ölige Rohprodukt obiger Umsetzung bei Raumtemperatur. Die Position des hydridischen Wasserstoffatoms konnte nicht bestimmt werden, sondern wurde unter Annahme einer idealen Geometrie mit einem Abstand von 1.4 Å berechnet. Das Rhodiumzentrum besitzt eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie, wobei die beiden Phosphoratome die axialen und das Wasserstoffatom, der Chloroligand und das Kohlenstoffatom C31 die äquatorialen Positionen einnehmen. Der Winkel P1-Rh-P2 ist mit 160.18(5)° deutlich kleiner als 180°, was auf den in Boot-Konformation vorliegenden Metallacyclus zurückzuführen ist. Die Verkürzung der Rh-P2-Bindung [2.3344(13) Å] gegen-

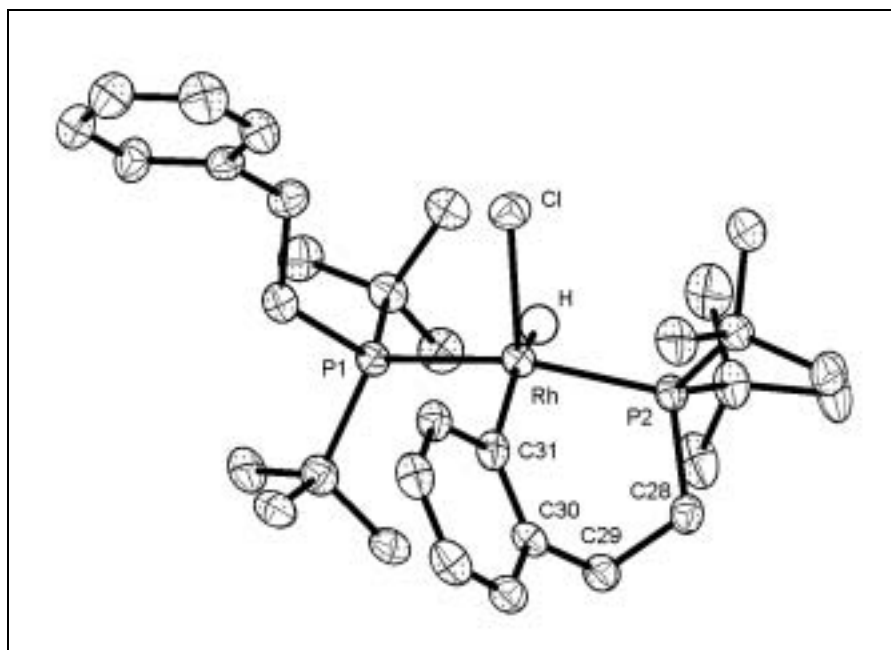


Abbildung 1. Molekülstruktur von **19** im Kristall

über der Rh-P1-Bindung [2.3746(14) Å] ist wahrscheinlich auf die gleiche Ursache zurückzuführen. Dieses Strukturmerkmal hat man bereits in der Iridium(III)-Verbindung $[\text{Ir}(\text{H})\text{Cl}\{\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa^2\text{-(C,P)}\}]$ ($\text{Me}_3\text{CCH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P}$) beobachtet.^[2] Der Abstand Rh-C31 [1.96785) Å] ist deutlich kürzer als in den strukturverwandten Komplexen $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-(CH}_2\text{PtBu}_2)_2\text{-}\kappa^3\text{-P,C,P}\}]$ mit 1.999(7) Å^[3] und $[\text{Rh}(\text{H})\text{Cl}\{\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2)_2\text{-}\kappa^3\text{-P,C,P}\}]$ mit 2.082(2) Å^[4].

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **19**.

Rh-C31	1.967(5)	Rh-Cl	2.4687(13)
Rh-P1	2.3746(14)	Rh-P2	2.3344(13)

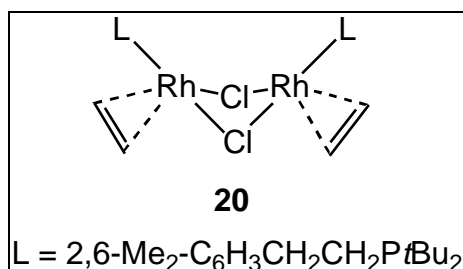
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **19**.

P1-Rh-P2	160.18(5)	C29-C28-P2-Rh	11.2(4)
P1-Rh-C31	96.89(13)	P2-C28-C29-C30	-64.3(5)
P1-Rh-Cl	98.01(5)	C28-C29-C30-C31	64.6(5)
P2-Rh-C31	87.54(13)	C29-C30-C31-Rh	4.0(6)
P2-Rh-Cl	99.74(5)	P2-Rh-C31-C30	-46.2(4)
C31-Rh-Cl	103.40(14)	C31-Rh-P2-C28	1 33.4(2)

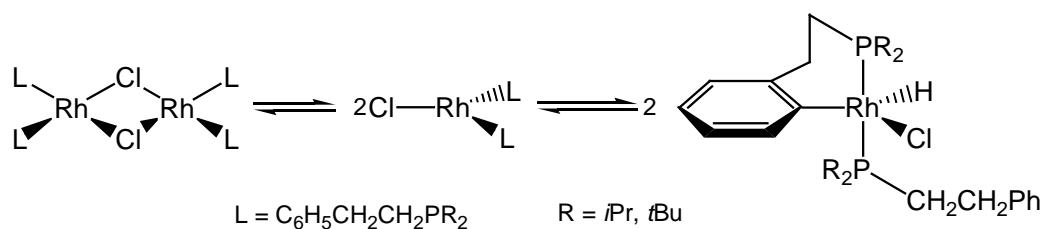
LITERATUR

- [1] a) G. Canepa, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**; b) G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *Organometallics* **2001**, *20*, 604-606; c) G. Canepa, C. D. Brandt, K. Ilg, J. Wolf, H. Werner, zur Publikation eingereicht.
- [2] L. Dahlenburg, N. Höck, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, L29-L30.
- [3] S. Nemeš, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga, W. C. Kaska, *Organometallics* **1983**, *2*, 1442-1447.
- [4] C. C. Crocker, R. J. Errington, W. S. McDonald, K. J. Odell, B. L. Shaw, R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 498-499.

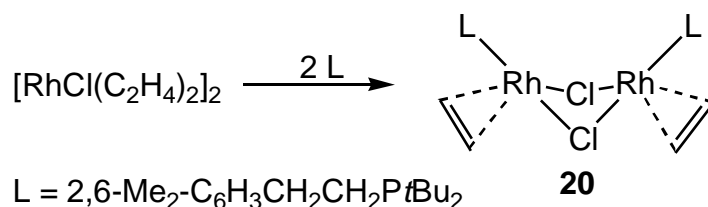
Kristallstrukturanalyse^[1] von



Nach der Aufklärung zweier Komponenten des oben erwähnten Gleichgewichtes stellte sich die Frage, ob eine Blockierung der ortho-Position des Phenylsystems zur selektiven Bildung der dritten Komponente führen würde, bei der es sich wahrscheinlich um eine monomere 14-Elektronenspezies handelt.



Dazu sollte der neue Ligand 2,6-Me₂-C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ eingesetzt werden. Bei der Umsetzung von [RhCl(C₂H₄)₂]₂ mit 2,6-Me₂-C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ zeigte es sich jedoch, daß nur zwei Äquivalente des Phosphans reagieren. Zur Bestätigung, daß es sich bei der Verbindung tatsächlich um die Verbindung [Rh(η²-C₂H₄)(2,6-Me₂-C₆H₃)CH₂CH₂P*t*Bu₂-κ-*P*)(μ-Cl)]₂ (**20**) handelt, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



Geeignete Einkristalle bildeten sich bei langsamer Diffusion von Lösungen der Edukte [RhCl(C₂H₄)₂]₂ und 2,6-Me₂-C₆H₃CH₂CH₂P*t*Bu₂ in Benzol direkt aus dem Reaktionsgemisch. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Die

Positionen der Ethylenwasserstoffe konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit festgelegtem Temperaturfaktor U_{eq} verfeinert werden.

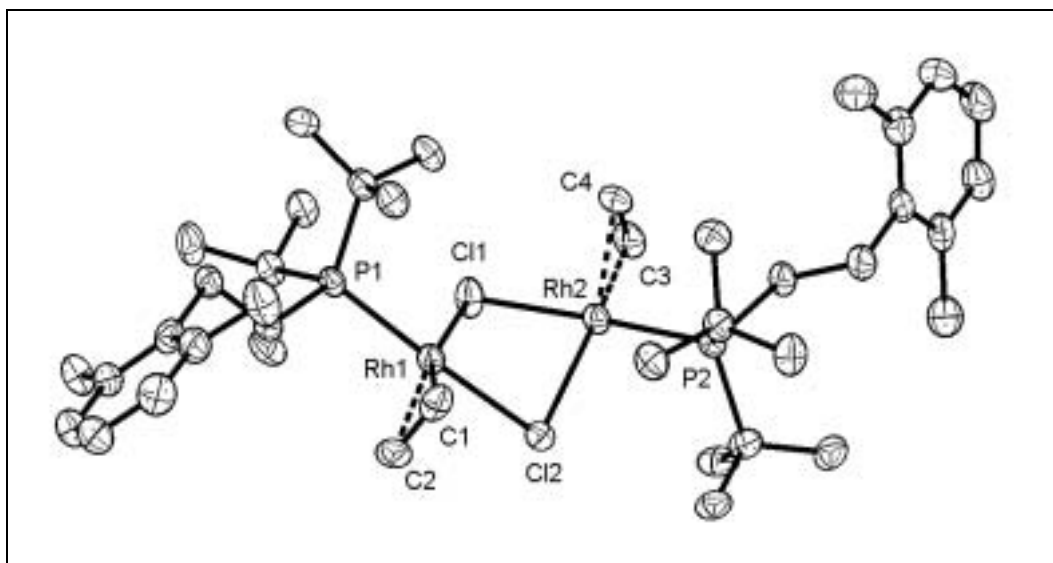


Abbildung 1. Molekülstruktur von **20** im Kristall

Die beiden Molekülhälften unterscheiden sich nur geringfügig, weshalb hier nur eine Hälfte diskutiert werden soll. Die Daten für die zweite Molekülhälfte können den Tabellen 1 und 2 entnommen werden. Wie in Abbildung 1 gut zu erkennen ist, sind die beiden Rhodiumzentren verzerrt quadratisch-planar koordiniert, wobei der sterisch anspruchsvolle Phosphanligand zu dem Ethenliganden hingebogen ist [P1-Rh1-Cl1 96.99(6)°, P1-Rh1-C1 87.97(17)° und P1-Rh1-C2 87.30(17)°]. Die Rhodiumatome und die verbrückenden Chloratome spannen einen gefalteten Vierring auf. Der Winkel Cl1-Rh1-Cl2 weicht mit 80.01(6)° deutlich von 90° ab, was auf die hohe Ringspannung im Vierring zurückzuführen ist. Die vier Rhodium-Chlor-Bindungslängen differieren nur wenig [2.4077(16) – 2.4310(16) Å]. Der Winkel, der von den beiden Rhodiumflächen $\{\text{RhCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PrBu}_2)\}$ eingeschlossen wird, beträgt ca. 143.3°. Dieses Strukturmerkmal findet sich auch in den verwandten Komplexen $[\text{RhCl}\{\eta^2\text{-Ph}_2\text{POC}(\text{O})\text{CH}=\text{CRR}'\text{-}\kappa\text{-P}\}]_2$ (R, R' = Me; R = H, R' = CH=CHMe)^[2], $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPhMe}_2)]_2$ ^[3] sowie in Verbindungen des Typs $[\text{RhCl}(\text{L})_2]_2$ mit Akzeptorliganden wie C_2H_4 ^[4], Cyclohexen^[5], CO ^[6] oder PF_3 ^[7]. Wie man an den innerhalb der Fehlergrenzen identischen Bindungslängen Rh1-C1 und Rh1-C2 sieht, ist der Ethenligand symmetrisch gebunden und steht senkrecht zur Koordinationsebene des Rhodiumzentrums. Die C=C-Bindungslänge ist mit 1.410(9) Å aufgeweitet [C-C 1.54 Å, C=C 1.34 Å]^[8], was eine Folge der Hin- $[\pi(\text{Olefin})\text{-d}(\text{Metall})]$ und Rückbindung $[\text{d}(\text{Metall})\text{-}\pi^*(\text{Olefin})]$ zwischen dem Übergangsmetall und dem Ethenliganden ist.^[9]

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **20**.

Rh1-P1	2.2653(16)	Rh2-P2	2.2701(16)
Rh1-Cl1	2.4077(6)	Rh2-Cl1	2.4310(16)
Rh1-Cl2	2.4293(15)	Rh2-Cl2	2.4078(16)
Rh1-C1	2.107(6)	Rh2-C3	2.105(5)
Rh1-C2	2.106(5)	Rh2-C4	2.104(5)
C1-C2	1.410(9)	C3-C4	1.403(9)

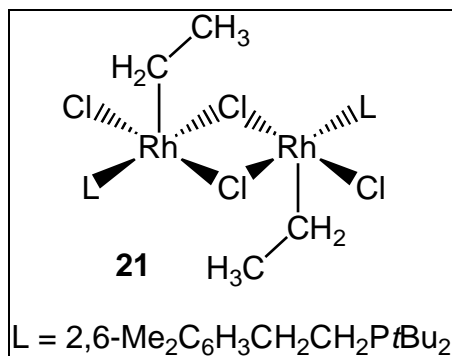
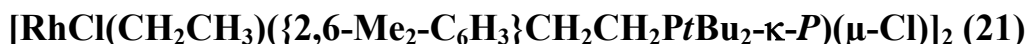
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **20**.

P1-Rh1-Cl1	96.99(6)	P2-Rh2-Cl2	97.10(6)
P1-Rh1-Cl2	176.70(4)	P2-Rh2-Cl1	176.75(5)
Cl1-Rh1-Cl2	80.01(6)	Cl1-Rh2-Cl2	79.98(6)
Cl2-Rh1-C1	87.97(17)	Cl1-Rh2-C3	87.44(17)
Cl2-Rh1-C2	87.30(17)	Cl1-Rh2-C4	88.16(17)
Cl2-Rh1-Cl1-Rh2	-36.54(5)	Cl2-Rh2-Cl1-Rh1	36.93(5)

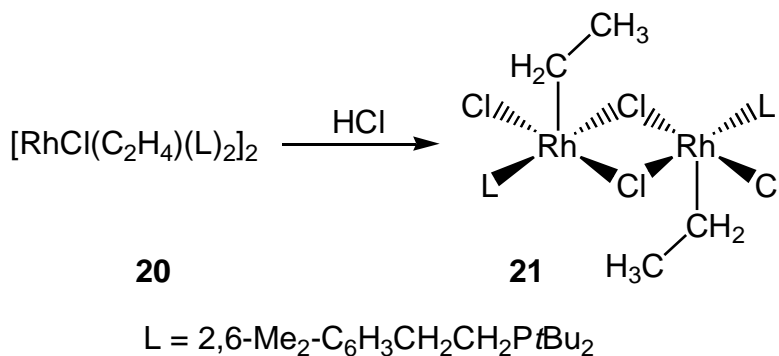
LITERATUR

- [1] G. Canepa, *Dissertation*, Universität Würzburg, **2002**.
- [2] a) D. C. Cupertino, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 443-449;
b) D. C. Cupertino, M. M. Harding, D. J. Cole-Hamilton, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 254, C29-C32.
- [3] J. J. Bonnet, Y. Jeannin, P. Kalck, M. Maisonnat, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 743-747.
- [4] K. A. Klanderman, *Diss. Abstr.* **1965**, 25, 6253-6254.
- [5] M. G. B. Drew, S. M. Nelson, M. Sloan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1484-1489.
- [6] a) L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1761-1762; b) L. Walz, P. Scheer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, 32, 1039-1040.
- [7] P. Doppelt, L. Ricard, W. Weigel, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1039-1040.
- [8] D. W. Oxtoby, N. H. Nachtrieb, *Principles of Modern Chemistry*, CBS College Publishing, Philadelphia, **1986**, S. 450.
- [9] D. M. P. Mingos in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, **1982**, Band 2, S. 1-88.

Kristallstrukturanalyse von



Die Reaktion von **20** mit HCl sollte eigentlich zur Bildung des fünffachkoordinierten Rhodium(III)-Komplexes $[\text{RhHCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{L})]$ führen. Überraschenderweise entstand beim Durchleiten von HCl-Gas durch eine Lösung von **20** aber eine Verbindung, deren CH-Analyse zwar die gleiche Zusammensetzung bewies, deren NMR-Daten aber nicht mit dem erwarteten Produkt in Einklang zu bringen waren. Um die aus den analytischen Daten resultierende Vermutung zu stützen, daß es sich bei dem Produkt um den Ethylkomplex **21** handelt, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



Geeignete Kristalle bildeten sich aus einer gesättigten Lösung von **21** in CH_2Cl_2 . Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ (Nr. 14). In der asymmetrischen Einheit befindet sich nur das halbe Molekül. Wie Abbildung 1 zeigt, handelt es sich bei **21** um einen dinuklearen Ethylrhodium(III)-Komplex, der aus zwei 14-Elektronen-Einheiten aufgebaut ist. Diese Einheiten sind durch zwei verbrückende Chloratome verbunden, die unsymmetrisch zwischen den beiden Metallzentren koordiniert

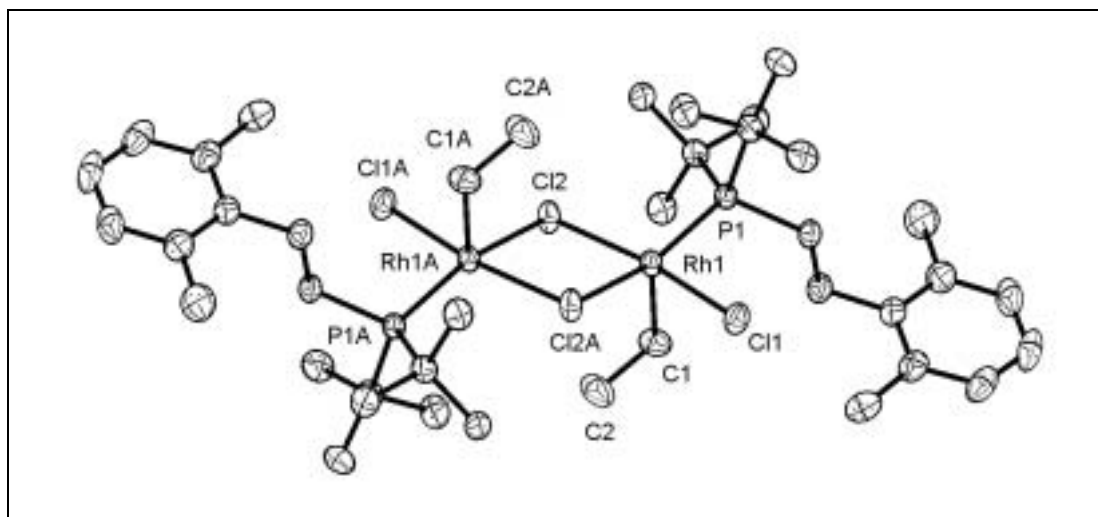


Abbildung 1. Molekülstruktur von **21** im Kristall

sind. Der Mittelpunkt des planaren Rh_2Cl_2 -Rings mit den Bindungslängen $\text{Rh1-Cl2} = 2.3561(6) \text{ \AA}$ und $\text{Rh1-Cl2A} = 2.5257(6) \text{ \AA}$ bildet ein Inversionszentrum. Die unterschiedlichen Bindungslängen stehen im Einklang mit der Theorie des trans-Einflusses von Liganden.^[2] Die terminalen Chloratome C11 und C11A liegen exakt in der Ringebene, während die beiden sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden um ca. 20° ober- und unterhalb angeordnet sind. Die Koordinationsgeometrie um die Rhodiumzentren läßt sich daher als quadratisch-pyramidal beschreiben mit dem Ethylliganden in der apikalen Position. Die Winkel Cl1-Rh1-C1 und Cl2-Rh1-C1 betragen $87.77(9)^\circ$ und $94.97(9)^\circ$. Die Winkel in der basalen Ebene variieren um maximal 13° von Idealwinkel 90° . Die Bindungslänge Rh1-C1 mit $2.059(3) \text{ \AA}$ ist deutlich kürzer als im Milstein-Komplex $[\text{RhCl}(\text{Me})\{3,5\text{-Me}_2\text{-2,6-(CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2)_2\text{-C}_6\text{H-}\kappa^3\text{-P,C,P}\}]$ ^[3], liegt aber im üblichen Bereich von Rhodium(III)-Alkyl-Abständen.^[4] Erwähnenswert ist die Tatsache, daß bislang nur ein weiterer Komplex strukturell untersucht worden ist, in dem sich formal zwei 14-Elektronen-Rhodiumfragmente unter Ausbildung von Chlorbrücken zu jeweils fünffachkoordinierten 16-Elektronen-Übergangsmetallzentren stabilisieren. Allerdings weisen die Rhodiumzentren in der Hydrido(silyl)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})(\mu\text{-Cl})\{\text{Si}(\text{CH}_2\text{Ph})_3\}(\text{P}i\text{Pr}_3)]_2$ eine trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie auf.^[5]

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **21**.

Rh1-Cl1	2.3059(7)	Rh1-P1	2.2711(7)
Rh1-Cl2	2.3561(6)	Rh1-C1	2.059(3)
Rh1-Cl2A	2.5257(6)	C1-C2	1.480(4)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel [°] von **21**.

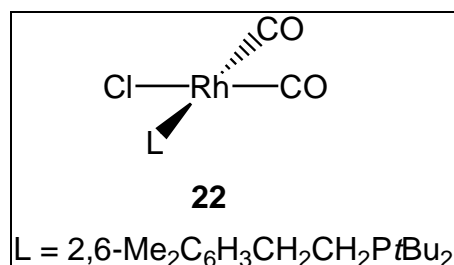
P1-Rh1-Cl1	92.63(2)	Cl2-Rh1-C1	94.97(9)
P1-Rh1-Cl2	99.29(2)	Cl2A-Rh1-C1	104.70(8)
P1-Rh1-Cl2A	161.02(2)	Cl2-Rh1-Cl2A	80.34(2)
P1-Rh1-C1	94.25(8)	Rh1-Cl2-Rh1A	99.66(2)
Cl1-Rh1-Cl2	167.52(2)		
Cl1-Rh1-Cl2A	87.19(2)	Rh1A-Cl2-Rh1-Cl2A	0.0
Cl1-Rh1-C1	87.77(9)	Rh1A-Cl2-Rh1-P1	-160.76(2)

LITERATUR

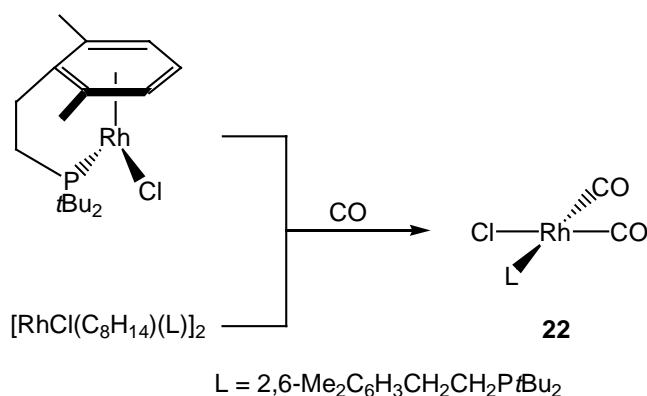
- [1] a) G. Canepa, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**; b) G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9666-9667.
- [2] a) T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335-422; b) M. Shustorovich, M. A. Porai-Koshits, Y. A. Buslaev, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 1-98; c) J. K. Burdett, T. A. Albright, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2112-2120; d) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [3] B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406-12415.
- [4] a) P. G. H. Troughton, A. C. Skapsi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 575-576; b) A. Takenaka, S. K. Syal, Y. Sasada, T. Omura, H. Ogoshi, Z.-I. Yoshida, *Acta Crystallogr. Sect B* **1976**, *32*, 62-65; c) M. J. Doyle, A. Mayanza, J. J. Bonnet, P. Kalck, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1978**, *146*, 293-310; d) A. A. H. van der Zeijden, G. van Koten, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, B. Krijnen, C. H. Stam, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 317-324; e) M. Gandelman, A. Vigalok, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **1997**, *16*, 3981-3986; f) R. Cohen, M. E. van der Boom, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7723-7734.
- [5] K. Osakada, T. Koizumi, T. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 189-195.

Kristallstrukturanalyse^[1] von

$[\text{RhCl}(\text{CO})_2(2,6\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})]$ (**22**)



In der Literatur finden sich mehrere Biscarbonylkomplexe des Typs *cis*- $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$ ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PMe}_2\text{Ph}, \text{PMePh}_2, \text{PMe}_3$ etc.), jedoch gelang deren Isolierung und strukturelle Untersuchung wegen ihrer hohen Labilität nicht. Sie entstehen entweder bei der Reaktion von $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ mit dem entsprechenden Phosphan oder bei der Umsetzung von $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{L})]_2$ mit CO .^[2,3] Im Fall des sterisch anspruchsvollen Phosphans $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2$ gelang die Isolierung der Biscarbonylverbindung **22**, indem das Lösungsmittel nicht im Vakuum, sondern im CO -Strom entfernt wurde. Während im Vakuum ein CO -Ligand abgespalten und der Komplex $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{L})]_2$ gebildet wird, entsteht hier die Titelverbindung in hoher Ausbeute und Reinheit. Da es sich bei **22** um den ersten *cis*-Biscarbonyl-Komplex des Typs $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$ handelt, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle von **22** bildeten sich bei -10°C aus einer gesättigten Lösung in *n*-Pentan unter CO -Atmosphäre. **22** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2).

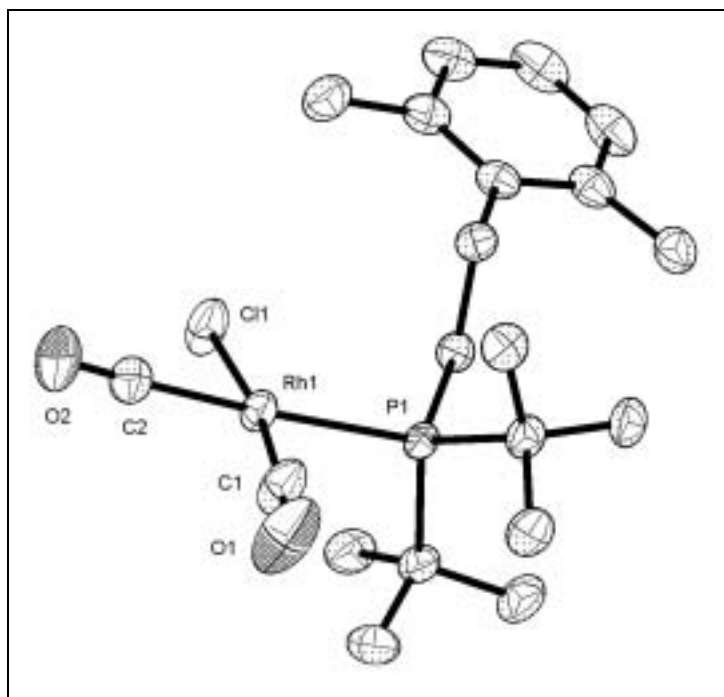


Abbildung 1. Molekülstruktur von **22** im Kristall

Das Zentralatom in $[\text{RhCl}(\text{CO})_2(\text{L})]$ (**22**) ist quadratisch-planar koordiniert, wobei die Bindungswinkel der benachbarten Liganden nur um maximal 4° vom Idealwinkel 90° abweichen. Im Gegensatz zur Achse P1-Rh1-C2 [$177.08(6)^\circ$] ist die Achse Cl1-Rh1-C1 mit $171.60(8)^\circ$ leicht gewinkelt, was auf den sterischen Raumbedarf der benachbarten *t*Bu-Gruppe zurückzuführen ist. Die beiden Carbonyl-Liganden unterscheiden sich signifikant. Während der zum Phosphan *trans*-ständige CO-Ligand nahezu linear koordiniert [Rh1-C2-O2 $177.1(2)^\circ$], koordiniert der andere gewinkelt [Rh1-C1-O1 $172.8(2)^\circ$]. Diese Abwinkelung ist vermutlich ebenfalls auf den sterischen Einfluß der *t*Bu-Gruppen zurückzuführen. Die Rh-C-Abstände liegen im oberen Bereich bekannter Werte für Rh(I)-CO-Bindungsabstände.^[4] Die Rh1-C1-Bindung ist mit $1.826(2) \text{ \AA}$ um ca. 0.1 \AA kürzer als die Rh1-C2-Bindung [$1.9112(19) \text{ \AA}$]. Eine mögliche Erklärung wäre der stärkere *trans*-Einfluß des Chloratoms, das sowohl ein σ - als auch ein π -Donor ist, während das Phosphoratom hauptsächlich als σ -Donor fungiert. Die C1-O1-Bindung ist um ca. 0.02 \AA länger als die C2-O2-Bindung, was mit der obigen Erklärung konform ginge. Wie in Abbildung 1 gut zu erkennen ist, kann eine Wechselwirkung des Arylrestes mit dem Metallzentrum ausgeschlossen werden.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **22**.

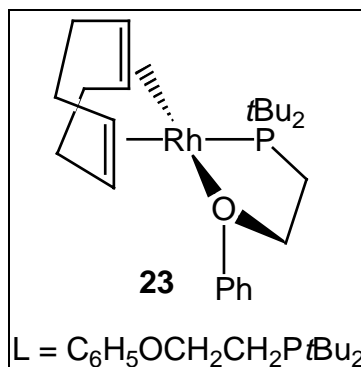
Rh1-P1	2.4007(4)	Rh1-Cl1	2.3414(5)
Rh1-C1	1.826(2)	C1-O1	1.9112(19)
Rh1-C2	1.135(3)	C2-O2	1.116(2)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **22**.

P1-Rh1-Cl1	92.354(16)	Cl1-Rh1-C2	86.43(6)
P1-Rh1-C1	93.31(6)	C1-Rh1-C2	88.19(9)
P1-Rh1-C2	177.08(6)	Rh1-C1-O1	172.8(2)
Cl1-Rh1-C1	171.60(8)	Rh1-C2-O2	177.1(2)

LITERATUR

- [1] a) G. Canepa, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**; b) G. Canepa, C. D. Brandt, H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9666-9667.
- [2] a) G. Giordano, E. Rotondo, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2507-2511; b) J. Gallay, D. De Montauzon, R. Poilblanc, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1971**, *273*, 988-990; c) J. Gallay, D. De Montauzon, R. Poilblanc, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *38*, 179-197; d) C. G. Arena, F. Farone, M. Lanfranchi, E. Rotondo, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4797-4802; e) E. Rotondo, G. Battaglia, G. Giordano, F. Priolo Cusmano, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 245-252.
- [3] a) W. Hieber, R. Kummer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 148-159; b) L. D. Rollmann, *Inorg. Chim. Acta* **1972**, *6*, 137-140; c) R. H. Dawson, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, C56-C58; d) R. W. Wegman, A. G. Abatjoglou, A. M. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1891-1892; e) N. Nawar, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *590*, 217-221.
- [4] a) J. J. Bonnet, Y. Jeannin, P. Kalck, A. Maisonnat, R. Poilblanc, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 743-747; b) L. F. Dahl, C. Martell, D. L. Wampler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1484-1489; c) L. Walz, P. Scheer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 640-641; d) T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335-422; e) M. Shustorovich, M. A. Porai-Koshits, Y. A. Buslaev, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 1-98; f) J. K. Burdett, T. A. Albright, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2112-2120; g) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

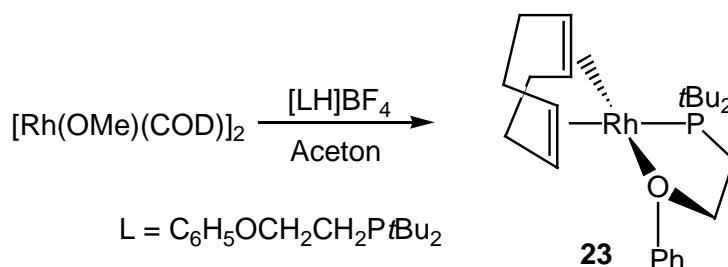
Kristallstrukturanalyse^[1] von

Der Ethen-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ reagiert in Aceton mit Wasserstoff zu der Tris(aceton)-Verbindung $[\text{Rh}(\text{H})_2(\text{O}=\text{CMe}_2)_3(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$, die sich mit überschüssigem Benzol in den Arenkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Rh}(\text{H})_2(\text{P}i\text{Pr}_3)]\text{PF}_6$ überführen läßt.^[1] Aufgrund der Tatsache, daß der Arenligand in der Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6$, bedingt durch die chelatartige Koordination, wesentlich fester an das Metall gebunden ist, schien es denkbar, daß diese Verbindungen mit Wasserstoff direkt zu dem Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2\text{-}\kappa\text{-P})\text{Rh}(\text{H})_2]\text{PF}_6$ reagiert. Es zeigte sich jedoch, daß die Umsetzung sehr langsam verläuft und der Komplex sich unter den Reaktionsbedingungen zersetzt.

Die analogen Iridium(III)-Verbindungen wie z. B. $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{H})_2(\text{P}R_3)]\text{BF}_4$ ($R = i\text{Pr}, \text{Cy}$) sind bekannt.^[2] Sie werden jedoch nicht ausgehend von den entsprechenden Ethen-Verbindungen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{P}R_3)]\text{BF}_4$ dargestellt, sondern durch Hydrierung der Cyclooctadien-Komplexe $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\text{P}R_3)]\text{BF}_4$ in Gegenwart von Benzol. Die Diolen-Verbindungen sind durch Umsetzung des methoxyverbrückten dinuklearen Komplexes $[\text{Ir}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ mit $[\text{HPR}_3]\text{BF}_4$ in Aceton zugänglich. In diesem Zusammenhang sollte nun überprüft werden, ob auf diesem Wege auch Di(hydrido)-Verbindungen des Rhodiums zugänglich sind. Zu diesem Zweck wurde versucht, $[\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\text{O}=\text{CMe}_2)(\kappa\text{-P-PhOCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2)]\text{BF}_4$ darzustellen.

Bei der Reaktion von $[\text{Rh}(\text{OMe})(\text{COD})]_2$ in Aceton mit $[\text{LH}]\text{BF}_4$ bildet sich jedoch der Komplex $[\text{Rh}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})(\kappa^2\text{-O,P-PhOCH}_2\text{CH}_2\text{P}t\text{Bu}_2)]\text{BF}_4$ (**23**), in dem der Phosphanligand chelatartig am Rhodiumzentrum gebunden ist. Somit ersetzt die Etherfunktion des Liganden das Solvensmolekül. In dieser Substanzklasse sind bisher nur Komplexe des Typs

$[\text{Rh}(\text{COD})\{\text{MeOCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2\text{-}\kappa^2\text{-O,P}\}]\text{X}$ ($\text{R} = \text{Ph}, i\text{Pr}, \text{Cy}, t\text{Bu}$; $\text{X} = \text{BPh}_4, \text{SbF}_6$) bekannt geworden.^[3] Um Informationen über die Struktur von **23** zu erhalten, wurde der Komplex röntgenographisch untersucht.



Geeignete Einkristalle bildeten sich durch langsame Diffusion von Et_2O in eine gesättigte Lösung von **23** in Aceton bei Raumtemperatur. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14).

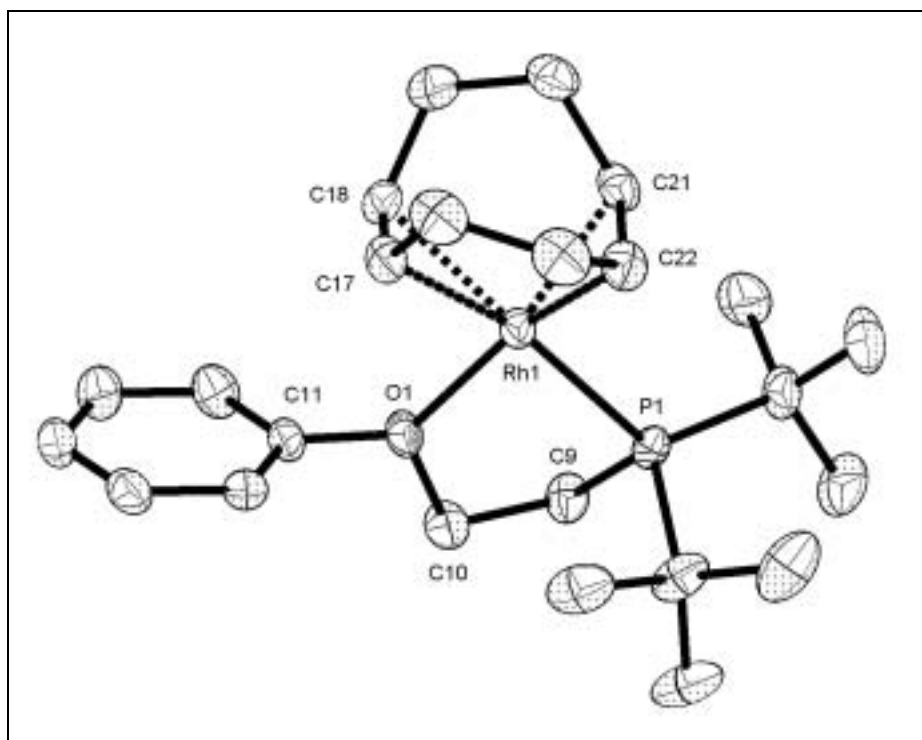


Abbildung 1. Molekülstruktur des Kations von **23** im Kristall

Wie Abbildung 1 zeigt, besitzt das Rhodiumzentrum eine verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie, die durch das Sauerstoffatom, das Phosphoratom und die Mittelpunkte der beiden Doppelbindungen des Alkens bestimmt wird. Der Cyclooctadienyl-Ligand ist unsymmetrisch an das Metallzentrum koordiniert, wobei die Rhodium-Kohlenstoff-Bindungslängen Rh1-C21 und Rh1-C22 [2.1122(17) Å bzw. 2.1106(17) Å] um

ca. 0.1 Å kürzer sind als diejenigen von Rh1-C17 und Rh1-C18 [2.2423(16) Å bzw. 2.2102(16) Å]. Diese deutliche Differenz steht im Einklang mit der Theorie über den *trans*-Einfluß von Liganden.^[4] Im Einklang mit den unterschiedlichen Metall-Olefin-Bindungslängen ist der Abstand C21-C22 mit 1.404(3) Å etwas länger als derjenige von C17-C18 mit 1.366(3) Å. Der Phosphanligand bildet mit dem Rhodiumatom einen fünfgliedrigen Metallacyclus, der in einer *envelope*-Konformation vorliegt. Dabei liegen die Atome Rh1, P1, C10 und O1 nahezu in einer Ebene, aus der das Kohlenstoffatom C9 um ca. 20° herausragt. Der Phenyling am Sauerstoffatom steht senkrecht zu dieser Ebene.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **23**.

Rh1-O1	2.1750(12)	Rh1-C21	2.1122(17)
Rh1-P1	2.3255(4)	Rh1-C22	2.1106(17)
Rh1-C17	2.2423(16)	C17-C18	1.366(3)
Rh1-C18	2.2102(16)	C21-C22	1.404(3)

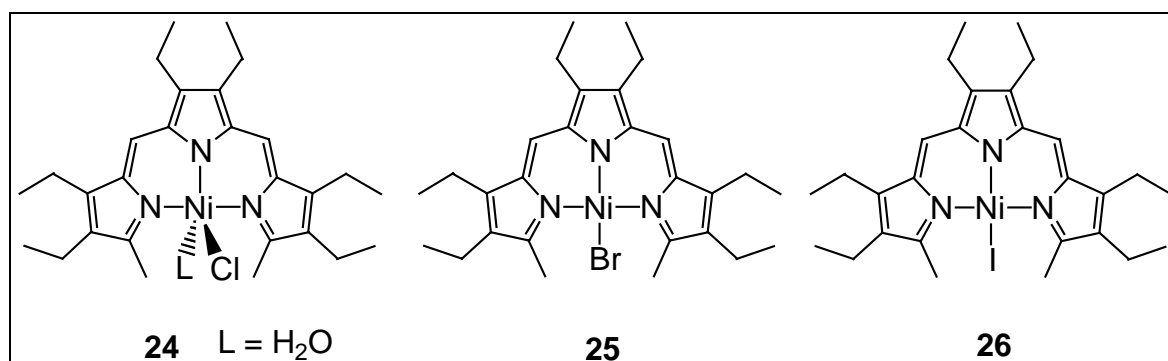
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **23**.

O1-Rh1-P1	81.59(3)	C9-C10-O1	107.99(13)
Rh1-P1-C9	98.51(5)	C10-O1-Rh1	121.50(10)
P1-C9-C10	113.05(12)	C11-O1-Rh1	124.29(9)

LITERATUR

- [1] a) G. Canepa, Dissertation, Universität Würzburg, **2002**; b) G. Canepa, C. D. Brandt, K. Ilg, J. Wolf, H. Werner, zur Publikation eingereicht.
- [2] a) F. Torres, E. Sola, M. Martín, J. A. López, F. J. Lahoz, L. A. Oro, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10632-10633; b) F. Torres, E. Sola, M. Martín, C. Ochs, G. Picaro, J. A. López, L. A. Oro, *Organometallics* **2001**, *20*, 2716-2724.
- [3] a) E. Lindner, H. Norz, *Z. Naturforsch., Teil B* **1989**, *44*, 1493-1498; b) E. Lindner, Q. Wang, H. A. Mayer, A. Bader, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, 229-232.
- [4] a) T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335-422; b) M. Shustorovich, M. A. Porai-Koshits, Y. A. Buslaev, *Coord. Chem. Rev.* **1975**, *17*, 1-98; c) J. K. Burdett, T. A. Albright, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2112-2120; d) L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

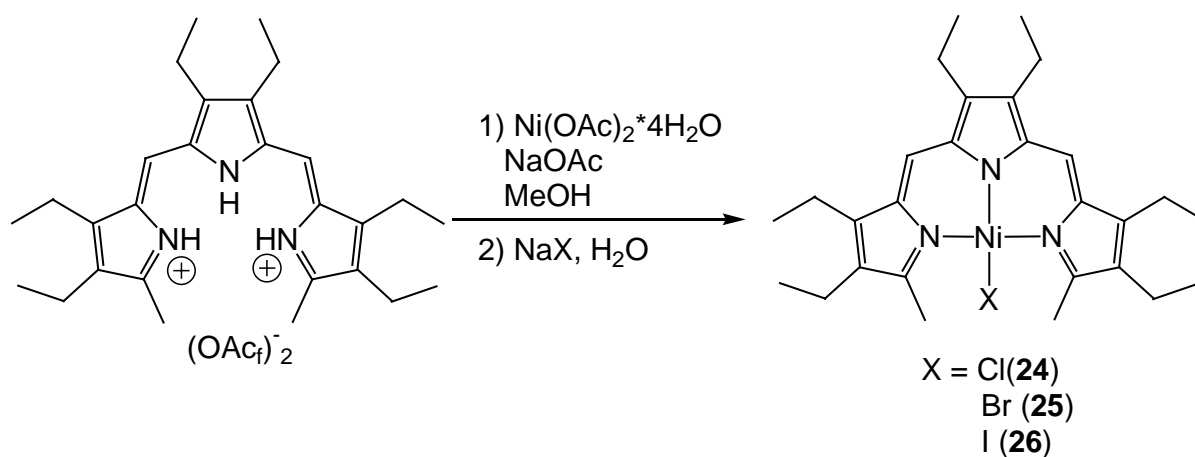
Kristallstrukturanalysen^[1] von Aqua-chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (24), Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (25) und Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (26)



Betrachtet man die enorme Anzahl von Ni(II)-Porphyrinen, so überrascht die geringe Anzahl an verschiedenen Koordinationsmodi. So handelt es sich bei nahezu allen Beispielen um quadratisch-planare low-spin d^8 -Komplexe. Im Gegensatz dazu bilden die monoanionischen Derivate wie *N*-confused Porphyrine^[2], Oxaporphyrine^[3] und Thiaporphyrine^[4] fünffachkoordinierte high-spin-Komplexe. Tripyrinatonicke(II)-Komplexe wie **24-26** sollten wegen der drei sterisch fixierten Stickstoffatome im Allgemeinen eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie aufweisen.^[5] Wie die Erfahrung mit Tripyrinatopalladium(II)-Komplexen^[6,7] zeigt, verhindert oft der sterische Anspruch der Methyltermini eine planare Koordinationengeometrie, und es stellt sich die Frage, wie weit der vierte Ligand aus der Planarität ausgelenkt wird.

Setzt man $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit Tripyrinen in methanolischer Lösung um, so bildet sich anfangs ein instabiler Komplex, bei dem es sich wahrscheinlich um den Trifluoracetato-tripyrinatonicke(II)-Komplex handelt. Chromatographie und sofortige Umsetzung des Eluats mit einer wäßrigen Lösung von NaX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ergibt die Titelverbindungen **24-26**. Um nähere Informationen über die Bindungssituation in Tripyrinatonicke(II)-Verbindungen zu erhalten, wurden Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.

Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle von **24** und **26** bildeten sich durch Eindampfen einer gesättigten Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan, von **25** durch Eindampfen einer benzolischen Lösung. **24** und **25** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (Nr. 14), während **26** in der triklinen Raumgruppe P-1 (Nr. 2) kristallisiert. Die Wasserstoffatome



des Aqua-Liganden in **24** konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit festgelegtem Temperaturfaktor U_{eq} verfeinert werden.

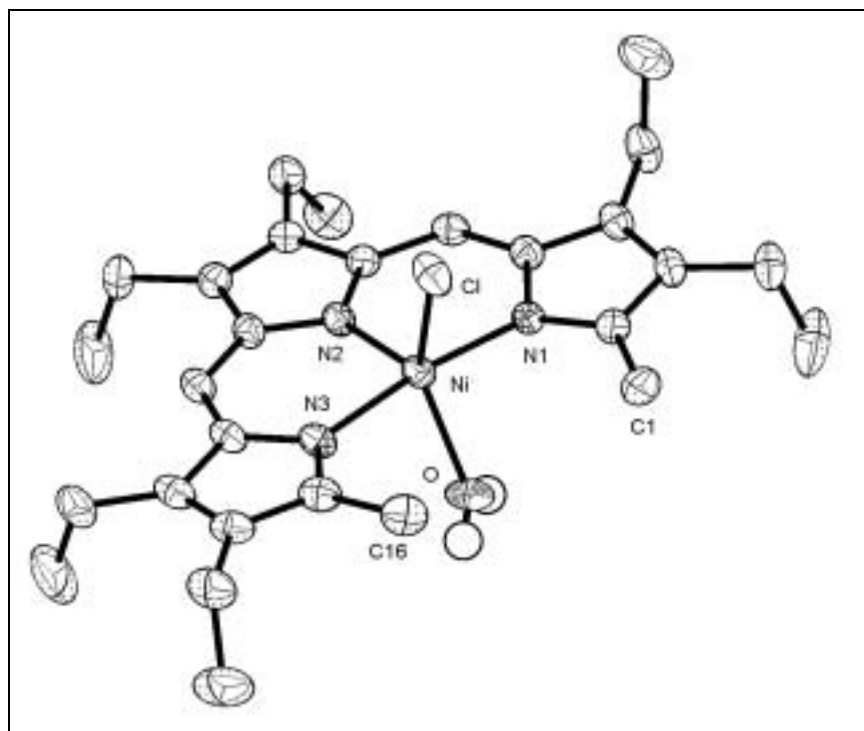


Abbildung 1. Molekülstruktur von **24** im Kristall

Abbildung 1 zeigt, daß das Metallzentrum trigonal-bipyramidal mit N1 und N3 in den apikalen Positionen und N2, dem Chloro- und dem Aqualiganden in der äquatorialen Ebene umgeben ist [$\text{N1-Ni-N3 } 172.54(9)^\circ$]. Die Winkel in der äquatorialen Ebene weichen von dem Idealwinkel von 120° ab [$\text{N2-Ni-Cl } 110.39(7)^\circ$, $\text{N2-Ni-O } 108.17(9)^\circ$, $\text{Cl-Ni-O } 141.30(7)^\circ$], was in der starren Geometrie des Tripyrrins begründet liegt. Die Bindungslänge Ni-N2 ist mit $1.977(2) \text{ \AA}$ um ca. 0.04 \AA kürzer als diejenigen von Ni-N1 und Ni-N3, was in Einklang mit

der Lokalisierung der negativen Ladung am N2 steht.^[7] Wie Tabelle 1 zeigt, bewirkt die geänderte Koordinationsgeometrie im Vergleich zu **25** und **26** eine leichte Aufweitung der Nickel-Stickstoff-Bindungen um ca. 0.04 Å. Bedingt durch diese Bindungsaufweitung und durch das vernachlässigbar kleine doming^[8] des Ni(II)-Ions (0.0988 Å) weitet sich der Ligand, was an dem relativ großen Abstand der terminalen Methylgruppen [C1...C16 4.488 Å] sichtbar wird. In Kombination mit dem nur geringen N2-Ni-Cl Winkel von 110.39° entsteht so ein relativ großer Raum für die Bindung des Chloroliganden. Der Abstand der terminalen Methylgruppen C1 und C16 vom Chloroliganden ist mit ca. 3.73 Å relativ groß und zeigt auf ein ungespanntes Derivat an.

Im Festkörper bilden sich Wasserstoff-Brücken-Bindungen zwischen den Chloroliganden und den Wasserstoffatomen des nächsten Aqualiganden mit einem Abstand von 2.375 Å. So bilden sich unendliche Ketten aus.

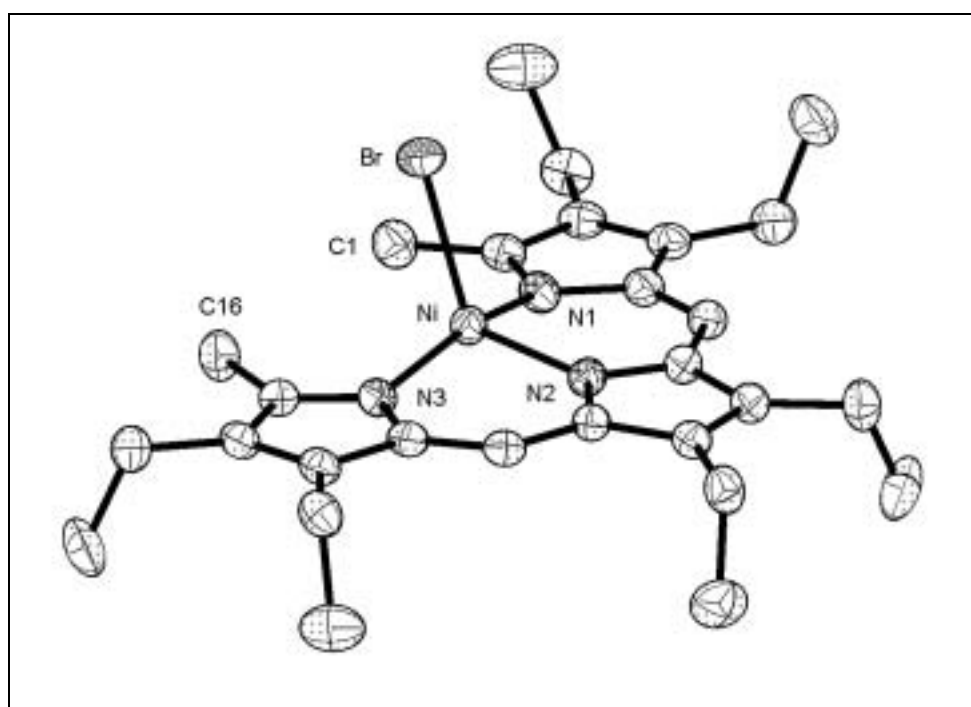


Abbildung 2. Molekülstruktur von **25** im Kristall

Im Gegensatz zu **24** weisen die beiden Bromo- und Iodo-Komplexe **25** und **26** keinen weiteren Liganden auf. Die Koordinationsgeometrie läßt sich als verzerrt tetraedrisch beschreiben, wie man an den Winkeln N1-Ni-N3 [158.15(7)° (**25**); 153.71(7)° (**26**)] und N2-Ni-X [115.50(5)° (**25**); 115.57(5)° (**26**)] gut erkennen kann. Diese Geometrie resultiert daraus, daß der sterische Anspruch der Methyltermini des planaren Tripyrrin-Liganden [mittlere Abweichung des C₁₄N₃-Perimeters von der Ebene: 0.022 Å (**25**); 0.093 Å (**26**)] die erwartete

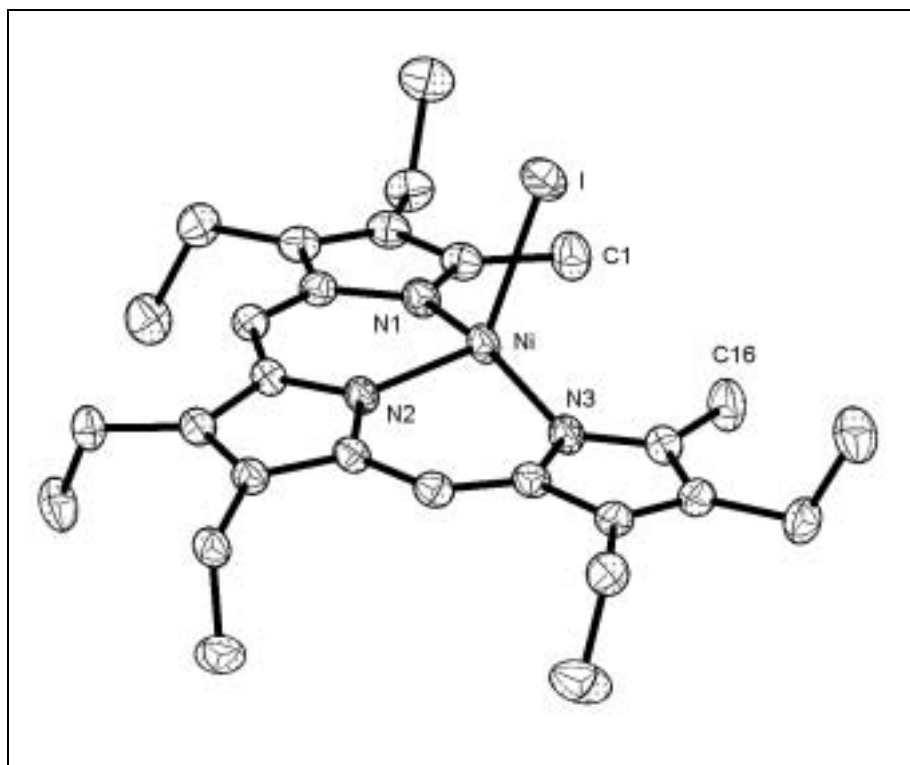


Abbildung 3. Molekülstruktur von **26** im Kristall

quadratisch-planare Koordination verhindert. Diese Spannung führt weiterhin zu einem doming, wie der Abstand des Nickelzentrum von der N₃-Ebene zeigt [0.3280 Å (**25**); 0.3975 Å (**26**)]. Die Tatsache, daß das doming bei **26** stärker ausgeprägt ist, begründet sich im erhöhten Raumbedarf des Iodo-Liganden, der sich auch in den verlängerten Abständen zu den Methyltermini äußert [C1...X 3.860 Å (**25**); 4.076 Å (**26**) und C16...X 3.819 Å (**25**); 4.113 Å (**26**)]. Der Vergleich der Abstände C1...C16 in den Komplexen **24-26** zeigt, daß durch das doming die Spannung im Tripyrriinatometallfragment wirkungsvoll abgebaut werden kann. Je stärker das doming ausgeprägt ist, umso kürzer wird der jeweilige Abstand [doming/C1...C16 0.0988 Å/4.488 Å (**24**); 0.3280 Å/4.190 Å (**25**); 0.3975 Å/4.137 Å (**26**)].

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **24**, **25** und **26**.

	24 (Cl/H ₂ O)	25 (Br)	26 (I)
Ni-N1	2.013(2)	1.9746(16)	1.9732(17)
Ni-N2	1.977(2)	1.9456(16)	1.9397(16)
Ni-N3	2.014(2)	1.9765(15)	1.9664(17)
Ni-X	2.3567(8)	2.4034(3)	2.5854(3)
Ni-O	2.133(2)		
C1...C16	4.488	4.190	4.137
C1...X	3.742	3.860	4.076
C1...O	3.336		
C16...X	3.711	3.819	4.113
C16...O	3.515		

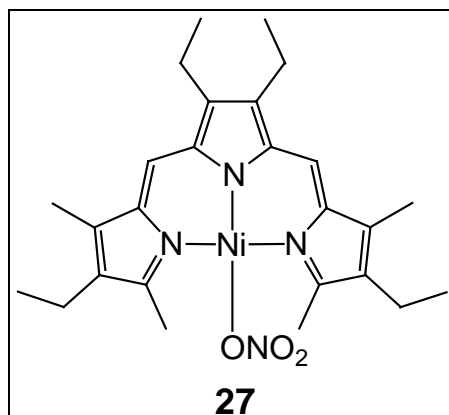
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **24**, **25** und **26**.

	24 (Cl/H ₂ O)	25 (Br)	26 (I)
N1-Ni-N2	92.34(9)	93.47(7)	93.69(7)
N1-Ni-N3	172.54(9)	158.15(7)	153.71(7)
N1-Ni-X	90.60(7)	98.42(5)	98.21(5)
N2-Ni-N3	92.27(9)	93.64(6)	93.33(7)
N2-Ni-X	110.39(7)	115.50(5)	115.57(5)
N3-Ni-X	93.29(7)	97.08(4)	101.49(5)
N1-Ni-O	84.68(9)		
N2-Ni-O	108.17(9)		
N3-Ni-O	88.31(9)		
X-Ni-O	141.30(7)		

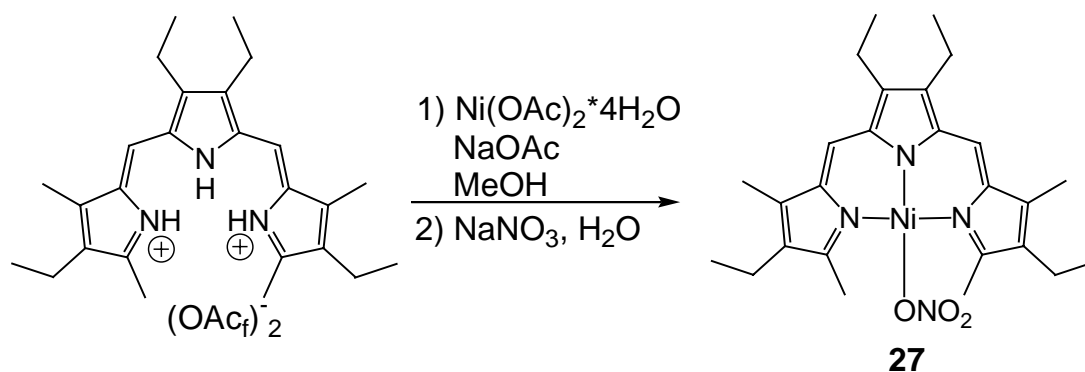
LITERATUR

- [1] a) S. Prikhodovski, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **2001**; b) M. Bröring, Habilitationsschrift, Universität Würzburg, **2002**; c) M. Bröring, S. Prikhodovski, C. D. Brandt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 22, 4213-4218.
- [2] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, T. Glowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5690-5701.
- [3] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 268-378; b) B. Sridevi, S. J. Narayanan, A. Srinivasan, T. K. Chandrashekar, J. Submanian, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1979-1984; c) E. Pacholska, P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *273*, 184-190.
- [4] a) L. Latos-Grażyński, J. Lisowski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1183-1188; b) J. Lisowski, L. Latos-Grażyński, L. Szterenber, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1933-1940; c) R. P. Pandian, T. K. Chandrashekar, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3317-3324.
- [5] a) J. L. Sessler, A. Gebauer, V. Král, V. Lynch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6636; b) R. G. Khoury, M. O. Senge, J. E. Colchester, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3937-3950.
- [6] M. Bröring, C. D. Brandt, *Chem. Commun.* **2001**, 499-500; b) M. Bröring, C. D. Brandt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 1391-1395.
- [7] Zur Diskussion der Bindungslängen in Tripyrrinen siehe Teil A, Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit.
- [8] W. R. Scheidt in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.), *The Porphyrin Handbook*, Vol. 1, Academic Press, San Diego, **2000**.

Kristallstrukturanalyse^[1] von $(\eta^2\text{-Nitrate})\text{-}(3,8,9,14\text{-tetraethyl-}2,4,13,15\text{-tetramethyltripyrinatonicke}(\text{II}))$ (**27**)



Wie die Arbeiten zu Tripyrrinato-Komplexen von Palladium, Kupfer und Zink gezeigt haben, bilden diese Metalle stabile Trifluoracetatokomplexe, in denen der vierte Ligand monodentat an das Metallzentrum koordiniert ist $[\text{M}\cdots\text{O}2\ 2.906\text{-}3.245\ \text{\AA}]$.^[2] Im Fall von Nickel sind diese jedoch instabil und müssen daher direkt umgesetzt werden. Einen dem Trifluoracetat konstitutionell ähnlichen Liganden stellt das Nitrat dar. Es kann sowohl mono- als auch bidentat an ein Metallzentrum koordinieren. Die Nitrate-Komplexe lassen sich analog zu den Halogeno-Komplexen **24-26** darstellen. Die NMR-Spektren von **27** unterscheiden sich erheblich von denen tetrakoordinierten Spezies, ähnelt aber denen anderer potentiell bidentater Liganden wie Nitrit, Acetat und Oxalat. Dieses Ergebnis führte zu der Vermutung, daß das Nitrat hier als bidentater Ligand fungiert. Um diesen Strukturvorschlag zu stützen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **27** durchgeführt.



Geeignete Einkristalle von **27** bildeten sich durch Eindampfen einer gesättigten Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P-1 (Nr. 2).

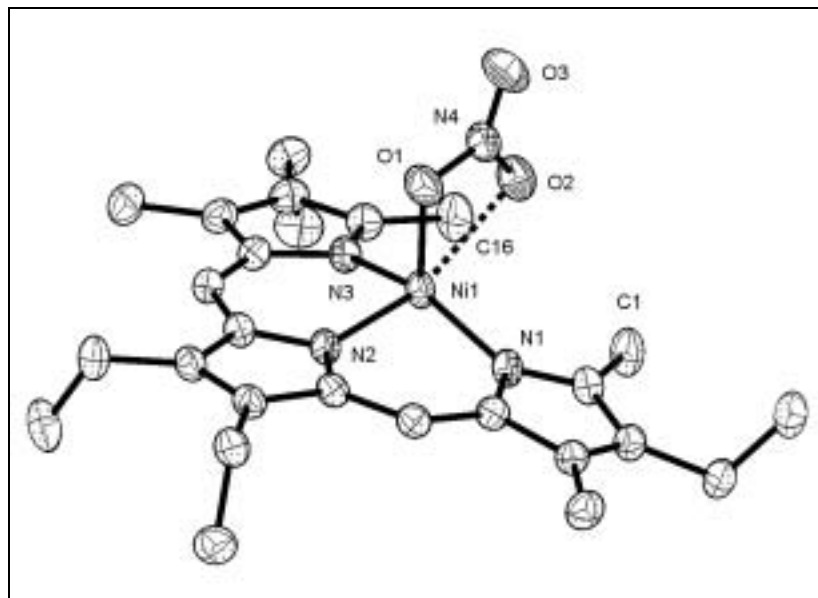


Abbildung 1. Molekülstruktur von **27** im Kristall

Wie Abbildung 1 zeigt, ist die Koordinationsgeometrie am Nickelzentrum als verzerrt quadratisch-pyramidal mit O1 in der apikalen Position zu beschreiben. Die Winkel in der basalen Ebene weichen nur um maximal 5° vom Idealwinkel von 90° ab. Das Sauerstoffatom O2 ist stark aus der Tripyrrinebene abgelenkt, was sich in dem kleinen Winkel N2-Ni1-O2 [$153.07(5)^\circ$] und im Abstand von der N_3 -Ebene des Tripyrrins [1.9257 \AA] äußert. Zurückzuführen ist diese Verzerrung auf die hohe Spannung, die im durch das Nitrat und durch das Metallzentrum gebildeten Vierring herrscht. Zu erkennen ist diese Spannung in den sehr kleinen Winkel O1-Ni1-O2 [$59.18(5)^\circ$], Ni1-O1-N4 [$98.41(10)^\circ$] und Ni1-O2-N4 [$87.20(9)^\circ$]. Das Nitrat ist offensichtlich wegen seiner Rigidität nicht in der Lage, einen Beitrag zum Abbau dieser Spannung zu leisten [O1-Ni1-O2 $115.19(14)^\circ$]. Überraschend ist hingegen, daß O2 mit 2.2884 \AA deutlich weiter vom Nickelzentrum entfernt vorgefunden wird als O1. Dieser Befund steht im Einklang mit der um ca. 0.02 \AA kürzeren Bindung N4-O2. Der Abstand der Methyltermini C1...C16 von 4.159 \AA entspricht eher denen in den tetrakoordinierten Tripyrrinato-Komplexen **25**, **26** und **29** als denjenigen in den analogen pentakoordinierten Verbindungen **24**, **31** und in dem Dicyanamido-tripyrrinatonicke(II)-Komplex [C1...C16 4.550 \AA bzw. 4.692 \AA]^[3]. Das Metallzentrum befindet sich 0.4497 \AA oberhalb der N_3 -Ebene. Die Abstände zwischen Ni1 und den Stickstoffatomen des Tripyrrins

liegen zwischen denjenigen der tetra- und pentakoordinierten Komplexe. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß der Nitrate-Ligand zwar als bidentater Ligand fungiert, die Spannung sowohl im Vierring als auch durch den sterischen Anspruch der Methyltermini aber zur Abweichung von der idealen Geometrie führt. Somit kann der Nitrate-Komplex als ein Übergang von der Tetrakoordination zur Pentakoordination angesehen werden.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **27**.

Ni1-N1	1.9807(13)	N4-O1	1.2794(18)
Ni1-N2	1.9634(12)	N4-O2	1.264(2)
Ni1-N3	1.9882(13)	N4-O3	1.218(2)
Ni1-O1	2.0375(13)	C1...O1	4.559
Ni1-O2	2.2884(13)	C1...O2	3.212
C1...C16	4.159	C16...O1	4.559
		C16...O2	3.120

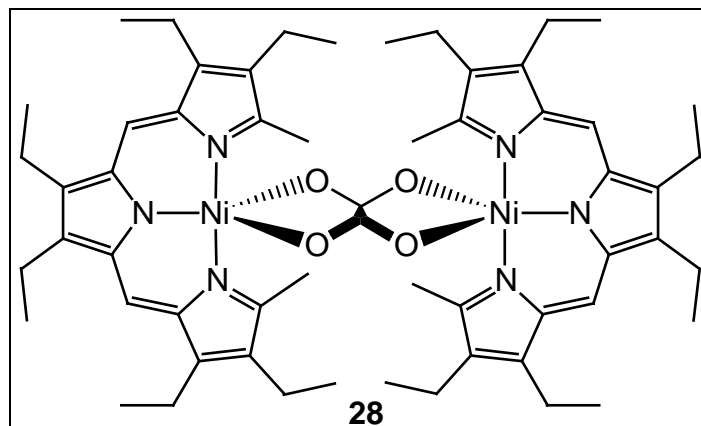
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **27**.

N1-Ni1-N2	92.27(5)	N3-Ni1-O2	93.79(5)
N1-Ni1-N3	151.25(6)	Ni1-O1-N4	98.41(10)
N1-Ni1-O1	101.73(5)	Ni1-O2-N4	87.20(9)
N1-Ni1-O2	94.07(5)	O1-N4-O2	115.19(14)
N2-Ni1-N3	93.10(5)	O1-N4-O3	121.33(16)
N2-Ni1-O1	93.91(5)	O2-N4-O3	123.48(15)
N2-Ni1-O2	153.07(5)	O1-Ni1-O2	59.18(5)
N3-Ni1-O1	106.05(5)		

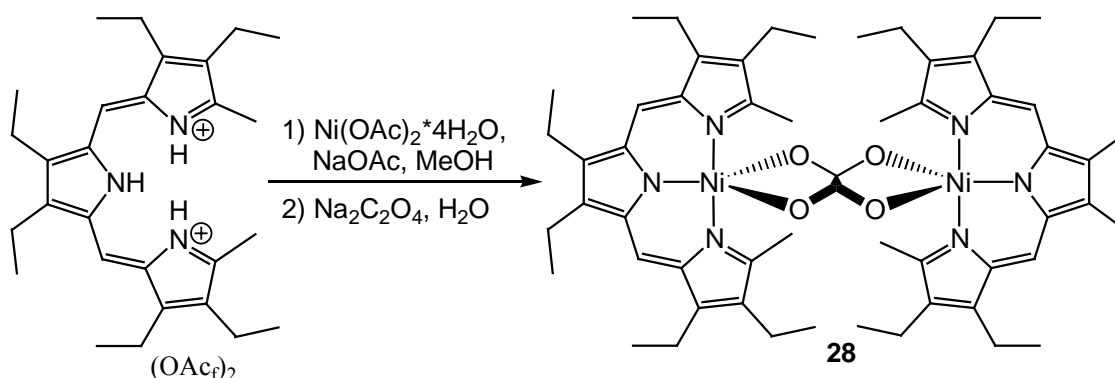
LITERATUR

- [1] a) S. Prikhodovski, *Dissertation*, Universität Würzburg, in Vorbereitung.; b) M. Bröring, *Habilitationsschrift*, Universität Würzburg, **2002**.
- [2] a) M. Bröring, C. D. Brandt, S. Prikhodovski, zur Publikation eingereicht; b) Teil A, Kapitel 2 der vorliegenden Arbeit.
- [3] E. P. Cónsul Tejero, *Dissertation*, in Vorbereitung.

Kristallstrukturanalyse^[1] von (μ^2 -Oxalato- κ^4)-bis-[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II)] (28**)**



Im Rahmen der Untersuchung des Koordinationsverhaltens potentiell bidentater Liganden wurde neben Nitrat und Nitrit das Oxalat-Dianion eingesetzt. Die Synthese folgt dabei dem gleichen Muster. Wie die Analytik der Verbindung ergab, handelt es sich bei **28** um einen dinuklearen Komplex. Aufgrund des Paramagnetismus von **28** konnte die NMR-Spektroskopie keinen Aufschluß über die Bindungssituation geben. Prinzipiell kann das Oxalat entweder den bekannten Trifluoracetato-Komplexen analog jeweils monodentat an die beiden Nickelzentren oder dem Nitrato-Liganden analog bidentat binden. Im Fall des bidentaten Koordinationsmodus sollte wegen der geringeren Spannung eine *side on-side on*-Anordnung einer *end on-end on*-Anordnung bevorzugt sein.



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **28** bildeten sich durch Eindampfen einer gesättigten Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen

Raumgruppe P-1 (Nr. 2). Die asymmetrische Einheit enthält neben der mononuklearen Einheit ein halbes Molekül Toluol (zur Diskussion siehe das Ende dieses Kapitels).

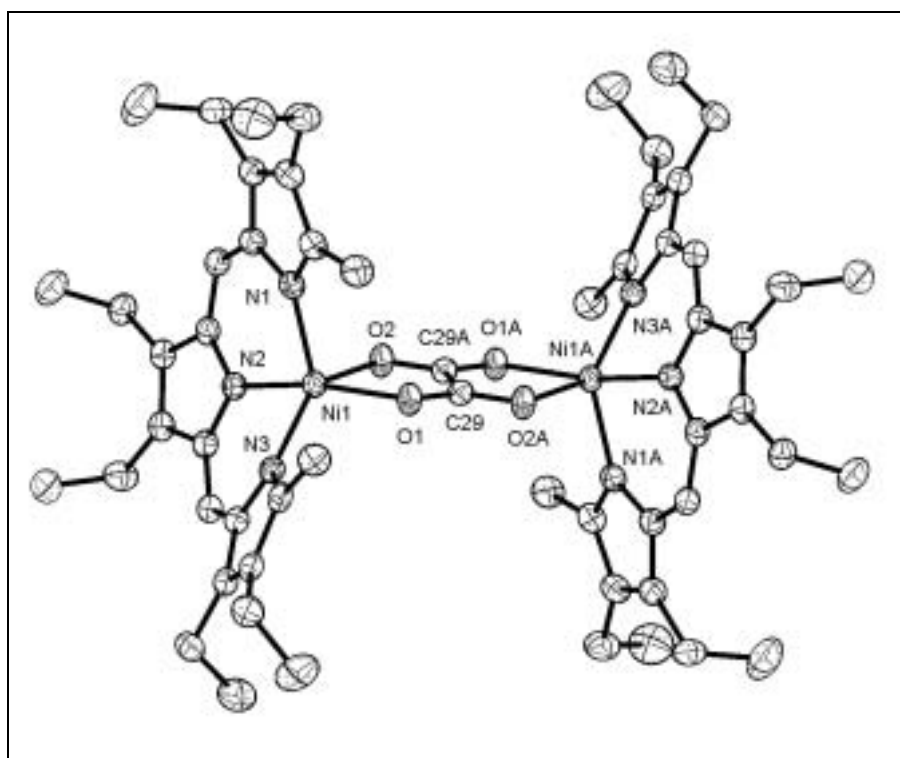
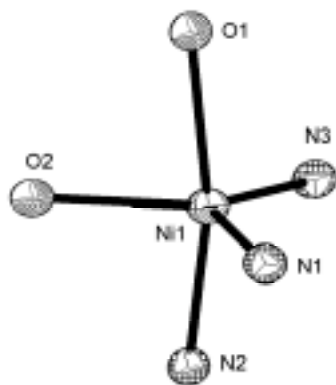


Abbildung 1. Molekülstruktur von **28** im Kristall

Wie Abbildung 1 zeigt, handelt es sich bei **28** um einen dinuklearen Komplex, in dem das Oxalat in einer *side on-side on*-Anordnung zwei Nickelzentren verbindet. Die Koordinationsgeometrie läßt sich am besten als verzerrt trigonal-bipyramidal mit N1, N3 und O2 in den äquatorialen und N2 und O1 in den axialen Positionen beschreiben. Die starke Verzerrung zeigt sich deutlich in den Abweichungen der Winkel von der Idealgeometrie [N2-Ni1-O1 164.85(6)°; N1-Ni1-O2 97.00(6)°; N3-Ni1-O2 139.30(6)°].

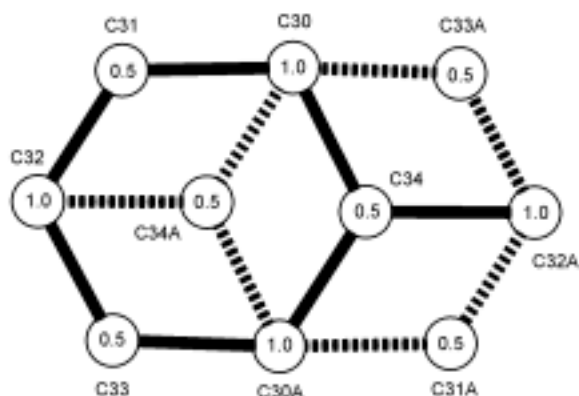


Die Ursache liegt zum einen in dem starren Aufbau des chelatisierenden Oxalats begründet, das diese Spannungen nicht abbauen kann. Ein weiteres Problem stellt die sterische Überfrachtung des Metallzentrums dar, die sich in dem großen

Abstand von 0.8771 Å des Nickelatoms von der N₃-Ebene ebenso äußert wie in den kurzen Entfernungen der Methyltermini von den Sauerstoffatomen des Oxalato-Liganden [C1...O1 3.177 Å; C16...O1 3.185 Å]. Der Abstand zwischen den Methyltermini C1...C16 mit 3.775 Å ist der kürzeste, der bisher in Tripyrriato-Komplexen gefunden wurde. Die Nickel-

Stickstoff-Bindungslängen entsprechen denen anderer pentakoordinierter Tripyrrinato-nickel-Komplexen. Im Gegensatz zu dem Nitrato-Komplex **27** sind die beiden Nickel-Sauerstoff-Abstände mit 2.0631(14) Å und 2.0948(14) Å nahezu identisch. Die Verbindung **28** stellt somit den ersten Fall eines pentakoordinierten Tripyrrinatokomplexes dar, bei dem ein Ligand bidentat an das Metallzentrum koordiniert wird.

Interessanterweise kristallisiert **28** mit einem halben Molekül Toluol in der asymmetrischen Einheit. Dieses liegt auf dem Inversionszentrum und ist in der Weise fehlgeordnet, daß die Methylgruppe des einen Toluolmoleküls auf das *para*-C-Atom des symmetrie-äquivalenten Molekül abgebildet wird (Abbildung unten). Es sind deshalb fünf Atomlagen mit Besetzungsfaktoren von 1.0 (C30, C32) und 0.5 (C31, C33, C34) zur Beschreibung nötig. Alle Positionen konnten mit den erwähnten Besetzungsfaktoren ohne Restriktionen anisotrop



verfeinert werden. Eine Berechnung der Wasserstoffatome gelang jedoch wegen der komplizierten Fehlordnung nicht. Die resultierenden Bindungslängen und -winkel weichen jedoch zum Teil von den erwarteten Werten ab und sind mit relativ großen Standardabweichungen behaftet.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **28**.

Ni1-N1	2.0247(16)	C29-O1	1.256(2)
Ni1-N2	1.9752(16)	C29A-O2	1.253(2)
Ni1-N3	2.0615(16)	C29-C29A	1.538(4)
Ni1-O1	2.0631(14)	C1...O1	3.177
Ni1-O2	2.0948(14)	C1...O2	4.592
C1...C16	3.775	C16...O1	3.185
		C16...O2	5.030

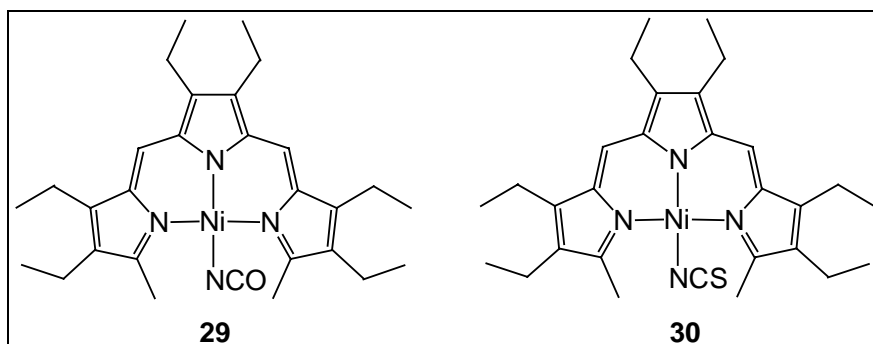
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **28**.

N1-Ni1-N2	90.56(7)	N2-Ni1-O2	90.58(6)
N1-Ni1-N3	123.66(6)	N3-Ni1-O1	92.24(6)
N1-Ni1-O1	102.07(6)	N3-Ni1-O2	139.30(6)
N1-Ni1-O2	97.00(6)	Ni1-O1-C29	113.78(12)
N2-Ni1-N3	87.58(6)	Ni1-O2-C29A	112.87(12)
N2-Ni1-O1	164.85(6)	O1-Ni1-O2	79.70(5)

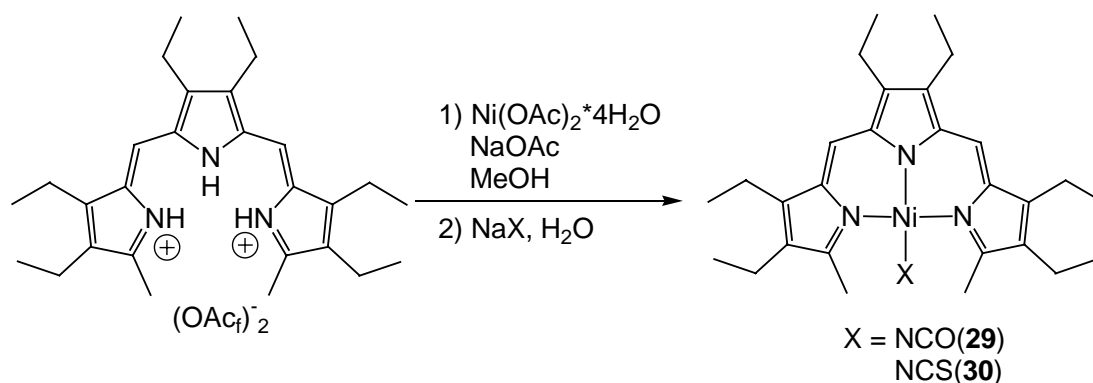
LITERATUR

- [1] a) S. Prikhodovski, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung.; b) M. Bröring, Habilitationsschrift, Universität Würzburg, **2002**.

Kristallstrukturanalysen^[1] von Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (29) und Thiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (30)



Dimere^[2] und polymere^[3] Nickel(II)-Komplexe mit $\mu_{N,S}$ -Thiocyanatoliganden sind seit längerem bekannt und werden aufgrund der häufig angetroffenen ferromagnetischen Austauschkopplung zwischen den Nickelzentren aktuell zunehmend studiert. Die Nickelzentren in diesen Verbindungen sind sämtlich mit einem oder zwei Thiocyanatbrücken zum benachbarten Metallzentrum. Wie die Röntgenstrukturanalysen von **24**, **27** und **28** gezeigt haben, ist das Metallzentrum in Tripyrinato-Nickel(II)-Komplexen zur Fünffachkoordination prinzipiell befähigt. Im Fall des Oxalato-Komplexes **28** bilden sich dimere Verbindungen, während im Aqua-Chloro-Komplex **24** unendliche Ketten ausgebildet werden. Dies warf die Frage auf, wie die Bindungsverhältnisse und die Bindungsverhältnisse in den Isocyanato- und Thiocyanato-Komplexen **29** und **30** aussehen. Die Verbindungen **29** und **30** wurden analog zur Darstellung der Halogeno-Komplexe dargestellt.



Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle von **29** und **30** bildeten sich durch Eindampfen gesättigter Lösungen in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. **29** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2), während **30** monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) kristallisiert.

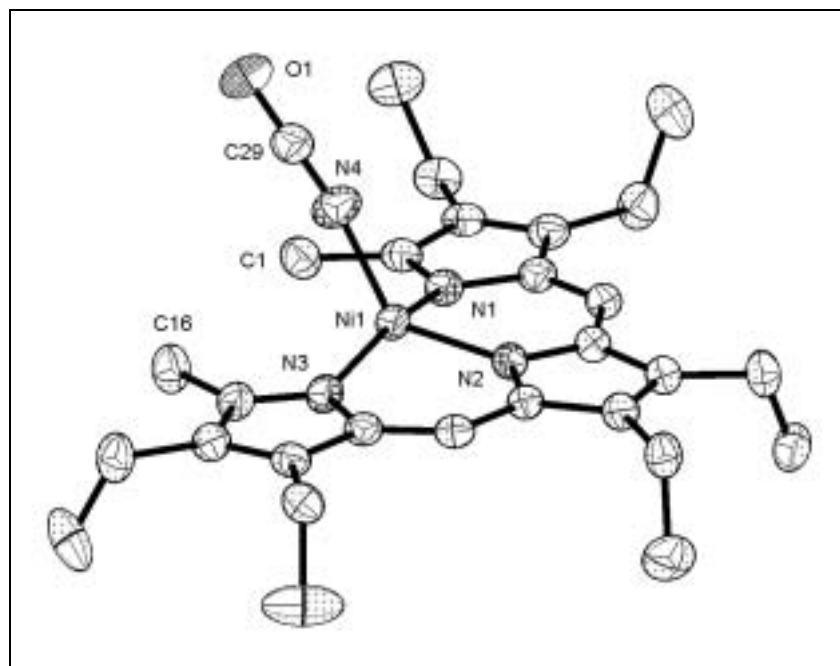


Abbildung 1. Molekülstruktur von **29** im Kristall

Abbildung 1 zeigt, daß das Nickelzentrum in **29** verzerrt tetraedrisch von den vier Stickstoffatomen koordiniert wird, wie die Winkel N2-Ni1-N4 mit $124.39(7)^\circ$ und N1-Ni1-N3 mit $158.39(6)^\circ$ belegen. Damit ähneln die strukturellen Parameter von **29** trotz der unterschiedlichen Größe und Donorstärke des Isocyanatoliganden denjenigen in den analogen Bromo- (**25**) Iodo-Verbindungen (**26**). Wegen seines geringeren sterischen Anspruchs wird der Isocyanatoligand nicht so stark aus der Tripyrrin-Ebene verdrängt, wie man an dem um ca. 9° größeren Winkel N2-Ni1-N4 und am Abstand $\text{C1}\cdots\text{C16}$ [4.222] sieht. Mit $1.9353(17)$ - $1.9815(18)$ Å liegen die Ni-N-Abstände im Bereich bekannter Bindungslängen in Nickel(II)-Komplexen.^[4] Der Isocyanato-Ligand ist nahezu linear [N4-C29-O1 $178.5(2)^\circ$]. Wie die Röntgenstrukturanalyse im Einklang mit dem Ergebnis der Messung des magnetischen Moments im Festkörper zeigt, sind die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Isocyanato-Liganden und den Methyltermini so groß, daß das Ni(II)-Ion auf Kosten eines elektronisch günstigeren *low-spin*-Zustands in eine spannungsärmere Koordinationsgeometrie mit *high-spin*-Zustand übergeht.

Bei dem Thiocyanato-Komplex (**30**) stellt sich eine ganz andere Bindungssituation dar. Die Verbindung kristallisiert in unendlichen Ketten, wobei jeweils zwei Metallzentren über eine SCN-Brücke verbunden sind (Abbildung 3). Die Koordinationsgeometrie am Nickel-Atom läßt sich als verzerrt trigonal-bipyramidal beschreiben mit N1 und N3 in der apikalen und N2, N4A und S2 in den äquatorialen Positionen. Die Bindungsparameter im Tripyrrinatometall-Fragment stimmen gut mit denjenigen in dem pentakoordinierten Aqua-Chloro- (**24**) und dem ebenfalls polymeren Dicyanamido-tripyrrinatonicke(II)-Komplex^[5] überein [Ni1-N1 2.0254(18) Å; Ni1-N2 1.9769(8) Å; 2.0092(18) Å]. Aufgrund des zusätzlichen Donors und der Tatsache, daß SCN als Brückenligand fungiert, ist die Ni1-N4A-Bindung um 0.07 Å länger als die analoge Bindung des Komplexes **30**.

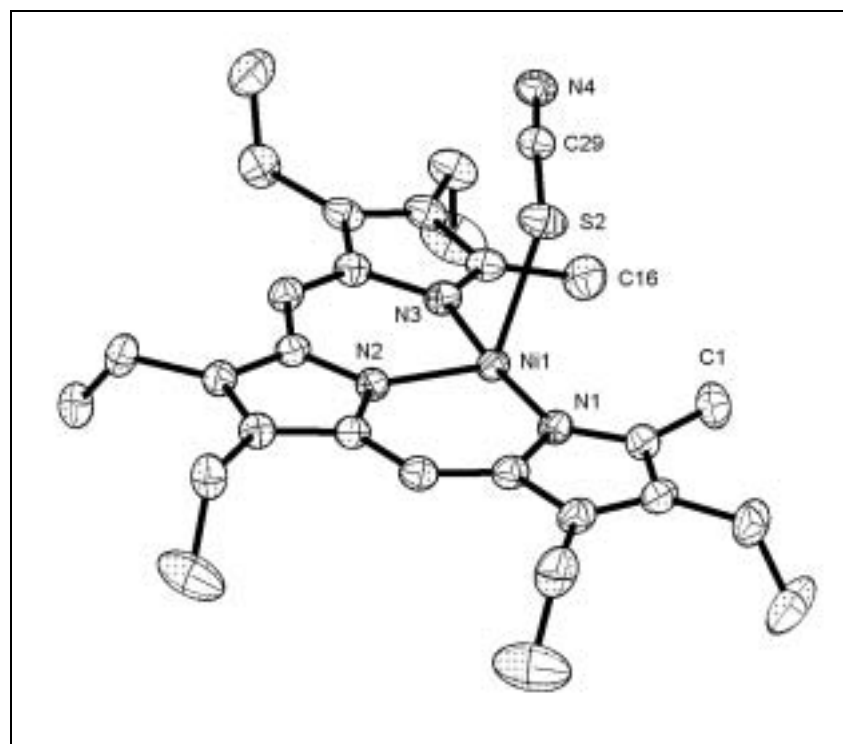


Abbildung 2. Molekülstruktur der monomeren Einheit von **30** im Kristall

Zwei Parameter sind wichtig, um die Orientierung zweier monomerer Einheiten zueinander zu beschreiben. Der Grad, mit dem zwei benachbarte Tripyrrinebenen gegeneinander geneigt vorliegen, wird durch einen Winkel zwischen den Ebenen [N1-N2-N3] und [N1A-N2A-N3A] von 38.8° charakterisiert. Zusätzlich sind die Tripyrrine gegeneinander um 66.7° verdreht, was sich im Winkel zwischen der [Ni1-Ni1A-N2]- und der [Ni1-Ni1A-N2A]-Ebene ausdrückt. Diese Abwinklung resultiert aus dem Bestreben, dem sterischen Raumanspruch der Methyltermini gegenüber den Axialliganden Geltung zu tragen, was sich in den Abständen

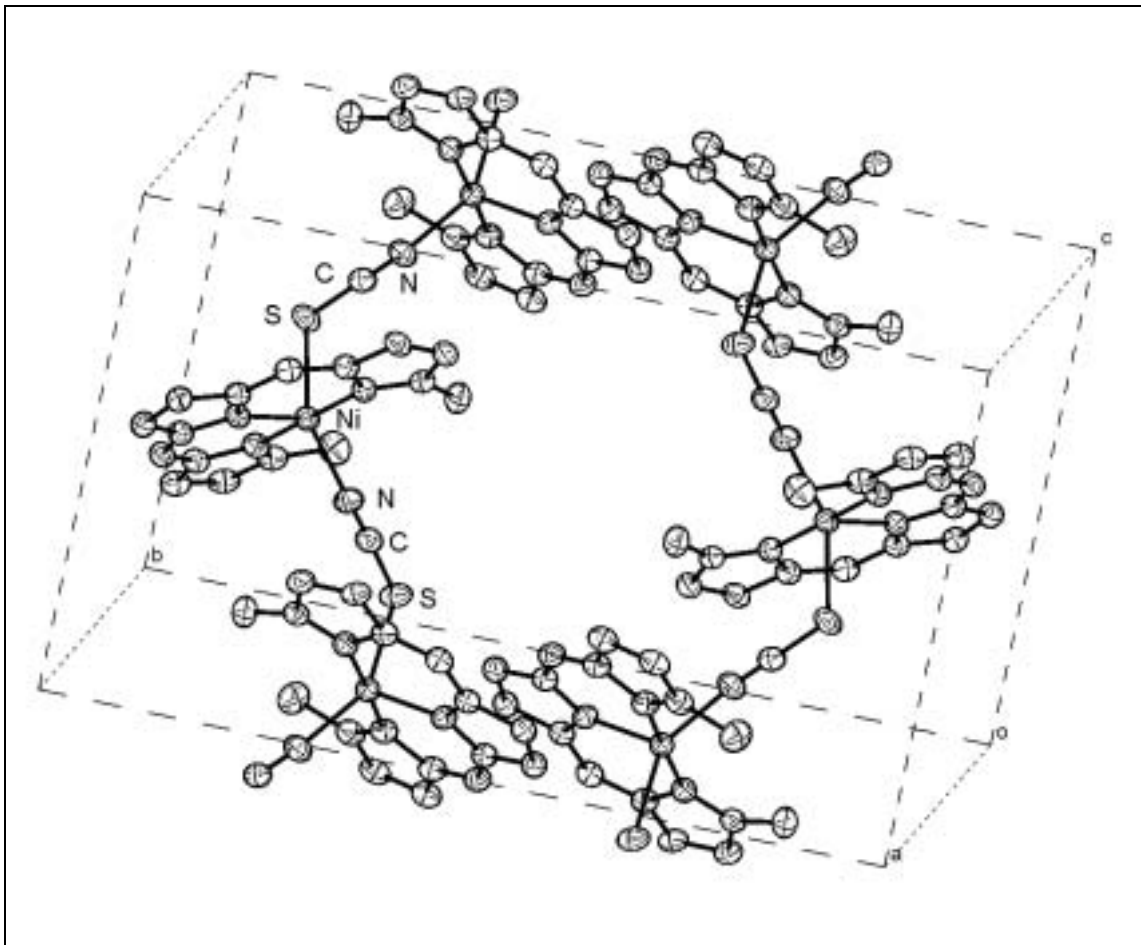


Abbildung 3. Ansicht der Zelle mit zwei durchlaufenden Strängen (ohne β -Substituenten)

$N4 \cdots C1A$, $N4 \cdots C16$ und $N4 \cdots C16A$ [3.364-3.464 Å] zeigt. Die asymmetrische Verbrückung durch den Thiocyanato-Liganden, und insbesondere der geringe $Ni1-S2-C29$ -Winkel mit $106.76(8)^\circ$ scheint eine strukturelle Voraussetzung für die Anordnung der monomeren Einheiten in einer polymeren Kette zu sein. Bei symmetrischen oder kürzeren Liganden wie N_3 oder NCO , die allgemein als Brückenliganden wohlbekannt sind, kann offenbar die Abstoßung benachbarter Tripyrrinliganden nicht mehr kompensiert werden. Die Nickelatome in der polymeren Kette weisen einen Abstand von 6.236 Å auf.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **29** und **30**.

	29 (X = O)	30 (X = S)
Ni1-N1	1.9815(15)	2.0254(18)
Ni1-N2	1.9384(14)	1.9769(18)
Ni1-N3	1.9758(14)	2.0092(18)
Ni1-N4	1.9353(17)	2.061(2)
Ni1-S2		2.4830(7)
N4-C29	1.144(2)	1.154(3)
C29-X	1.203(2)	1.654(2)
C1...C16	4.222	4.542
C1'...N4		3.430
C1...N4	3.503	5.677
C16...N4	3.406	3.464
C16...O	3.515	
C16'...N4		3.364

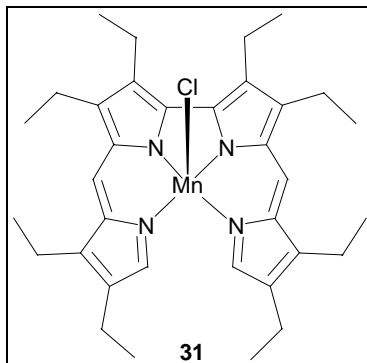
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **29** und **30**.

	29 (X = O)	30 (X = S)
N1-Ni1-N2	93.34(6)	92.16(7)
N1-Ni1-N3	158.39(6)	174.47(8)
N1-Ni1-N4	97.55(7)	87.45(8)
N2-Ni1-N3	92.96(6)	93.14(7)
N2-Ni1-N4	124.39(7)	114.11(8)
N3-Ni1-N4	95.87(7)	91.84(8)
N2-Ni1-S2		102.96(6)
Ni-N4-C29	159.55(18)	151.7(2)
N4-C29-X	178.5(2)	176.9(2)
C29-S2-Ni1		106.76(8)

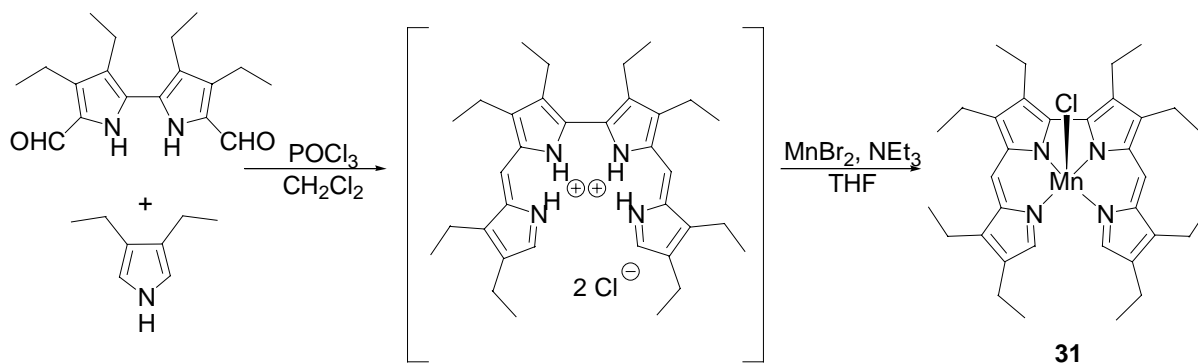
LITERATUR

- [1] a) S. Prikhodovski, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung.; b) M. Bröring, Habilitationsschrift, Universität Würzburg, **2002**.
- [2] a) A. P. Ginsberg, R. C. Sherwood, R. W. Brookes, R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5927; b) A. P. Ginsberg, R. L. Martin, R. W. Brookes, R. C. Sherwood, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2884; c) D. M. Duggan, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2929; d) G. S. Mel'nik, M. V. Artrmenko, E. S. Sereda, P. A. Suprumenko, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)* **1981**, *47*, 590; e) M. Taniguchi, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 3277; f) L. K. Singh, S. Mitra, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, *9*, 2089; g) T. Rojo, R. Cortés, L. Lezama, M. I. Arriortura, K. Urriaga, G. Villeneuve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1779; h) S. Trofimenko, J. C. Calabrese, J. K. Kochi, S. Wolowiec, F. B. Hulsbergen, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3943; i) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, X. Solans, M. Font-Bardia, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 6117; j) M. Montfort, J. Ribas, X. Solans, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4271; k) G. Sánchez, F. Momblona, M. Sánchez, J. Pérez, G. Lónez, J. Casabó, E. Molins, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1199; l) J. M. Shi, C. Y. Shu, W. T. Yu, L. J. Sun, C. J. Wu, J. J. Lu, *Pol. J. Chem.* **2001**, *75*, 1067.
- [3] 217-225 a) M. Nardelli, G. F. Gasparri, A. Musatti, A. Manfredotti, *Acta Crystallogr.* **1966**, *21*, 910; b) L. Carpacci, G. F. Gasparri, M. Nardelli, G. Pelizzi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 1199; c) U. Turpeinen, M. Ahlgren, *Finn. Chem. Lett.* **1977**, 71; d) U. Turpeinen, *Finn. Chem. Lett.* **1977**, 75; e) B. W. Dockum, W. M. Reiff, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2613; f) M. Montfort, C. Bastos, C. Diaz, J. Ribas, X. Solans, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *218*, 185; g) R. Vicente, A. Escuer, J. Ribas, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 259; h) T. K. Maji, I. R. Laskar, G. Mostafa, A. J. Welch, P. S. Mukherjee, N. R. Chaudhuri, *Polyhedron* **2001**, *20*, 651; i) B. Żurowska, J. Mroziński, M. Julve, F. Lloret, A. Maslejova, W. Sawka-Dobrowolska, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1771.
- [4] a) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, J. R. Pipal, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 783; b) D. L. Cullen, E. F. Meyer Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2095.
- [5] E. P. Cónsul Tejero, Dissertation, in Vorbereitung.

Kristallstrukturanalyse^[1] von Chloro-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)mangan(III) (**31**)



Über die Koordinationschemie von 2,2'-Bidipyrinen^[2], ein den Gallenfarbstoffen^[3] und den Porphyrinen^[4] verwandter Ligand, wurde in der Vergangenheit nur wenig berichtet. Vorarbeiten haben gezeigt, daß Bidipyrinatometall-Komplexe mit den biorelevanten Metallionen Mn und Fe^[5] nur schwer zugänglich sind. So konnte im Fall des 3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-2,2'-bidipyrins, das sich nur durch Methylgruppen in den terminalen Positionen von dem in Verbindung **31** verwendeten Liganden unterscheidet, nur ein Mangan(III)-Komplex, nicht aber ein Fe(III)-Komplex erhalten werden. Dieser Komplex erwies sich zudem als hydrolyselabil. Zwar gelang die Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse, die Synthese ist jedoch nicht reproduzierbar.^[1b] Ersetzt man die terminalen Methylsubstituenten durch Wasserstoffatome, so weisen entsprechende Mangan(III)- und Eisen(III)-Komplexe^[1a, 6] eine deutlich erhöhte Stabilität auf, so daß beide Spezies reproduzierbar synthetisiert und untersucht werden können.



Um Informationen über die Struktur von **31** zu erhalten, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Geeignete Einkristalle bildeten sich durch langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von **31** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ (Nr. 15).

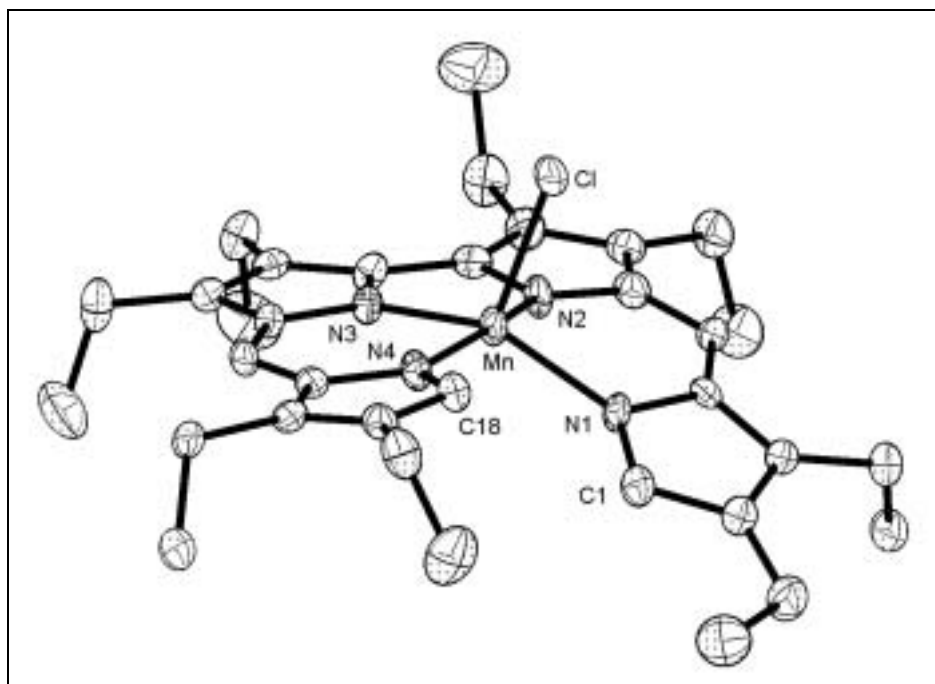


Abbildung 1. Molekülstruktur von **31** im Kristall

Wie Abbildung 1 zeigt, kann die Koordinationsgeometrie am Metallzentrum als verzerrt trigonal-bipyramidal beschrieben werden. Dabei besetzen N2 und N4 die axialen Positionen, während die äquatoriale Ebene durch N1, N3 und Cl gebildet wird. Die Abweichung von der bei analogen Manganporphyrinen bekannten quadratisch-pyramidale Geometrie resultiert aus der helikalen Anordnung des 2,2'-Bidipyrinatoliganden. Alle Mn-N-Bindungslängen liegen im Bereich derer, die für andere Mn(III)-Komplexe verschiedener offenkettiger wie auch makrozyklischer Tetrapyrrole gefunden werden.^[7] Im Vergleich der einzelnen Mn-N-Bindungen von **31** untereinander werden hingegen Unterschiede deutlich, wobei sich zwei Trends offenbaren. Zum einen sind die Bindungen zu den äquatorialen Positionen N3 und N1 mit 1.949(4) Å und 2.022(4) generell länger als die zu den entsprechenden axialen Positionen N2 und N4 [1.930(3) Å und 1.964(4) Å]. Dies wird überlagert von der Tatsache, daß die Bindungen zu den inneren Stickstoffdonoren N2 und N3 immer kürzer sind als die zu den äußeren N1 und N4. Erwähnenswert ist, daß der analoge Eisen(III)-Komplex, der kürzlich strukturell untersucht werden konnte, isomorph zu **31** ist.^[1a, 6]

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **31**.

Mn-N1	2.022(4)	N3-C13	1.372(6)	C8-C9	1.422(6)
Mn-N2	1.930(3)	N4-C15	1.408(6)	C9-C10	1.449(6)
Mn-N3	1.949(4)	N4-C18	1.331(6)	C10-C11	1.423(6)
Mn-N4	1.964(4)	C1-C2	1.415(7)	C11-C12	1.393(6)
Mn-Cl	2.3610(13)	C2-C3	1.373(7)	C12-C13	1.417(7)
N1-C1	1.333(6)	C3-C4	1.421(6)	C13-C14	1.391(6)
N1-C4	1.407(5)	C4-C5	1.373(6)	C14-C15	1.389(6)
N2-C6	1.358(6)	C5-C6	1.393(6)	C15-C16	1.430(6)
N2-C9	1.350(6)	C6-C7	1.411(6)	C16-C17	1.387(6)
N3-C10	1.358(6)	C7-C8	1.389(7)	C17-C18	1.413(6)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **31**.

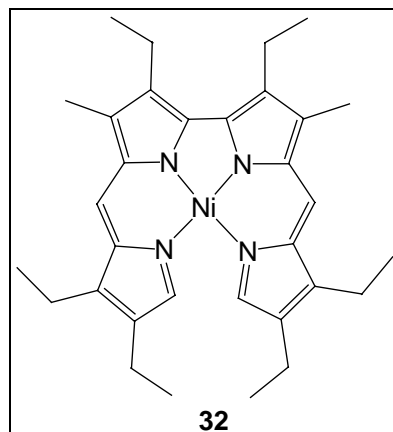
N1-Mn-N2	87.01(15)	N2-Mn-N4	164.23(16)
N1-Mn-N3	146.25(16)	N2-Mn-Cl	96.41(12)
N1-Mn-N4	100.83(15)	N3-Mn-N4	88.31(15)
N1-Mn-Cl	100.40(11)	N3-Mn-Cl	111.05(12)
N2-Mn-N3	77.85(15)	N4-Mn-Cl	95.59(11)

LITERATUR

- [1] a) S. Link, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung; b) M. Bröring, Habilitation, Universität Würzburg, **2002**.
- [2] a) A. W: Johnson, R. Price, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1649; b) M. Bröring, *Synthesis* **2000**, 1291; c) M. Bröring, D. Griebel, C. Hell, A. Pfister, *J. Porph. Phthal.* **2001**, 5, 708.
- [3] a) J. Subramanian, J.-H. Fuhrhop in *The Porphyrins*, D. Dolphin (Hrsg.), Academic Press, New York, **1978**, Bd. 2, S. 255; b) H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer Verlag, Wien, **1989**.
- [4] *The Porphyrin Handbook*, K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.), Academic, San Diego, CA, **2000**.
- [5] a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**; b) Special Issue „Recent Developments in Biomimetic Oxidation Catalysis, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 460; c) J. P. Collman, X. M. Zhang, V. J. Lee, E. S. Uffelman, J. I. Brauman, *Science* **1993**, 76, 2034; d) E. N.

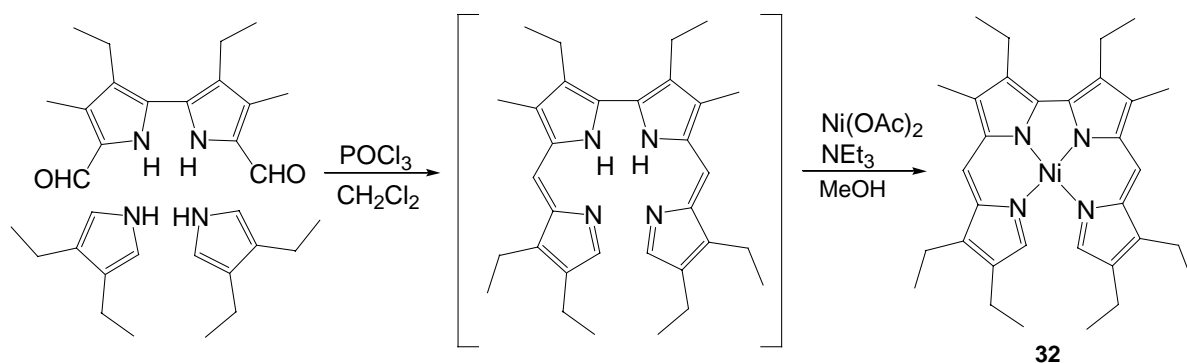
- Jacobsen in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg. I. Ojima), VCH, Weinheim, **1993**;
- e) P. R. Ortiz de Montellano (Hrsg.) *Cytochrome P-450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, Plenum, New York, **1995**.
- [6] E. P. Cónsul Tejero, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung.
- [7] a) J.-H. Fuhrhop, P. K. W. Wasser, J. Subramanian, U. Schrader, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1450; b) J. Subramanian, J.-H. Fuhrhop, A. Salek, A. Gossauer, *J. Magn. Resonance* **1974**, 15, 19; c) J.-H. Fuhrhop, A. Salek, J. Subramanian, C. Mengersen, S. Besecke, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 1131; d) J.-H. Fuhrhop, P. Krüger, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 360; e) J. Subramanian, J.-H. Fuhrhop in D. Dolphin (Hrsg.), *The Porphyrins*, Academic Press, New York, **1978**, Bd. 2, 255; f) A. L. Balch, M. Mazzanti, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9114; g) R. Koerner, M. M. Olmstead, P. M. Van Calcar, K. Winkler, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 982; h) I. Spasojević, I. Batinić-Haberle, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 317, 230; i) I. Spasojević, I. Batinić-Haberle, R. D. Stevens, P. Hambright, A. N. Thorpe, J. Grodkowski, P. Neta, I. Fridovich, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 726; j) W. R. Scheidt in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.) *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **2000**, Bd. 3, Kap. 16, 59.

Kristallstrukturanalyse^[1] von (3,3',8,8',9,9'-Hexaethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-bidipyrinato)nickel(II) (**32**)



Bei 2,2'-Bidipyrinen handelt es sich um vollständig konjugierte offenkettige Tetrapyrrole, die in der Koordinationschemie als dianionische Liganden fungieren. Obwohl sie seit mehr als 40 Jahren bekannt sind, finden sich in der Literatur nur wenige Arbeiten, die die Koordinationseigenschaften von 2,2'-Bidipyrinen zum Thema haben. Die ersten Komplexe wurden von Johnson *et al.* durch die Kupplung von α,ω -Dibromodipyrinen mit 3% PdO auf SrCO₃ erhalten.^[2] Nur kurze Zeit später konnten die freien Basen ebenso wie erste Ni(II)- und Cu(II)-Komplexe erhalten werden.^[3] Die Tendenz der eingesetzten Metallionen Ni(II), Pd(II) und Cu(II) zu einer quadratisch-planaren Koordination von dianionischen Tetrapyrrolen sowie die Resultate der UV/Vis-Spektroskopie führten zu der Annahme einer den Metalloporphyrinen ähnlichen Struktur. Die erste strukturelle Untersuchung eines Metallobidipyrins, einem dinuklearen Zinkkomplex, gelang jedoch erst 1998 und belegte die Fähigkeit der 2,2'-Bidipyrine zur Ausbildung verschiedener Konformationen.^[4] Im Rahmen der von Arbeiten zur Entwicklung helikaler Metallo-2,2'-bidipyrine als chirale Analoga zu katalytisch aktiven Metalloporphyrinen^[5] sind Ni(II)-Komplexe mit unterschiedlichem Substitutionsmuster synthetisiert worden.

Die Darstellung von 2,2'-Bidipyrinatokomplexen gelingt in einfacher Art unter Anwendung der in der Prophyrinchemie weit verbreiteten Acetat-Methode, mit der schon früher analoge Koordinationsverbindungen von 2,2'-Bidipyrinen und anderen offenkettigen Tetrapyrrolen gewonnen werden konnten. Nachteilig ist jedoch, daß der Ligand von **32** nicht rein dargestellt werden kann, sondern *in situ* erzeugt und direkt weiter umgesetzt werden muß, wie dies schon im Fall des Mangan(III)-Komplexes **31** beschrieben wurde.



Der Nickelkomplex **32** fällt in mäßigen Ausbeuten von 51% an. Die Charakterisierung durch NMR- und UV/Vis-Spektroskopie, Massenspektrometrie sowie Elementaranalyse ergab die obige Zusammensetzung. **32** unterscheidet sich von den bisherigen 2,2'-Bidipyrrinen dadurch, daß die terminalen Positionen durch Wasserstoff substituiert sind. Eine Röntgenstrukturanalyse wurde durchgeführt, um den Einfluß der terminalen Position auf die Helizität des Komplexes zu untersuchen.

Geeignete Einkristalle wurden durch Eindampfen einer gesättigten Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan erhalten. **32** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Das Ergebnis der Strukturanalyse ist in Abbildung 1 gezeigt.

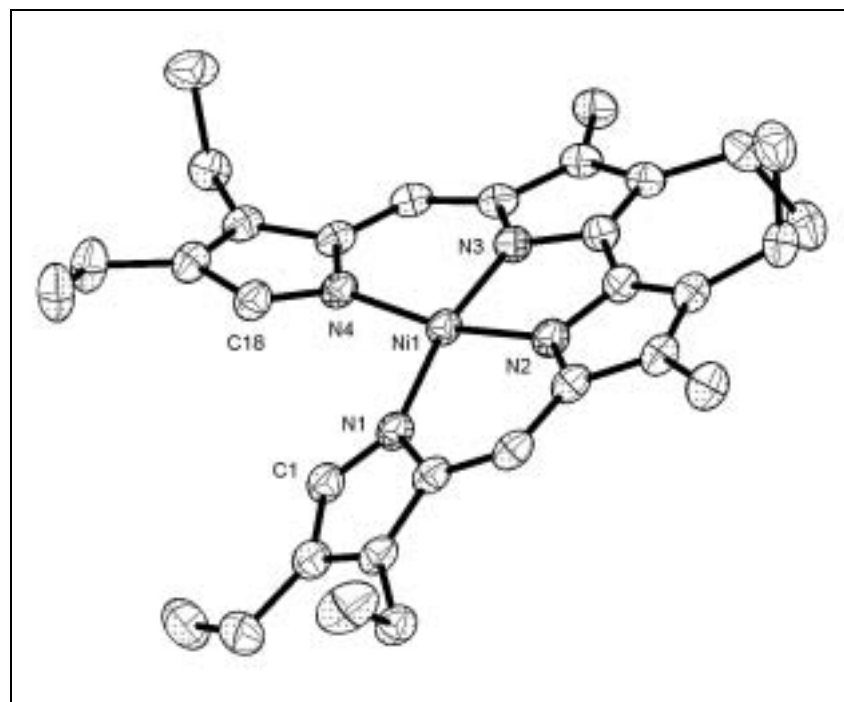


Abbildung 1. Molekülstruktur von **32** im Kristall

Der Komplex **32** weist die für diese Substanzklasse typischen M-N-Bindungslängen auf, wobei diejenigen zu den beiden zentralen Pyrrolringen mit 1.8442(13) Å und 1.8487(13) Å kürzer als diejenigen zu den terminalen C₄N-Einheiten mit 1.8947(13) Å und 1.8861(13) Å sind. Die Helizität des Komplexes ist verglichen mit dem entsprechenden Nickelkomplex mit Methyltermini^[6] abgeschwächt. So findet man einen um 6.9° kleineren Winkel zwischen den Ebenen [N1-Ni1-N4] und [N2-Ni1-N3] und eine mittlere Abweichung von der C₁₈-Ebene von 0.479 Å gegenüber 0.684 Å im methylysubstituierten Komplex. Die Bindungsparameter des 2,2'-Bidipyrrinliganden weisen keine Besonderheiten auf und bedürfen keiner weiteren Erläuterung. Die Substitution der Methyltermini durch Wasserstoffatome bewirkt eine deutliche Abflachung der Struktur. Dennoch findet man für **32** keine Planarität vor, sondern beobachtet die für diese Komplexe charakteristische Helizität.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **32**.

Ni1-N1	1.8947(13)	Ni1-N3	1.8487(13)
Ni1-N2	1.8442(13)	Ni1-N4	1.8861(13)

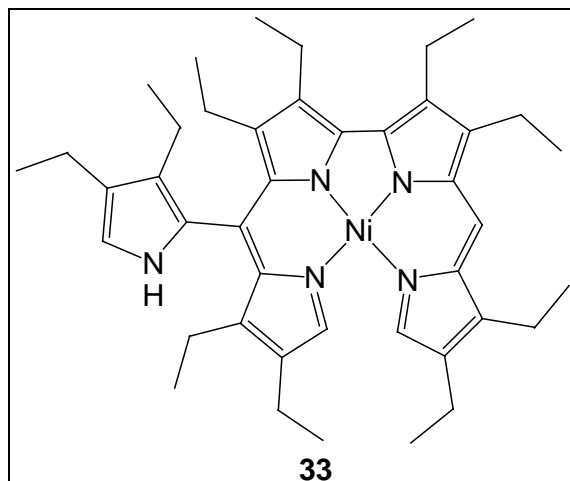
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **32**.

N1-Ni1-N2	91.16(6)	N2-Ni1-N3	81.23(6)
N1-Ni1-N3	167.21(6)	N2-Ni1-N4	167.68(6)
N1-Ni1-N4	98.38(6)	N3-Ni1-N4	90.68(6)

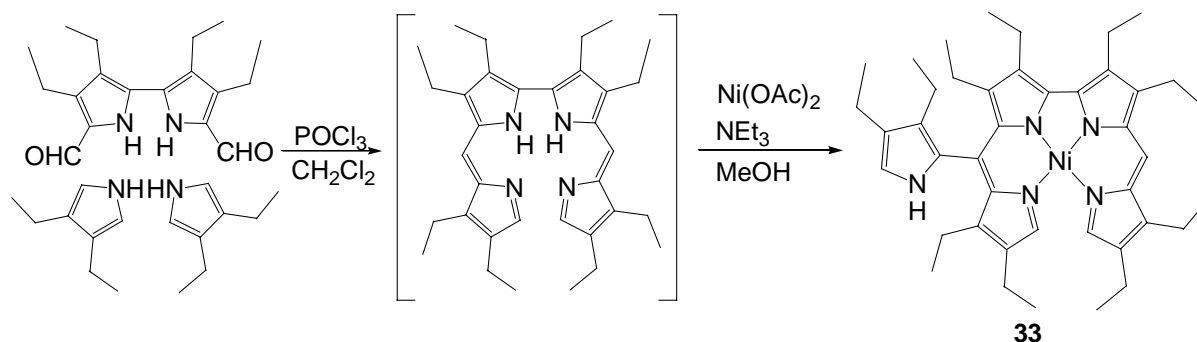
LITERATUR

- [1] a) M. Bröring, Habilitation, Universität Würzburg, **2002**; b) M. Bröring, C. D. Brandt, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 623-630.
- [2] A. W. Johnson, R. Price, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1649-1653.
- [3] A. W. Johnson, I. T. Kay, R. Rodrigo, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2336-2342.
- [4] Y. Zhang, A. Thompson, S. J. Rettig, D. Dolphin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13537-13538.
- [5] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg), *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, CA, **2000**, Bd. 4.
- [6] M. Bröring, C. D. Brandt, J. Lex, H.-U. Humpf, J. Bley-Esrich, J.-P. Gisselbrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2549-2556.

Kristallstrukturanalyse von [3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-6-(3,4-diethyl-2-pyrryl)-2,2'-bidipyrinato]nickel(II) (**33**)



Bei der im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Synthese des Nickelkomplexes **32** entsteht ein Produktgemisch, dessen säulenchromatographische Trennung der Bestandteile neben dem Hauptprodukt **32** eine zweite Komponente ergibt. Deren NMR-spektroskopische Analyse zeigt die Bildung eines zweiten 2,2'-Bidipyrinatonicke-Komplexes an. Die Massenspektrometrie wies überraschenderweise einen Molekülpeak einer pentapyrrolischen Spezies auf. Erste Vermutungen zur Struktur von **33** gingen von einer oxidativen Kopplung an der terminalen Position aus. Um Informationen über den neuartigen Liganden in **33** zu erhalten, wurde der Komplex röntgenographisch untersucht.



Geeignete Einkristalle entstanden beim langsamen Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von **33** in *n*-Pentan auf 0°C. Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2). In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei zueinander enantiomere Moleküle. Die Ethylgruppen C73/C74 und C87/C88 sind

fehlgeordnet. Die jeweiligen unabhängigen Lagen konnten mit den Besetzungsfaktoren $C74 : C74' = 66.979 : 33.021$ und $C88 : C88' = 54.263 : 45.737$ anisotrop verfeinert werden. Weiterhin befindet sich ein lagefehlgeordnetes Molekül Pentan in der asymmetrischen Einheit. Beide Lagen konnten mit Besetzungsfaktoren von $C93-C97 : C93'-C97' = 70.527 : 29.473$ frei verfeinert werden. Die beiden in der asymmetrischen Einheit vorgefundenen Moleküle weisen nur geringe Unterschiede in ihren Bindungsparametern auf, so daß im folgenden nur die Struktur von **33a** beschrieben wird.

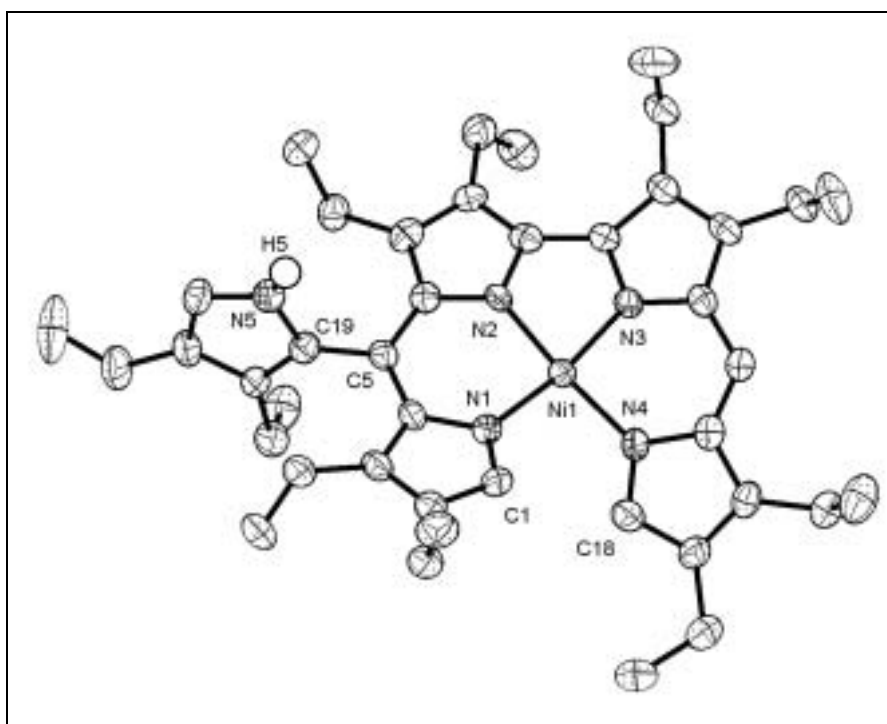


Abbildung 1. Molekülstruktur von **33a** im Kristall

Abbildung 1 zeigt, daß der fünfte Pyrrolring nicht an einer terminalen Position, sondern an einer *meso*-Position gebunden vorliegt. Die Pyrroleinheit in der *meso*-Position hat kaum Einfluß auf die Strukturparameter, so daß die Bindungslängen und -winkel im Wesentlichen denjenigen in **32** entsprechen. Der C5-C19-Abstand mit 1.473(6) Å liegt im Bereich einer Einfachbindung. Dies zeigt, daß sich das π -System des Bidipyrins nicht auf den fünften Pyrrolring ausdehnt, dessen Bindungsparameter denjenigen eines „freien“ Pyrrols entsprechen. Durch die Anlagerung einer fünften Pyrroleinheit befindet sich in dem Komplex neben der Helizität ein weiteres Stereoelement, denn die eingeschränkte Drehbarkeit der C5-C19-Bindung erzeugt Axialchiralität. Interessanterweise findet man in der Elementarzelle alle 4 Diastereomere. Bisher konnten keine Hinweise darauf gefunden werden, daß die Axialchiralität auch in Lösung stabil bleibt.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **33**.

	33a	33b
Ni-N1	1.894(4)	1.890(4)
Ni-N2	1.856(4)	1.863(4)
Ni-N3	1.853(4)	1.850(4)
Ni-N4	1.898(4)	1.911(4)
C5-C19	1.473(6)	1.473(6)

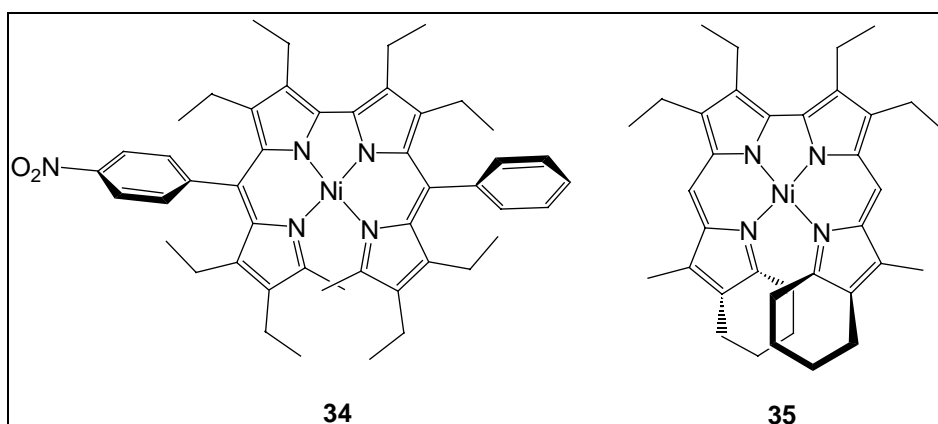
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **33**.

	33a	33b
N1-Ni-N2	90.25(16)	89.98(16)
N1-Ni-N3	167.53(16)	168.12(16)
N1-Ni-N4	98.56(16)	98.32(16)
N2-Ni-N3	81.72(16)	82.15(16)
N2-Ni-N4	168.86(16)	169.15(16)
N3-Ni-N4	90.64(16)	90.66(16)

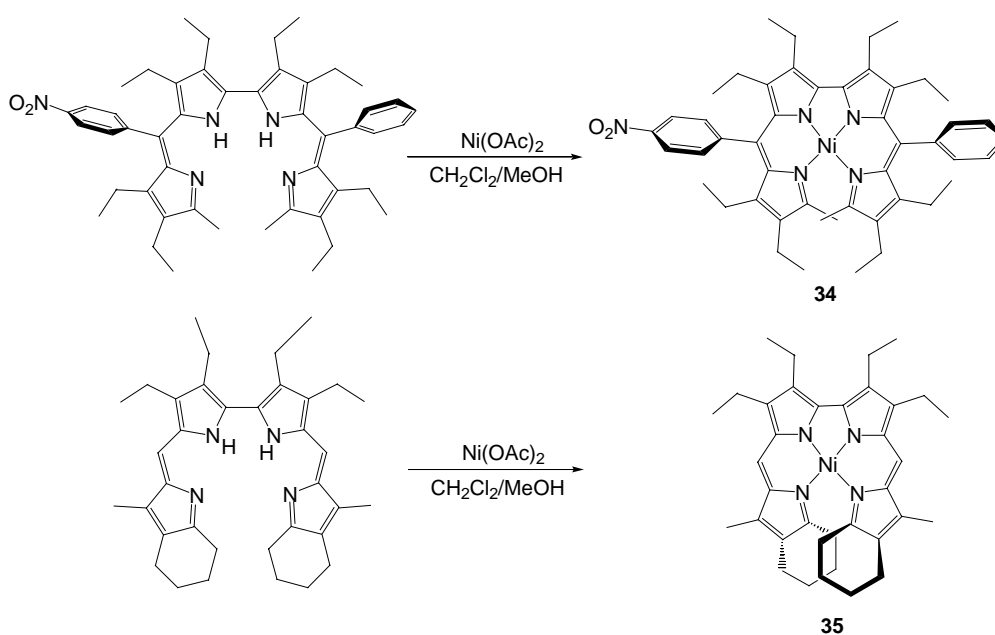
LITERATUR

- [1] S. Link, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung.

Kristallstrukturanalysen^[1] von (3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-6-phenyl-6'-*p*-nitrophenyl-2,2'-bidipyrinato)nickel(II) (34) und [3,3',4,4'-Tetraethyl-8,8'-dimethyl-9,9',10,10'-di(1,4-butadiyl)-2,2'-bidipyrinato]nickel(II) (35)



Die Eigenschaften helikalchiraler Komplexe und die Steuerung der Helizität sind Gegenstand einer wachsenden Zahl an Publikationen.^[2] So ist es überraschend, daß bisher nur wenige enantiomerenreine Verbindungen beschrieben worden sind.^[3] Kürzlich gelang im eigenen Arbeitskreis die Enantiomerentrennung eines 2,2'-Bidipyrinatonicke(II)-Komplexes.^[1c] Dabei stellten sich die erhaltenen Verbindungen bis >200°C als konfigurationsstabil heraus.



Um ein Verständnis für die Faktoren zu erhalten, die einen Einfluß auf die Stärke und Stabilität der Helizität haben, wurden die Substituenten an den Termini und den *meso*-Positionen variiert. Die Synthese der Komplexe **34** und **35** erfolgt durch die direkte Umsetzung der jeweiligen Liganden^[4] mit überschüssigem Nickelacetat.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **34** und **35** wurden durch Eindampfen gesättigter Lösungen in CH₂Cl₂/*n*-Hexan erhalten. **34** kristallisiert triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2), **35** tetragonal in der polaren Raumgruppe P4₃2₁2 (Nr. 96). Die Nitrogruppe in **34** ist lagefehlgeordnet (Besetzungsfaktoren N5/O1/O2 : N5'/O1'/O2' = 80 : 20). Die zweite Lage konnte mit Restriktionen auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) verfeinert werden. Bei **35** handelt es sich um einen racemischen Zwilling, der mit der Matrix (-1 0 0 0 -1 0 0 0 -1) verfeinert werden konnte. Die asymmetrische Einheit von **35** enthält nur ein halbes Molekül. Das Ergebnis der Strukturanalysen ist in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt.

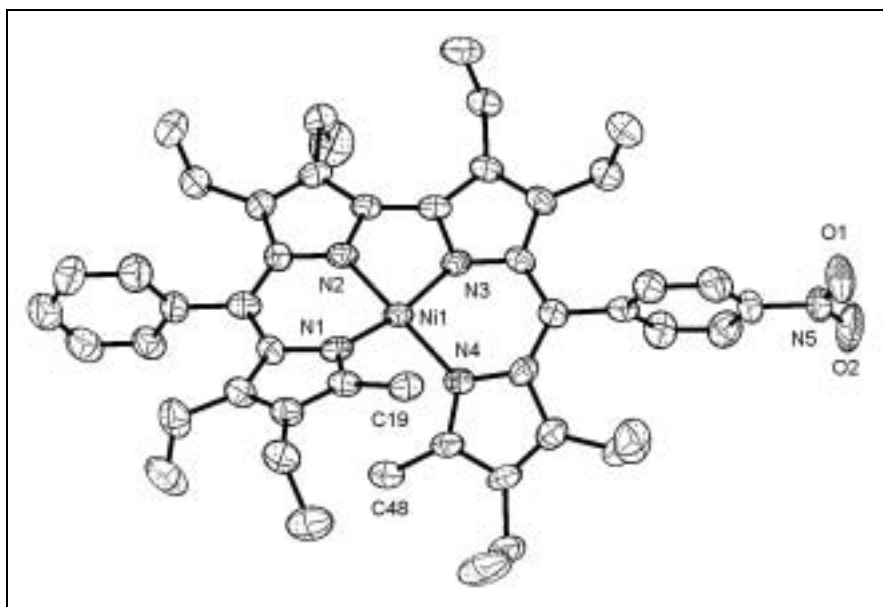


Abbildung 1. Molekülstruktur von **34** im Kristall

Im Komplex **34** gehören die Ni-N-Abstände mit 1.835(3) Å - 1.893(3) Å zu den kürzesten bislang gefundenen und entsprechen denjenigen im analogen Diphenyl-substituierten Nickelkomplex.^[1a,c] Zu den zentralen Pyrroleinheiten sind die Ni-N-Bindungen generell kürzer. Die Arylsubstituenten stehen nahezu rechtwinklig zu dem Tetrapyrrolysystem und sind aus der Konjugation des C₁₈N₄-Perimeters herausgedreht. Durch den Raumbedarf der Arylsubstituenten werden die benachbarten Ethylgruppen auseinandergedrückt, so daß sich

die N-Donoren der entsprechenden Dipyrrieneinheiten einander annähern. Hierin liegt die Ursache für die oben erwähnten kurzen Ni-N-Bindungen. Auf die Geometrie der zentralen MN_4 -Einheit haben die Arylsysteme dagegen nahezu keinen Einfluß. Der Winkel [N1-Ni-N4] zu [N2-Ni-N3] liegt mit 19.7° ebenso wie die Abweichung der MN_4 -Einheit von der Planarität mit 0.191 \AA im Bereich derer, die für ähnliche Systeme ohne Substituenten in den *meso*-Positionen gefunden werden. Auch der erwartete Effekt einer verstärkten Nichtplanarität bleibt aus. Stattdessen findet man in **34** eine Kompensation der zusätzlichen Überlappung der Methyltermini durch verstärktes Abknicken dieser Substituenten.

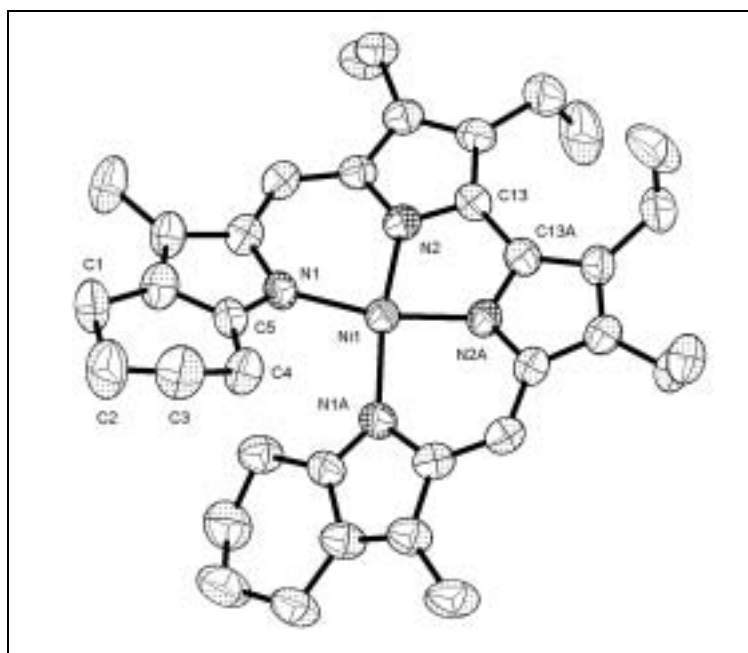


Abbildung 2. Molekülstruktur von **35** im Kristall

Die Überlappung der beiden Enden des 2,2'-Bidipyrriinliganden ist vornehmlich für die Helizität verantwortlich. Daher steht zu vermuten, daß durch die Wahl dieser Substituenten die Stärke der helikalen Auslenkung gesteuert werden kann. Das Ergebnis der Strukturanalyse von **35** zeigt jedoch, daß dieser Effekt im Dicyclohexyl-Derivats nicht eintritt. Mit 18.5° für den Winkel [N1-Ni-N4] zu [N2-Ni-N3] und mit 0.190 \AA für die Abweichung der MN_4 -Einheit von der Planarität weist **35** ähnliche Strukturparameter auf wie **34**. Tatsächlich erweist sich **35** sogar als die stärker planarisierte Spezies. Offenbar wird - bei gegebener Überlappung - die Helizität der Verbindungen durch die van-der-Waals-Abstoßung in ihrer Stärke festgelegt, ähnlich wie dies bei organischen Helicenen seit längerem bekannt ist, und diese Verzerrung stellt gleichzeitig die Obergrenze dessen dar, was von einem zentralen Nickel(II)-Ion stabilisiert werden kann.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **34** und **35**.

	34	35
Ni-N1	1.865(3)	1.913(3)
Ni-N2	1.840(3)	1.853(4)
Ni-N3	1.835(3)	1.853(4)
Ni-N4	1.893(3)	1.913(3)

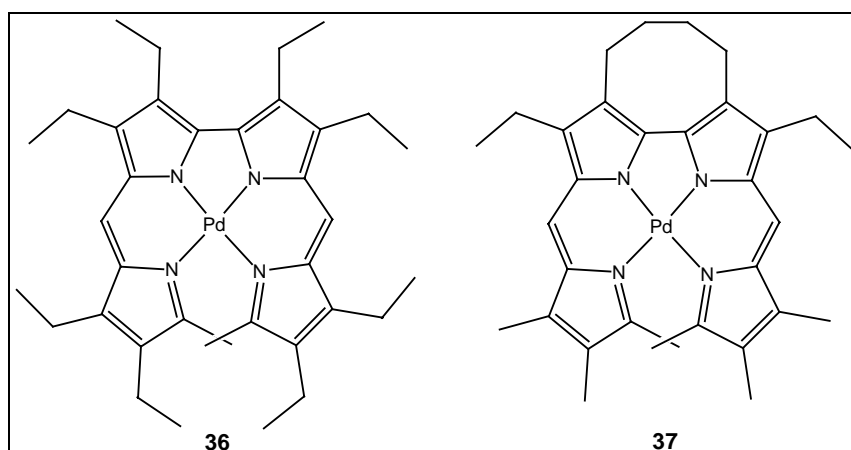
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **34** und **35**.

	34	35
N1-Ni-N2	90.68(13)	90.58(15)
N1-Ni-N3	164.77(13)	163.80(15)
N1-Ni-N4	100.11(12)	100.5(2)
N2-Ni-N3	83.03(13)	81.3(2)
N2-Ni-N4	162.37(13)	163.80(15)
N3-Ni-N4	89.53(12)	90.58(15)

LITERATUR

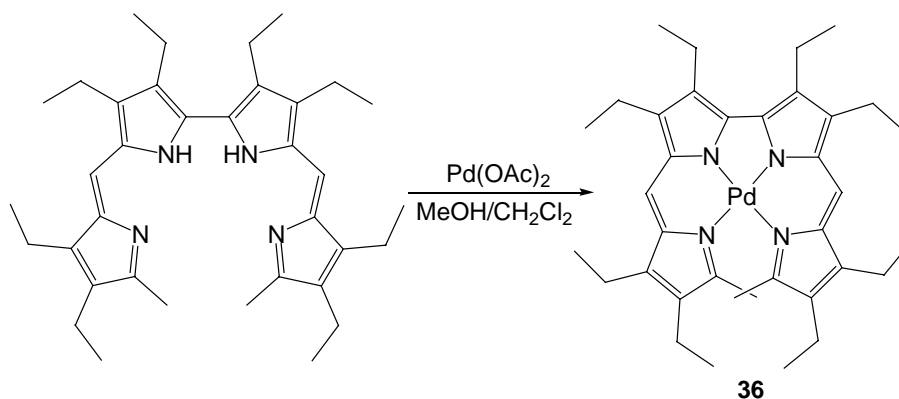
- [1] a) M. Bröring, Habilitation, Universität Würzburg, **2002**; b) M. Bröring, C. D. Brandt, *Monatsh. Chem.* **2002**, *133*, 623-630; c) M. Bröring, C. D. Brandt, J. Lex, H.-U. Humpf, J. Bley-Esrich, J.-P. Gisselbrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2549-2556.
- [2] a) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 2565; b) R. Krämer, J.-M. Lehn, A. De Cian, J. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 703.
- [3] A. von Zelewsky, O. Mamula, *Dalton Trans.* **2000**, 219; b) A. von Zelewsky, O. Mamula, T. Bark, G. Bernadelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2945; c) M. Gianini, A. von Zelewsky, H. Stoecklinger-Evans, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6094; d) R. Annunziata, M. Benaglia, M. Cinquini, F. Cozzi, C. R. Woods, J. S. Siegel, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 173; e) M. T. Reetz, E. W. Beuttenmüller, R. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3211.
- [4] a) M. Bröring, *Synthesis* **2000**, 1291-1294; b) M. Bröring, D. Griebel, C. Hell, A. Pfister, *J. Porph. Phthal.* **2001**, *5*, 708.

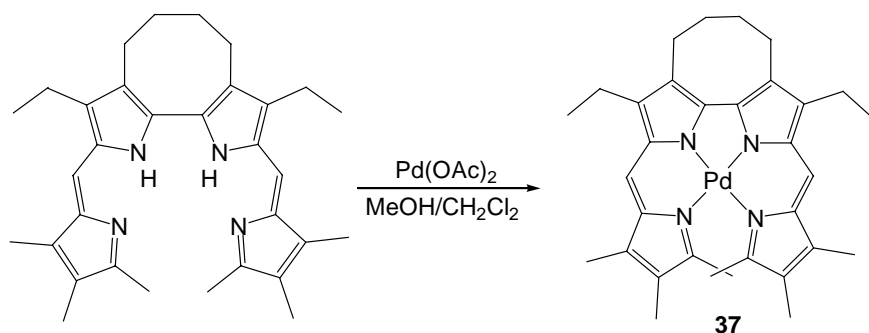
Kristallstrukturanalysen^[1] von (3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-2,2'-bidipyrinato)palladium(II) (36) und von [3,3'-(1,4-Butadiyl)-4,4'-diethyl-8,8',9,9',10,10'-hexamethyl-2,2'-bidipyrinato]palladium(II) (37)



Mononukleare Metallobidipyrine stellen zumeist, jedoch nicht immer helikale Komplexe dar. Um die pseudomakrozyklische porphyrinoide Struktur in allen Fällen zu ermöglichen, wurde ein Bidipyrin konzipiert, dessen Bipyrrroleinheit durch einen annelierten Achtring verbrückt ist. Daraus sollten zwei Effekte resultieren. Zum einen ist die freie Drehbarkeit um die bipyrrrolische Achse stark eingeschränkt und die Bidipyrineinheit wird durch den annelierten Achtring in eine möglichst planare Topologie gezwungen. Ein gegenläufiger Effekt besteht in der Klammerwirkung, durch die die Dipyrrolineinheiten auseinandergedrückt und die äußeren N-Donoren weiter voneinander entfernt werden.

Die Synthese der Palladiumkomplexe **36** und **37** verläuft analog zu denen der Nickelderivate.





Um den Einfluß der Annelierung auf die strukturellen Parameter zu untersuchen, wurden für die beiden Palladiumkomplexe **36** und **37** Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Einkristalle wurden in beiden Fällen durch Eindampfen einer gesättigten Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$ erhalten. **36** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14) und **37** ebenfalls monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt.

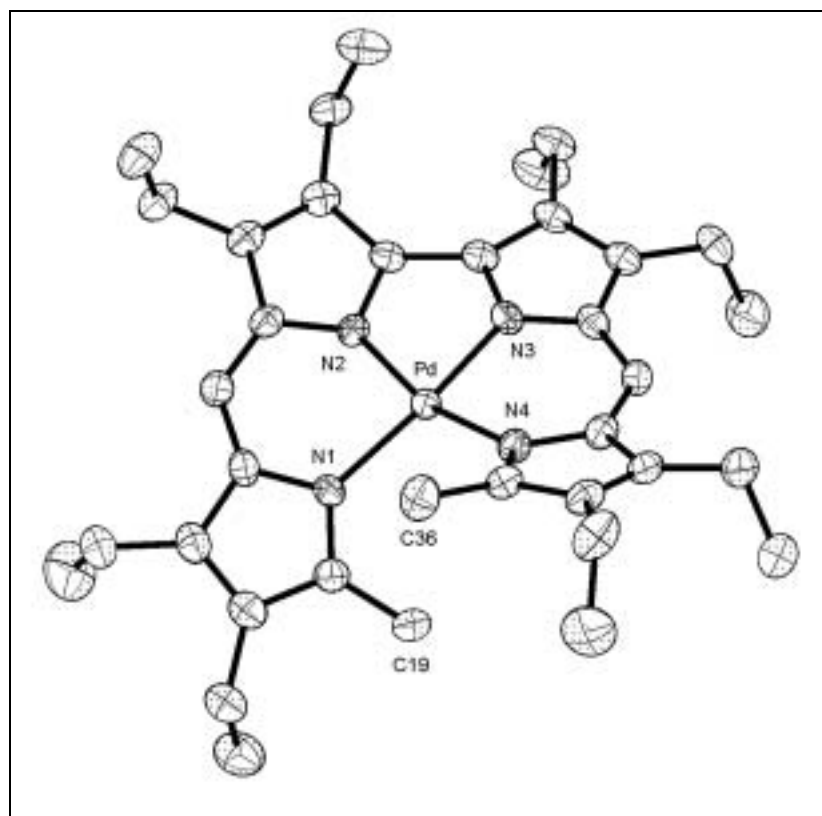


Abbildung 1. Molekülstruktur von **36** im Kristall

In den beiden Palladiumkomplexen **36** und **37** sind die Metallzentren verzerrt quadratisch-planar von den helikalen N_4 -Liganden koordiniert. Die Pd-N Bindungslängen stimmen mit

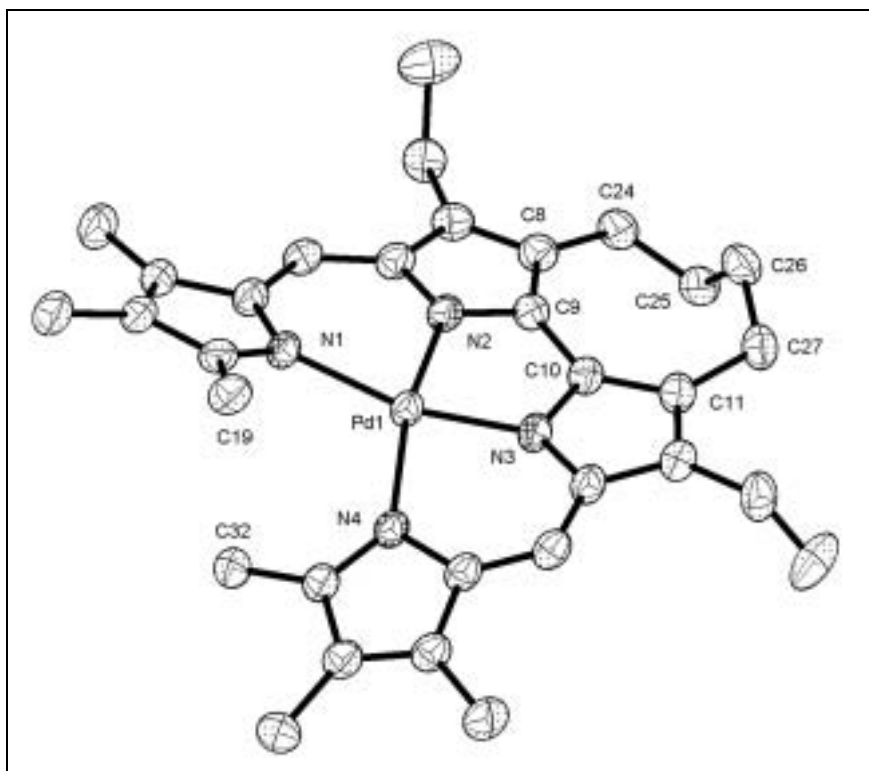


Abbildung 2. Molekülstruktur von **37** im Kristall

1.956(3)-2.070(2) Å gut mit denen anderer Pd(II)-Komplexen von Tetrapyrrolen überein.^[2] Als Konsequenz der gegenüber dem Ni(II)-Derivat^[3] vergrößerten N₄-Cavität wird die Koordinationssphäre der Metallzentren in **36** und **37** stärker trapezoid, wie sich anhand der um 1.37-2.40° reduzierten N1-M-N2-, N2-M-N3- und N3-M-N4-Winkel und des auf 105.44(11)° (**36**) bzw. 104.53(8)° (**37**) aufgeweiteten äußeren N1-M-N4-Winkels leicht zeigen läßt [Ni(II): 101.76(7)°]. Der Ligand selbst weitet sich in beiden Fällen bei der Koordination von Pd(II) in der Art, daß sich die inneren Winkel der Bipyrrroleinheit N2-C9-C10 und N3-C10-C9 ebenso wie die Winkel an den *meso*-Positionen C4-C5-C6 und C13-C14-C15 gegenüber dem Ni(II)-Derivat vergrößern. Die Vergrößerung der N₄-Cavität führt weiterhin zu einer verringerten Helizität aufgrund einer geringeren Überlappung der Methyltermini. Die Annelierung eines Achtrings an der zentralen Bipyrrrol-Einheit in **37** bewirkt wegen des Bedürfnisses des Achtrings nach einer möglichst spannungsarmen Konformation eine Planarisierung des Komplexes. Dies wird durch die Verringerung des Torsionswinkels C8-C9-C10-C11 von 34.6° (**36**) auf 27.2° (**37**) angezeigt. Zusätzlich wird der Bidipyrinatoligand durch den Klammereffekt des Achtringes aufgebogen, was sich in den größeren N1...N4- und C5...C14-Abständen von 3.254 Å und 6.663 Å in **36** bzw. 3.266 Å und 6.692 Å in **37** äußert.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **36** und **37**.

	36	37
Pd-N1	2.044(3)	2.060(2)
Pd-N2	1.959(3)	1.963(2)
Pd-N3	1.956(3)	1.964(2)
Pd-N4	2.045(3)	2.070(2)

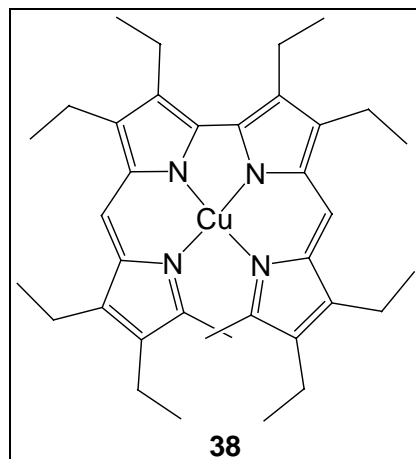
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **36** und **37**.

	36	37
N1-Pd-N2	89.02(11)	88.77(8)
N1-Pd-N3	164.02(11)	164.92(9)
N1-Pd-N4	105.44(11)	104.53(8)
N2-Pd-N3	78.73(12)	78.32(9)
N2-Pd-N4	162.69(11)	164.54(9)
N3-Pd-N4	88.50(11)	89.41(8)

LITERATUR

- [1] a) S. Link, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung; b) M. Bröring, Habilitation, Universität Würzburg, **2002**; c) M. Bröring, C. D. Brandt, J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbrecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 910-917.
- [2] a) P. A. Lord, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1128; b) R. G. Khoury, M. O. Senge, J. E. Colchester, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3937; c) M. Currie, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1971**, *54*, 98.
- [3] M. Bröring, C. D. Brandt, J. Lex, H.-U. Humpf, J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2549-2556.

Kristallstrukturanalyse^[1] von (3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-2,2'-bidipyrinato)kupfer(II) (**38**)

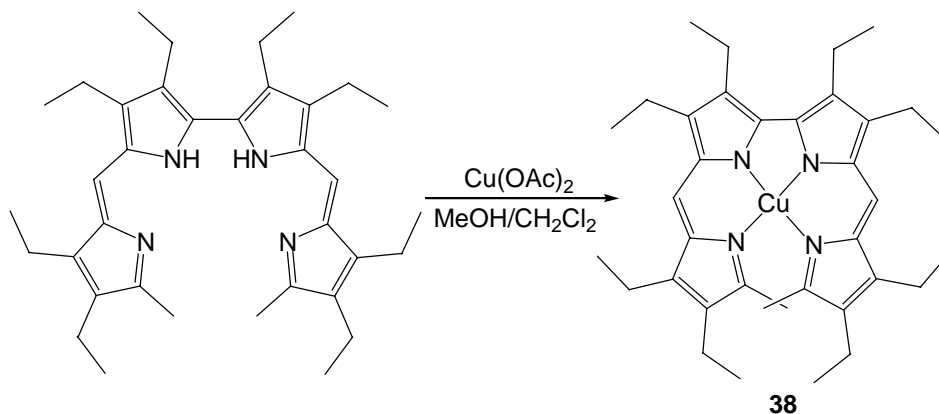


2,2'-Bidipyrrole liegen als freie Basen in einer gestreckten Konformation vor und unterscheiden sich daher prinzipiell von den beiden am besten untersuchten Tetrapyrrolytypen, den Bilindionen und den Formylbiliverdinen. Diese beiden letzteren Liganden nehmen üblicherweise schon als freie Basen quasi-makrozyklische Konformationen ein. Daraus resultiert, daß (mit wenigen Ausnahmen) die Metallkomplexe dieser Tetrapyrrole allgemein eine verzerrt quadratisch-planare-Koordinationsphäre aufweisen. Beim 2,2'-Bidipyrrole kann dies ebenfalls eintreten, sofern die quasi-makrozyklische Geometrie vom Metallzentrum mit unterstützt wird. Es erscheint jedoch bei diesem speziellen Tetrapyrrole ebenso plausibel, daß von bestimmten Metallionen die Möglichkeit der Rotation um die zentrale Pyrrole-Pyrrole-Bindung genutzt wird, um bis-helikale dinukleare Komplexe zu bilden. Ein Beispiel hierfür stellt der von Dolphin *et al.* beschriebene Zink-2,2'-bidipyrrolekomplex dar, bei dem es sich um den ersten strukturell charakterisierten 2,2'-Bidipyrrolekomplex überhaupt handelt.^[2]

In einer frühen Arbeit berichtet Johnson, daß bei der Synthese eines mononuklearen Kupferkomplexes häufig anstatt der braunen Lösung eine grüne Lösung erhalten wurde.^[3a] Dies wurde auf die Bildung eines dinuklearen Komplexes zurückgeführt, was jedoch nicht bewiesen werden konnte.

Der Kupferkomplex **38** wird analog zu den oben beschriebenen 2,2'-Bidipyrrole-Komplexen dargestellt. Nach Kristallisation isoliert man aus der braun-orangen Lösung einen grünen, metallisch glänzenden Feststoff. Die von Johnson beschriebene Grünfärbung wurde in keinem Fall gefunden. Ähnliche Kupferkomplexe konnten von Johnson durch

ebulioskopische Messungen als mononukleare Koordinationsverbindungen identifiziert werden.^[3] Um zu belegen, daß es sich bei **38** ebenfalls um eine mononukleare Verbindung handelt, sollte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.



Geeignete Einkristalle von **38** bildeten sich durch Eindampfen einer gesättigten Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14). Abbildung 1 zeigt, daß es sich bei **38** tatsächlich um eine mononukleare Spezies handelt.

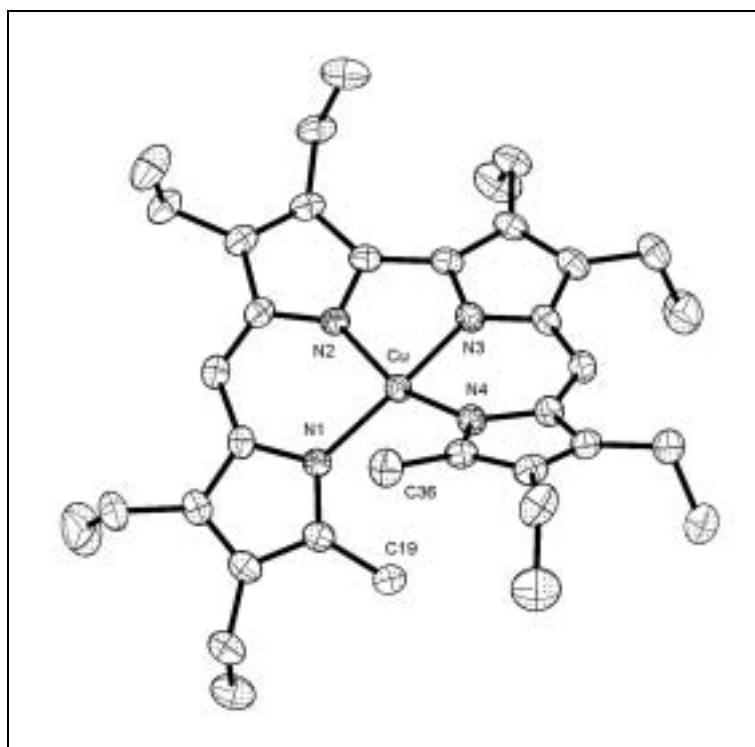


Abbildung 1. Molekülstruktur von **38** im Kristall

Das Kupferatom in **38** ist verzerrt tetraedrisch von den vier Stickstoffdonoren koordiniert. Mit 1.9250(17)-1.9794(16) Å liegen die Cu-N-Bindungslängen des Kupfer(II)-2,2'-bidipyrins **38**

dabei im normalen Bereich für Tetrapyrrol-Chelate.^[4] Da diese erneut länger sind als die des analogen Nickel(II)-Komplexes^[5], gelten auch hier die bereits beim Palladiumkomplex **36** gezogenen Schlüsse bezüglich der inneren Bindungswinkel am Liganden. Der Effekt ist hier jedoch ein anderer. Wie der Vergleich der mittleren Abweichung des C₁₈-Perimeters von der Planarität zeigt, kommen die verlängerten M-N-Bindungen bei **38** nicht einer Reduktion der Spannung durch Verringerung der Helizität zugute, sondern erzeugen vielmehr eine stärker tetraedrisch verzerrte N₄-Umgebung für das Jahn-Teller labile Cu(II)-Ion. Neben der verstärkten Abweichung von einer planaren MN₄-Einheit von 0.234 Å gegenüber 0.203 Å und dem um 2.1° aufgeweiteten Winkel zwischen den Ebenen am Metallzentrum von **38** zeigt sich der Effekt deutlich an den N1-Cu-N3- und N2-Cu-N4-Winkeln von 159.28(7)° und 157.97(7)°. Die gegenüber den makrozyklischen Tetrapyrrolen erhöhte Flexibilität des offenkettigen 2,2'-Bidipyrrin-Liganden erlaubt offenbar verschiedenen Metallionen, die Koordinationsgeometrie innerhalb gewisser Grenzen den eigenen Bedürfnissen anzupassen.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **38**.

Cu-N1	1.9782(16)	Cu-N3	1.9250(17)
Cu-N2	1.9291(16)	Cu-N4	1.9794(16)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **38**.

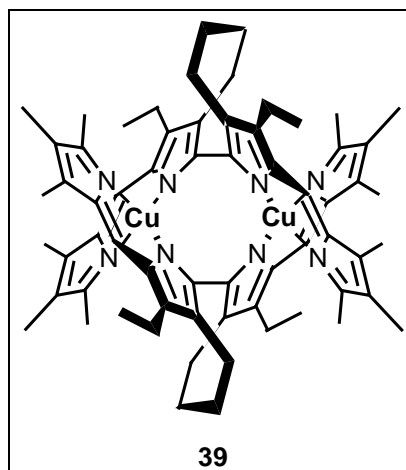
N1-Cu-N2	88.92(7)	N2-Cu-N3	78.86(8)
N1-Cu-N3	159.28(7)	N2-Cu-N4	157.97(7)
N1-Cu-N4	107.69(7)	N3-Cu-N4	88.80(7)

LITERATUR

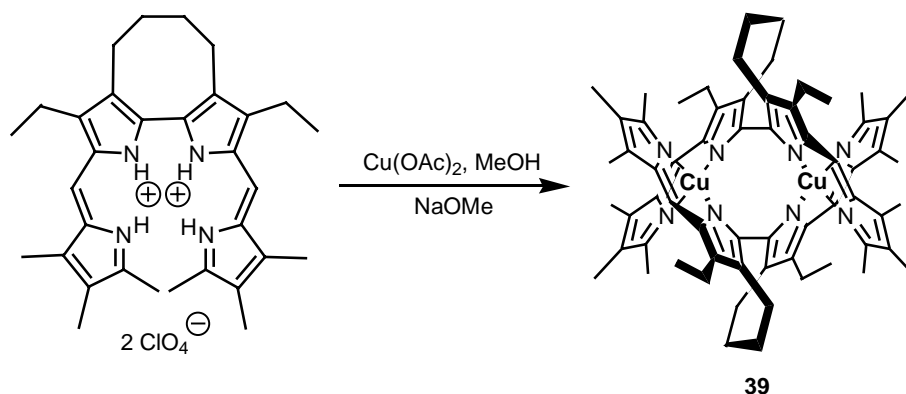
- [1] a) M. Bröring, Habilitation, Universität Würzburg, **2002**; b) M. Bröring, C. D: Brandt, J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbrecht, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 910-917.
- [2] Y. Zhang, A. Thompson, S. J. Rettig, D. Dolphin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13537.
- [3] a) D. Dolphin, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, A. W. Johnson, I. T. Kay, J. Leng, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 98; b) A. W. Johnson, R. Price, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1649; c) A. W. Johnson, I. T. Kay, R. Rodrigo, *J. Chem. Soc.* **1963**, 2336.
- [4] a) R. Koerner, M. M. Olmstead, A. Ozarowski, S. L. Phillips, P. M. Van Calcar, K. Winkler, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1274; b) A. L. Balch, M.

- Mazzanti, B. C. Noll, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12206; c) R. G. Khoury, M. O. Senge, J. E. Colchester, K. M. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 3937; d) W. R. Scheidt in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.) *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **2000**, Bd. 3, Kap. 16, 67.
- [5] M. Bröring, C. D. Brandt, J. Lex, H.-U. Humpf, J. Bley-Escrich, J.-P. Gisselbrecht, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2549-2556.

Kristallstrukturanalyse^[1] von Bis[(3,3'-(1,4-butadiyl))-4,4'-diethyl-8,8',9,9',10,10'-hexamethyl-2,2'-bidipyrinato)kupfer(II) (39)



Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert besteht bei 2,2'-Bidipyrinatometall-Komplexen prinzipiell die Möglichkeit der Bildung bishelikaler dinuklearer Komplexe. Johnson vermutete dies zwar schon in den 60er Jahren, aber erst 30 Jahre später konnte dies anhand eines Zinkkomplexes strukturell nachgewiesen werden.^[2] Im eigenen Arbeitskreis wurde ein Bidipyrin mit einem annelierten Achtring entwickelt.^[3] Dieser sollte die Rotation um die Bipyrolachse verhindern und so selektiv zu mononuklearen Metallkomplexen führen. Überraschenderweise findet man bei der Metallierung dieses Liganden mit Kupfer(II)acetat einen pH-abhängigen Verlauf der Reaktion. Bei der Verwendung von NH_3 gelangt man zu einem mononuklearen Kupferkomplex analog zu **38**. Führt man die Reaktion jedoch mit NaOMe oder NaOAc als Base durch, so beobachtet man die schon von Johnson beschriebene Grünfärbung des Reaktionsgemischs, aus dem sich der dinukleare Kupferkomplex **39** isolieren läßt. Um Informationen über die Bindungsverhältnisse in **39** zu erhalten, wurde eine Strukturanalyse durchgeführt.



Geeignete Einkristalle von **39** bildeten sich durch Eindampfen einer gesättigten Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$ (Nr. 60). In der asymmetrischen Einheit befindet sich neben einer dimeren Einheit noch eine halbe Einheit des Komplexes. Das zweite Molekül weist innerhalb der Fehlergrenzen identische Bindungsparameter auf, weshalb im Folgenden nur eine dinukleare Einheit diskutiert wird. Die Methylgruppe C59 ist lagefehlgeordnet (Besetzungsfaktoren $\text{C59} : \text{C59}' = 63.262 : 36.738$). Die Methyleninheit C62 ist ebenfalls lagefehlgeordnet. Unter Anwendung von Restriktionen auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) konnten zwei unabhängige Positionen mit der Besetzung $\text{C62} : \text{C62}' = 84.175 : 15.825$ frei verfeinert werden. Weiterhin befindet sich in der asymmetrischen Einheit ein halbes, lagefehlgeordnetes Molekül n -Hexan. Es konnten zwei unabhängige geometrische Positionen gefunden werden, die unter Anwendung von Restriktionen auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) verfeinert wurden (Besetzungsfaktoren $\text{C100-C102} : \text{C103-C105} = 58.414 : 41.586$). Die Kohlenstoffatome C8, C22, C23, C24, C25, C63, und C78 wurden ebenfalls mit Restriktionen auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) belegt.

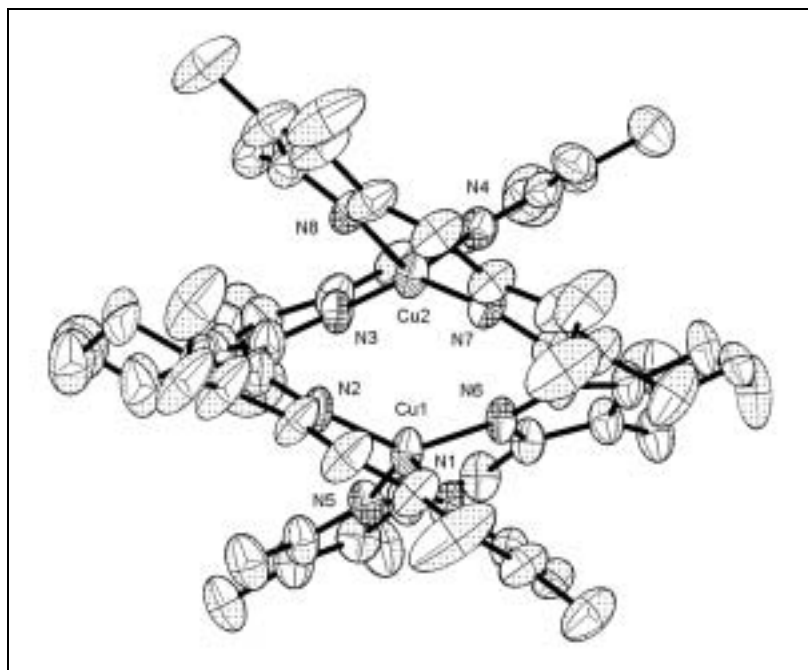


Abbildung 1. Molekülstruktur von **39** im Kristall

Abbildung 1 zeigt die dinukleare Struktur von **39**. Dabei werden beide Kupferzentren jeweils von zwei 2,2'-Bidipyrrinen tetraedrisch koordiniert. Der Übersichtlichkeit wegen ist **39** als ball-and-stick-Plot in Abbildung 2 ohne β -Substituenten dargestellt. Die Cu-N-Bindungs-

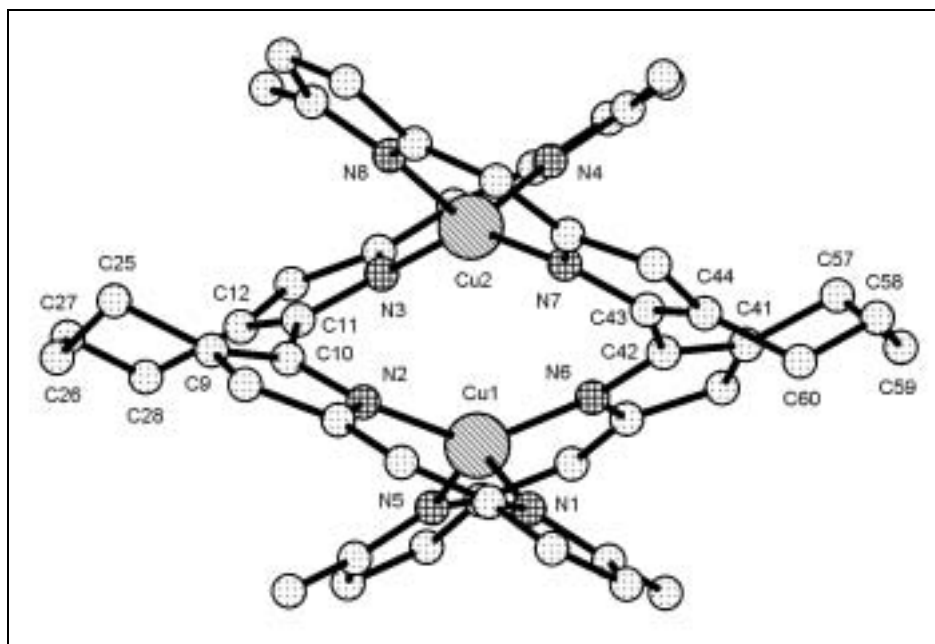


Abbildung 2. Molekülstruktur von **39** im Kristall (ball-and-stick-Plot, ohne β -Substituenten)

längen sind mit 1.942(6)-2.006(6) Å im Vergleich zu den entsprechenden Cu-N-Abständen in **38** leicht verlängert. Die beiden Dipyrriinhälften der Liganden sind um die Bipyrrrolachse um 40.1(13)° [N2-C10-C11-N3] bzw. 39.4(11)° [N6-C42-C43-N7] verdreht. Dieser sehr enge Winkel resultiert aus der Gegenwart des annelierten Achtrings, der eine weitere Öffnung des Liganden nicht zulässt. Die Stauchung entlang der Cu1-Cu2-Achse führt zu einem Cu1...Cu2-Abstand von 3.063 Å. Im zweiten Molekül beträgt dieser Abstand 3.011(2) Å.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **39**.

		Cu1...Cu2	3.063		
Cu1-N1	1.975(6)	C9-C10	1.409(12)	C41-C42	1.404(10)
Cu1-N2	1.946(6)	C9-C25	1.571(14)	C41-C57	1.508(11)
Cu1-N5	2.001(6)	C10-C11	1.440(12)	C42-C43	1.449(10)
Cu1-N6	1.934(6)	C11-C12	1.419(12)	C43-C44	1.399(10)
Cu2-N3	1.942(6)	C12-C28	1.513(13)	C44-C60	1.508(12)
Cu2-N4	1.994(6)	C25-C26	1.630(18)	C57-C58	1.456(15)
Cu2-N7	1.945(6)	C26-C27	1.434(17)	C58-C59	1.69(2)
Cu2-N8	2.006(6)	C27-C28	1.374(17)	C59-C60	1.347(17)

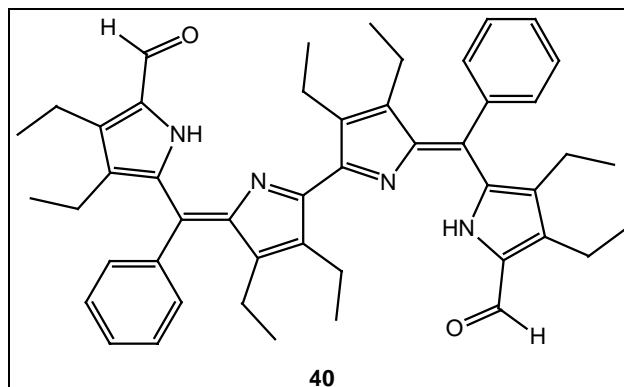
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **39**.

N1-Cu1-N2	93.5(3)	N3-Cu2-N4	92.9(3)
N1-Cu1-N5	127.5(3)	N3-Cu2-N7	144.6(3)
N1-Cu1-N6	101.2(3)	N3-Cu2-N8	104.6(3)
N2-Cu1-N5	105.7(3)	N4-Cu2-N7	102.3(3)
N2-Cu1-N6	141.2(3)	N4-Cu2-N8	122.6(3)
N5-Cu1-N6	93.4(2)	N7-Cu2-N8	94.0(3)

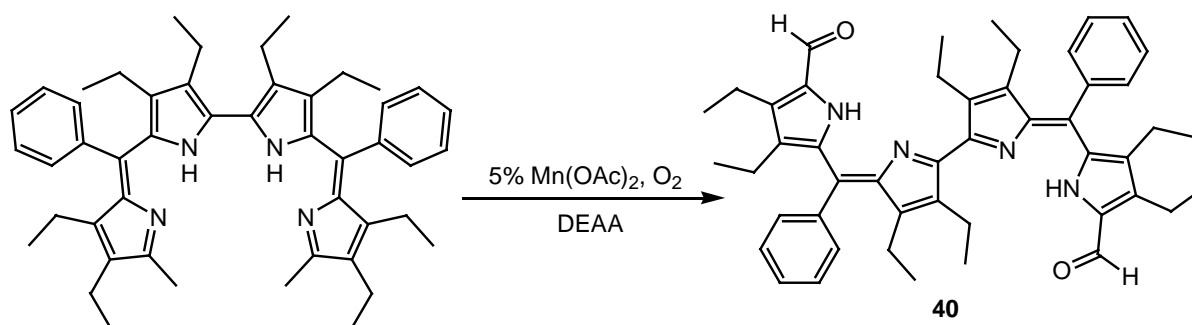
LITERATUR

- [1] a) S. Link, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung; b) M. Bröring, Habilitation, Universität Würzburg, **2002**.
- [2] a) D. Dolphin, R. L. N. Harris, J. L. Huppertz, A. W. Johnson, I. T. Kay, J. Leng, *J. Chem. Soc. C* **1966**, 98; b) Y. Zhang, A. Thompson, S. J. Rettig, D. Dolphin, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13537.
- [3] M. Bröring, S. Link, *Synthesis* **2002**, 67-70.

Kristallstrukturanalyse^[1] von 3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-diformyl-6,6'-diphenyl-2,2'-bidipyrin (**40**)



Offenkettige Tetrapyrrole vom 2,2'-Bidipyrin-Typ^[2] lassen sich häufig unter oxidierenden Bedingungen makrozyklisieren. In einer dieser neuentwickelten Transformationen entstehen auf noch unbekanntem Wege aus Bidipyrin, Mangan(II)acetat und molekularem Sauerstoff Mangan(III)corrole,^[3] und es ist von aktuellem Interesse, dem offensichtlich stattfindenden Sauerstoffaktivierungsschritt nachzuspüren. Überraschenderweise bilden sich beim Einsatz katalytischer Mengen Mangan(II)acetat keine Corrole. Vielmehr werden die Methyltermini der Bidipyrine unter diesen Bedingungen selektiv zu Formylfunktionen oxydiert. Um NMR-spektroskopische Daten von **40** zu stützen und Informationen über die Struktur der Dialdehyde zu gewinnen, wurde von **40** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



Geeignete Einkristalle von **40** bildeten sich durch Eindampfen einer gesättigten Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 (No. 2). Das Molekül besitzt im Mittelpunkt der Bipyrrrolbindung ein Inversionszentrum, so daß die asymmetrischen Einheit nur das halbe Molekül enthält. Die Wasserstoffatome H1 und H2

konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit freiem Temperaturfaktor U_{eq} verfeinert werden.

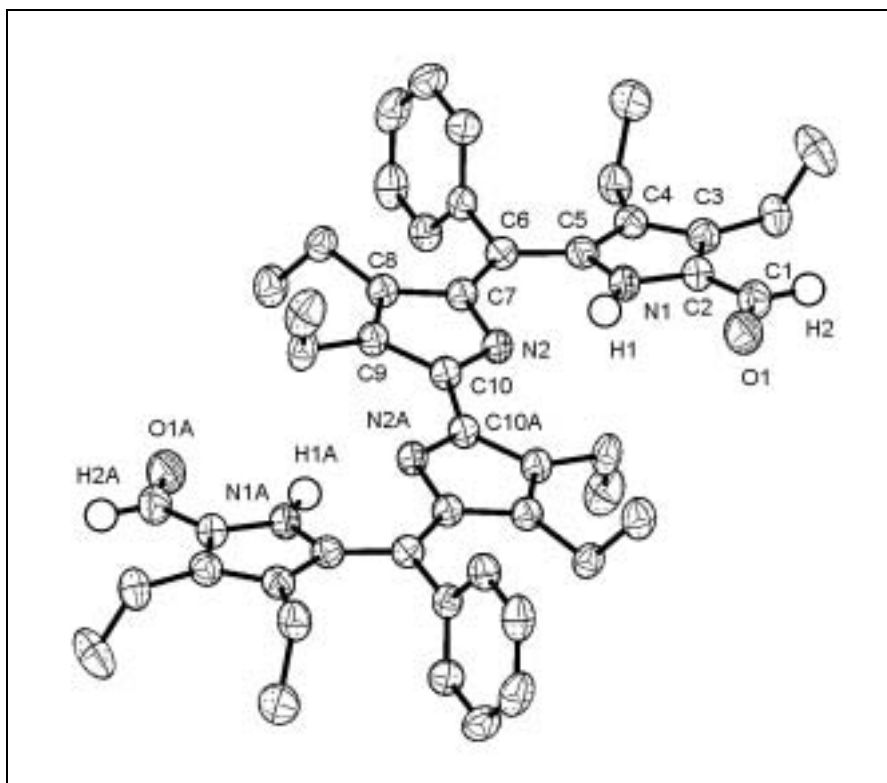


Abbildung 1. Molekülstruktur von **40** im Kristall

Abbildung 1 zeigt, daß **40** im Feststoff in gestreckter planarer Konformation vorliegt. Es ist eine schwache mittlere Abweichung von der Planarität des $C_{18}N_4$ -Gerüsts um 0.178 \AA zu verzeichnen. Diese Auslenkung ist wahrscheinlich Ausdruck der räumlichen Nähe je einer Ethyl- und Formylgruppe [$C(23A)\cdots O(1)$: 3.338 \AA]. Die nahezu senkrechte Anordnung der Phenylsubstituenten relativ zum 2,2'-Bidipyrinchromophor [Torsionswinkel $C(5)-C(6)-C(15)-C(16)$: 72.46°], die bereits aus der sterischen Überfrachtung in der Peripherie dieser Tetrapyrrole abgeleitet wurde, kommt in der Struktur klar zum Ausdruck. Ebenfalls auffällig ist die Tatsache, daß in der vorliegenden offenen Konformation beide $NH\cdots N$ -Einheiten sterisch durch Ethylgruppen abgeschirmt sind. Bei einer Koordination von Metallionen muß somit die energetisch günstigste Konformation aufgebrochen werden! Die aciden NH -Protonen werden an den äußeren C_4N -Ringen gefunden, deren $C-C$ - und $C-N$ -Bindungslängen entsprechend ihrem pyrrolischen Charakter angeglichen sind. Demgegenüber finden sich alternierende Bindungslängen in den zentralen Heterofünfringen, die als Pyrrolenine oder - das *meso*-Kohlenstoffatom mit eingeschlossen - als Azafulvene aufgefasst werden müssen.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **40**.

C2-C3	1.400(2)	C10-C10A	1.466(3)
C3-C4	1.408(2)	C6-C15	1.492(2)
C4-C5	1.419(2)	C2-N1	1.361(2)
C5-C6	1.452(2)	C5-N1	1.368(2)
C6-C7	1.381(2)	C7-N2	1.407(2)
C7-C8	1.474(2)	C10-N2	1.322(2)
C8-C9	1.361(2)	C23A...N	1 3.744
C9-C10	1.471(2)	C23A...N2	3.044

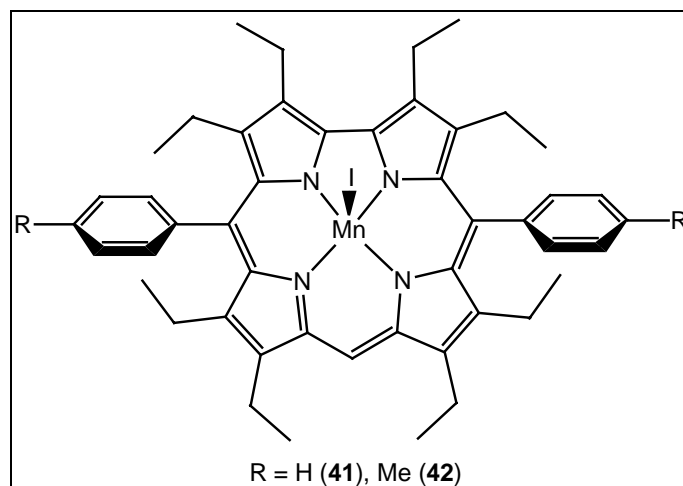
Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **40**.

C5-C6-C7	124.16(13)	O1-C1-C2	124.96(16)
C5-C6-C15	115.90(12)	C7-C6-C15	119.91(13)

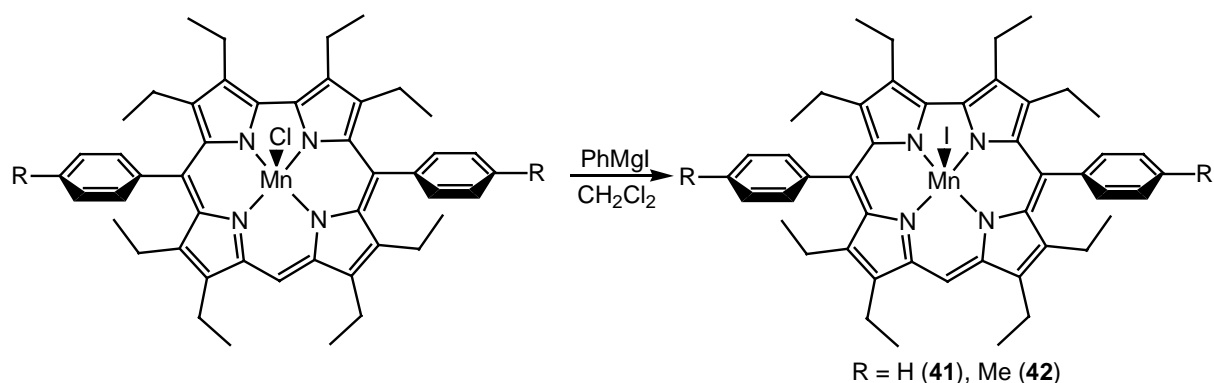
LITERATUR

- [1] M. Bröring, Habilitation, Universität Würzburg, **2002**.
- [2] W. Siedel, H. Möller, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **1939**, 113, 134.
- [3] M. Bröring, C. Hell, *Chem. Commun.* **2001**, 2336-2337.

Kristallstrukturanalysen^[1] von Iodo-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,15-diphenylcorrolato)mangan(IV) (41) und von Iodo-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,15-di-(*para*-tolyl)-corrolato)mangan(IV) (42)



Die Chemie der Corrole hat ihren Ursprung in Arbeiten von Johnson aus den 1960er Jahren.^[2] Corrole werden als Bindeglied zwischen den Porphyrinen und den Corrinen angesehen und wurden ursprünglich in der Hoffnung synthetisiert, daß man über selektive Hydrierungen des Corrol- π -Systems zu ebensolchen Corrinen und damit zu Modellverbindungen für Vitamin B₁₂ gelangen könnte. Seitdem stand die Chemie der Corrole wegen ihrer schweren Zugänglichkeit immer im Schatten der Porphyrine.^[3] Dies führte dazu, daß Corrole erst spät koordinationschemisch untersucht worden sind.^[4] Im eigenen Arbeitskreis wurde eine Synthese entwickelt, deren Schlüsselschritt in einer Makrozyklisierung von 2,2'-Bidipyrrinen besteht.^[5] Die so erhaltenen Mangan(III)corrole lassen sich leicht zu den stabilen Mangan(IV)corrolen oxidieren.^[6] So bilden sich Chloro(corrolato)mangan(IV)-Derivate schon bei der Säulenchromatographie von Mn(III)-Corrolen mit Dichlormethan als Laufmittel. Tatsächlich stabilisiert der makrozyklische Ligand die vierwertige Oxidationsstufe so gut, daß selbst Iodo(corrolato)mangan(IV)-Komplexe problemlos dargestellt werden können. Bei der Umsetzung von Chloro(corrolato)mangan(IV)-Komplexen mit Phenylmagnesiumiodid bildet sich nicht wie erhofft die entsprechende Phenylspezies, sondern man beobachtet einen Halogenaustausch und erhält so die Titelverbindungen **41** und **42**. Um nähere Informationen über die Bindungssituation in Corrolatomangan(IV)-Verbindungen zu erhalten, wurden von beiden Verbindungen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt.



Für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle von **41** und **42** bildeten sich durch Eindampfen einer gesättigten Lösung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan. **41** und **42** kristallisieren triklin in der Raumgruppe P-1 (Nr. 2). In der asymmetrischen Einheit von **42** befinden sich zwei Einheiten des Komplexes **42a** und **42b**. Die Bindungswinkel und –längen der Komplexe **42a** und **42b** unterscheiden sich geringfügig, so daß in Abbildung 2 lediglich **42a** dargestellt ist. Eine Ethylgruppe (C31-C32) ist fehlgeordnet. Unter Anwendung von Restriktionen auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und die Atomabstände (SADI) wurden für C32 zwei unabhängige Positionen gefunden (Besetzungsfaktoren C32 : C32' = 68.27 : 31.73) und verfeinert.

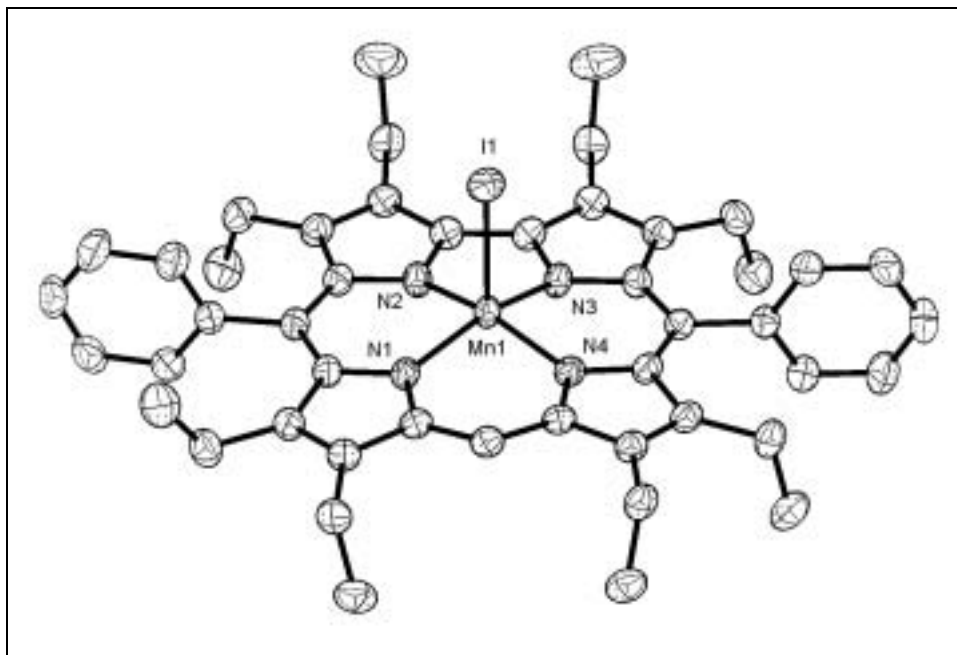


Abbildung 1. Molekülstruktur von **41** im Kristall

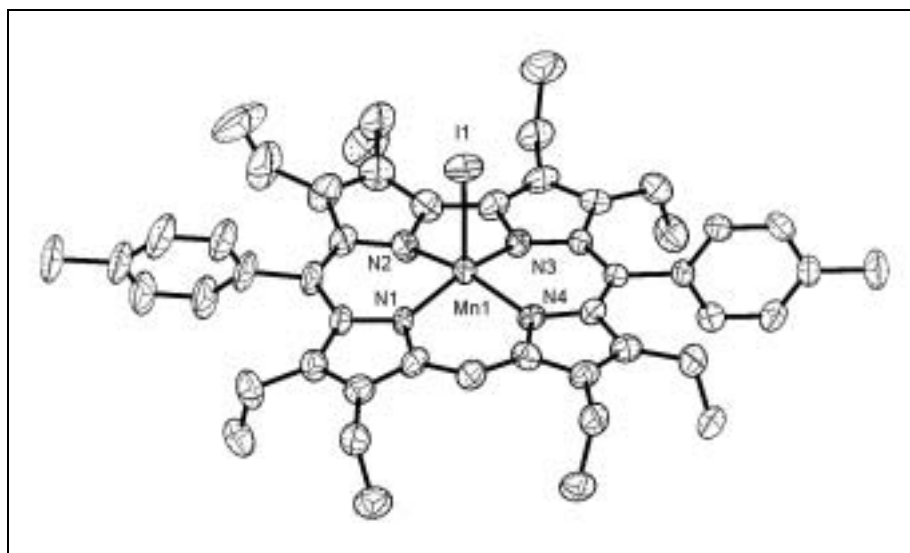


Abbildung 2. Molekülstruktur von **42a** im Kristall

Die Abbildungen 1 und 2 zeigen in beiden Fällen Komplexe mit nahezu planarem Tetrapyrrolliganden, wie die mittleren Auslenkungen der Corrol- sp^2 -Zentren aus der Ebene mit 0.079 Å (**41**), 0.1112 Å (**42a**) bzw. 0.1152 Å (**42b**) belegen. Die verzerrt quadratisch-pyramidal umgebenen Manganzentren befinden sich oberhalb dieser mittleren Ebenen [0.4346 Å (**41**), 0.3485 Å (**42a**), 0.4313 Å (**42b**)]. Mit durchschnittlich 1.932 Å liegen die Mn-N-Abstände im Bereich der Werte, die für die beiden bekannten Strukturen von Chloro(corrolato)mangan(IV)-Komplexen [1.933 Å bzw. 1.932 Å] sowie dem einzigen Bromo(corrolato)mangan(IV)-Komplex [1.925 Å] beschrieben sind.^[7] Die trapezoide N_4 -Koordinationsstelle des Corrols führt zu einer unsymmetrischen Anordnung der Iodoliganden, die bei **41** und **42a** um etwa 5° in Richtung auf die bipyrrrolische Einheit, bei **42b** um etwa 3° weg von derselben abgewinkelt sind. Ursache für die Abwinkelung sind vermutlich Packungseffekte. Die Mn-I-Abstände sind mit 2.6332(8)- 2.6626(4) Å erwartungsgemäß etwas kürzer als in vergleichbaren Mangan(III)-Komplexen wie TPPMnI [2.767 Å]^[8] Vergleichbare Iodomangan(IV)-Komplexe sind bisher nicht beschrieben worden. Die Arylsubstituenten sind wegen der sterisch überfrachteten Umgebung um fast 90° zur Tetrapyrrolebene verdreht. Ein Vergleich der Strukturen von **42a** und **42b** zeigt, daß die Bindungslängen in **42a** mit Ausnahme des identischen Mn(1)-N(4)-Abstandes um ca. 0.01 Å kürzer sind. Einhergehend damit befindet sich das Metallion in **42a** näher an der Tetrapyrrolebene. Dieser Unterschied resultiert aus dem ruffling des Corrolliganden in **42a**. Der Pyrrolring C6-C9,N2 ist nach unten ausgelenkt (Abbildung 3). Dadurch wird das Manganzentrum weiter in die Pyrrolebene hineingezogen, was in den kürzeren Bindungslängen resultiert.

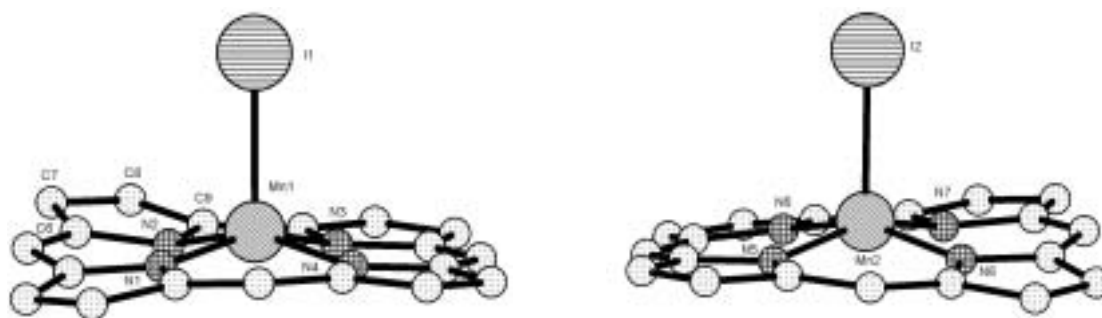


Abbildung 3. Ball-and-stick-Plots der Molekülstrukturen von **42a** (links) und **42b** (rechts); die β -Substituenten und die *meso*-Phenylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **41** und **42a** und **42b**.

	41	42a	42b ^[a]
Mn1-N1	1.9447(18)	1.930(4)	1.939(4)
Mn1-N2	1.9200(18)	1.922(4)	1.926(3)
Mn1-N3	1.9242(18)	1.914(4)	1.921(4)
Mn1-N4	1.9441(18)	1.947(4)	1.942(4)
Mn1-I1	2.6626(4)	2.6332(8)	2.6461(8)

^[a] Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Nummerierung von **40a** übernommen.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **41** und **42**.

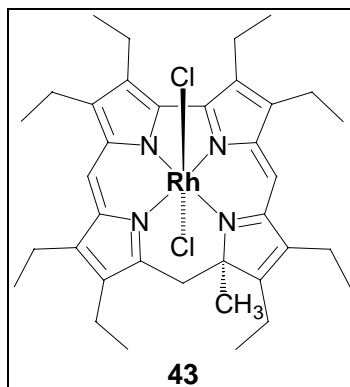
	41	42a	42b ^[a]
N1-Mn1-N2	88.00(8)	87.91(17)	88.49(15)
N1-Mn1-N3	155.04(8)	157.27(17)	157.04(16)
N1-Mn1-N4	95.61(8)	94.38(16)	95.67(15)
N1-Mn1-I1	103.71(6)	103.69(12)	101.04(11)
N2-Mn1-N3	79.50(8)	81.25(17)	79.39(15)
N2-Mn1-N4	156.70(8)	157.48(18)	156.10(16)
N2-Mn1-I1	98.71(6)	97.37(13)	102.65(11)
N3-Mn1-N4	88.01(8)	88.39(16)	88.16(15)
N3-Mn1-I1	99.51(6)	97.50(12)	100.61(11)
N4-Mn1-I1	102.74(6)	103.80(12)	99.62(11)

^[a] Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Nummerierung von **42a** übernommen.

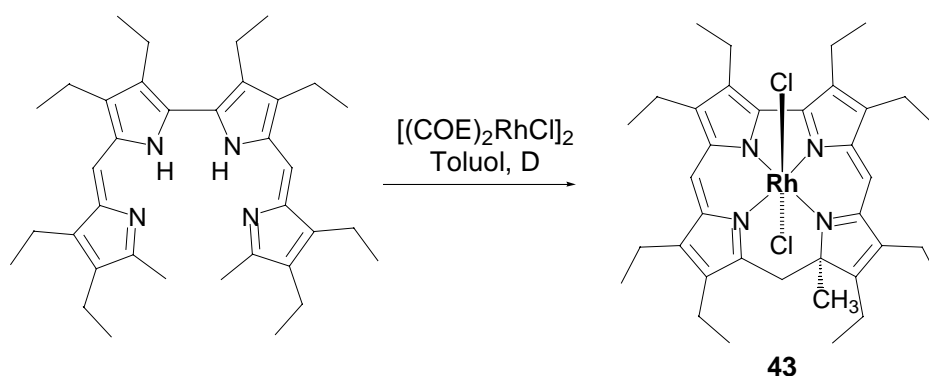
LITERATUR

- [1] a) C. Hell, Dissertation, Universität Würzburg, in Vorbereitung; b) M. Bröring, Habilitation, Universität Würzburg, **2002**.
- [2] a) A. W. Johnson, R. Price, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1649; b) A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620-1629.
- [3] Zur Synthese von Corrolen siehe: D. T. Gryko, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1735-1743.
- [4] a) T. Boschi, S. Licoccia, R. Paolesse, P. Tagliatesta, *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *141*, 169; b) T. Boschi, S. Licoccia, R. Paolesse, P. Tagliatesta, M. Azarnia Tehran, G. Pelizzi, F. Vitali, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 463; c) R. Paolesse, S. Licoccia, T. Boschi, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *178*, 9; d) S. Licoccia, M. Paci, R. Paolesse, T. Boschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 461; e) M. Autret, S. Will, E. V. Caemelbecke, J. Lex, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, E. Vogel, K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9141; f) S. Licoccia, R. Paolesse, E. Tassoni, F. Polizio, T. Boschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3617; g) S. Licoccia, R. Paolesse, E. Tassoni, F. Polizio, T. Boschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 553; h) S. Licoccia, E. Morgante, R. Paolesse, F. Polizio, M. O. Senge, E. Tondello, T. Boschi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1564; i) R. Paolesse, T. Boschi, S. Licoccia, R. G. Khoury, K. M. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, 1119; j) K. M. Kadish, S. Will, V. A. Adamian, B. Walther, C. Erben, Z. Ou, N. Guo, E. Vogel, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4573.
- [5] M. Bröring, C. Hell, *Chem. Commun.* **2001**, 2336-2337.
- [6] G. Golubkov, J. Bendix, H. B. Gray, A. Mahammed, I. Goldberg, A. J. Di Bilio, Z. Gross, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2190; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2132.
- [7] a) C. Erben, S. Will, K. M. Kadish in K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Hrsg.) *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, **2000**, Bd. 2, Kap. 12, 233; b) G. Golubkov, J. Bendix, H. B. Gray, A. Mahammed, I. Goldberg, A. J. Di Bilio, Z. Gross, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2190; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2132.
- [8] P. Turner, M. J. Gunter, B. W. Skelton, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1998**, *51*, 835.

Kristallstrukturanalyse^[1] von Dichloro-(9*H*,10*H*-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-9-methyl-*N,N'*-bisdehydrocorrolato)rhodium(III) (**43**)



In der Koordinationschemie offenkettiger Oligopyrrole sind bislang nur wenige Arbeiten zu Komplexen mit Edelmetallionen mit Ausnahme von Palladium und Platin bekannt geworden. Die Arbeiten zeigen, daß diese Komplexe ungewöhnliche elektronische und geometrische Eigenschaften aufweisen, von denen die bemerkenswertesten radikalische Liganden^[2] sowie die Bildung von tetra-^[3] und pentanuklearen^[4] Komplexen sind. Versuche zur Darstellung von Rhodium-Komplexen haben ergeben, daß die Art des Rhodium-Eduktes entscheidend für die Bildung des Produktes ist.^[1] Während die Verwendung von $[(\text{CO})_2\text{RhCl}]_2$ und $[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$ zu offenkettigen Produkten führt, bildet sich mit $[(\text{COE})_2\text{RhCl}]_2$ ein makrocyclisches Produkt mit komplizierten NMR-spektroskopischen Daten. Die spektroskopischen und spektrometrischen Analysen führten zu dem abgebildeten Strukturvorschlag, welcher ein seltenes Beispiel für ein Rhodium-Analoga von Vitamin B₁₂ darstellt. Um die vorgeschlagene Struktur von **43** zu stützen, wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.



Langsames Eindampfen einer gesättigten Lösung von **43** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan lieferte geeignete Einkristalle. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). In der asymmetrischen Einheit wurden neben **43** zwei Moleküle CH_2Cl_2 gefunden, die jeweils fehlgeordnet waren. Unter Annahme alternativer Atompositionen konnten jeweils zwei unabhängige Positionen gefunden und mit Restriktionen auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) der Chloratome verfeinert werden (Besetzungsfaktoren 72.291 : 27.709 bzw. 64.565 : 35.435). Das gesamte Molekül von **43** ist lagefehlgeordnet. Die zweite Lage konnte mit Restriktionen auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) auf C41-C76 und N5-N8 verfeinert werden. Die pyrrolische Einheit C46-C49,N6 wurde unter Angleichung an eine Ebene (FLAT) verfeinert. Die Besetzungsfaktoren liegen bei 75.67 : 24.33, wovon in Abbildung 1 die Situation mit der höheren Besetzung dargestellt ist. Wegen dieser Fehlernungen weisen die Bindungslängen und -winkel hohe Fehlergrenzen auf.

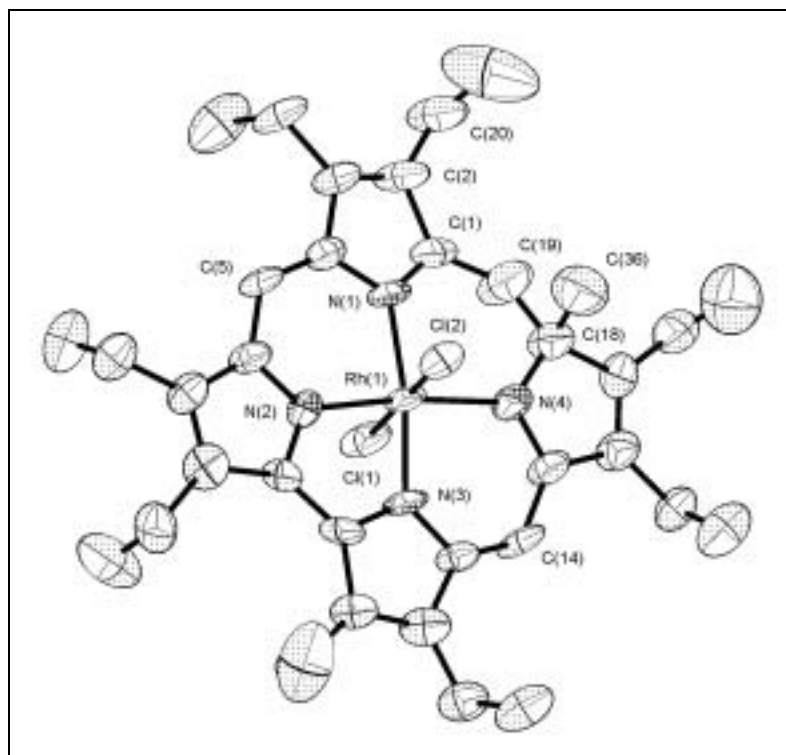


Abbildung 1. Molekülstruktur von **43** im Kristall

Wie Abbildung 1 zeigt, ist das Metallzentrum in **43** verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die beiden Chloratome *trans*-ständig zueinander stehen [Cl1-Rh1-Cl2 $178.17(10)^\circ$]. Um die Spannung des tetrapyrrolischen Ligand zu minimieren, nimmt dieser eine ruffled-Konformation ein, wobei das Pyrrolysystem an N4 mit 16.1° am stärksten aus der Ebene

herausgedreht ist, während der Winkel Cl1-Rh1-Cl2 mit $178.12(10)^\circ$ dem Idealwert von 180° nahezu entspricht. Diese Flexibilität des Liganden führt auch zu den nahezu gleichen Bindungslängen Rh1-N1 [$1.991(7) \text{ \AA}$] und Rh1-N4 [$2.002(7) \text{ \AA}$]. Die Bindungslängen Rh1-N2 und Rh1-N3 sind mit $1.935(6) \text{ \AA}$ bzw. $1.941(6) \text{ \AA}$ um ca. 0.06 \AA kürzer, was in Einklang mit der Bindungssituation in offenkettigen Bidipyrinen und Corrolsystemen steht. Wie die Winkel am Rhodiumatom zeigen, ist der Ligand wegen der sp^3 -Kohlenstoffe C18 und C19 asymmetrisch. Die Rh1-Cl1-Bindung ist mit $2.348(3) \text{ \AA}$ um 0.01 \AA kürzer als die Rh1-Cl2-Bindung [$2.359(3) \text{ \AA}$], was wahrscheinlich auf das ruffling des Liganden zurückzuführen ist. Mit $1.446(14) \text{ \AA}$ und $1.497(14) \text{ \AA}$ liegen die Abstände C1-C19 und C18-C19 im normalen Bereich für C-C-Einfachbindungen [C-C 1.54 \AA , C=C 1.34 \AA].^[5] Bemerkenswert ist der sehr große Winkel C1-C19-C18 mit $128.4(10)^\circ$, was wahrscheinlich eine Folge der Ringspannung ist. Entsprechend zu dieser Aufweitung ist der Winkel C19-C18-C36 mit 98.1° sehr klein.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [\AA] von **43**.

Rh1-N1	1.991(7)	Rh1-Cl1	2.348(3)
Rh1-N2	1.935(6)	Rh1-Cl2	2.360(3)
Rh1-N3	1.941(6)	C1-C19	1.446(14)
Rh1-N4	2.002(7)	C18-C19	1.497(14)

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] von **43**.

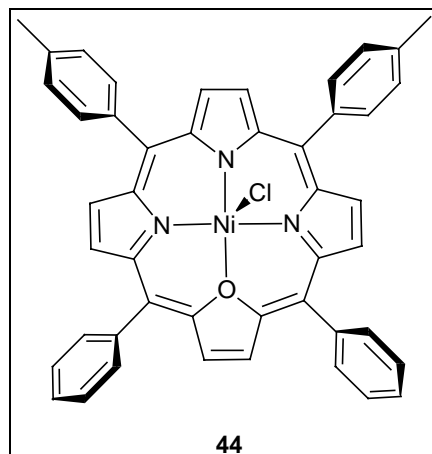
N1-Rh1-N2	93.1(3)	N1-Rh1-N3	171.5(3)
N2-Rh1-N3	79.1(3)	Cl1-Rh1-Cl2	178.12(10)
N3-Rh1-N4	113.05(12)	C19-C18-C36	98.1(9)
N2-Rh1-N4	171.9(3)	C1-C19-C18	128.4(10)

LITERATUR

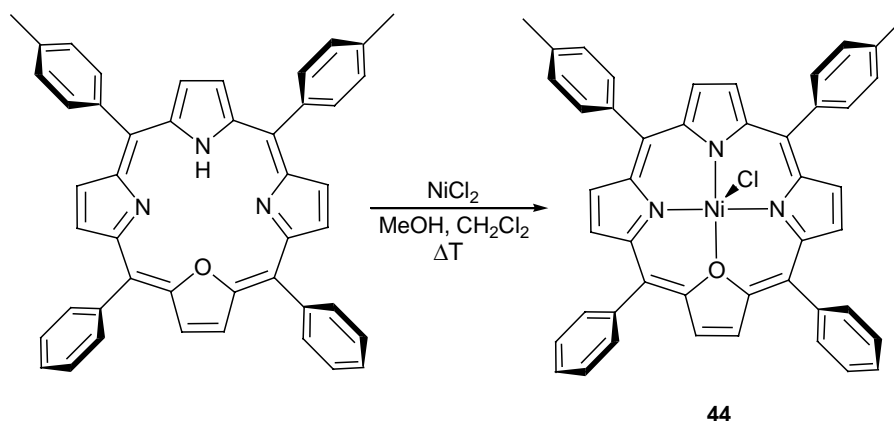
- [1] a) E. P. Cónsul Tejero, Tesina, Universidad de Zaragoza, **2002**; b) M. Bröring, E. Cónsul Tejero, A. Pfister, C. D. Brandt, J. J. Pérez Torrente, *Chem. Commun.* **2002**, 3058-3059.
- [2] P. A. Lord, B. C. Noll, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10554.
- [3] P. A. Lord, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 2761.
- [4] M. Bröring, A. Pfister, K. Ilg, *Chem. Commun.* **2000**, 1407.

- [5] D. W. Oxtoby, N. H. Nachtrieb, *Principles of Modern Chemistry*, CBS College Publishing, Philadelphia, **1986**, S. 450.

Kristallstrukturanalyse von [Chloro-5,20-diphenyl-10,15-di-(*p*-tolyl)-21-oxaporphyrinato]nickel(II) (**44**)



Durch die Einführung von verschiedenen Heteroatomen (O, C, Se, Te) anstelle eines Stickstoffatoms in Porphyrine gelangt man zu einer Serie neuartiger Liganden, die interessante Eigenschaften bezüglich ihres aromatischen Charakters und ihrer Koordinationsfähigkeit aufweisen. Ersetzt man formal einen N-Donor durch ein Sauerstoffatom, so gelangt zu den 21-Oxaporphyrinen. In der Literatur finden sich nur wenige Arbeiten über Oxaporphyrine. So gelang Broadhurst *et al.* die Darstellung von Dioxaporphyrinato-Komplexen von Zn, Ni, Cu, Co und Mn.^[1] Strukturelle Charakterisierungen von Oxaporphyrinen und ihren Nickelkomplexen wurden erst vor wenigen Jahren durchgeführt.^[2] Bei dem Liganden handelt es sich um 5,20-Bis(*p*-tolyl)-10,15-diphenyl-21-oxaporphyrin (ODTDPP). Dieser unterscheidet sich von dem Liganden in **44** nur durch eine andere Positionierung der Arylsubstituenten.



Die im eigenen Arbeitskreis entwickelte Synthese der freien Base unterscheidet sich von der literaturbekannten und führt zu besseren Ausbeuten. Die Nickelkomplexe sind durch einfache Umsetzung der freien Base mit Nickelchlorid zugänglich. Um den Aufbau des Liganden zu belegen, wurde **44** röntgenographisch untersucht.

Geeignete Einkristalle bildeten sich durch das langsame Eindampfen einer gesättigten Lösung von **44** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14). In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül CH_2Cl_2 .

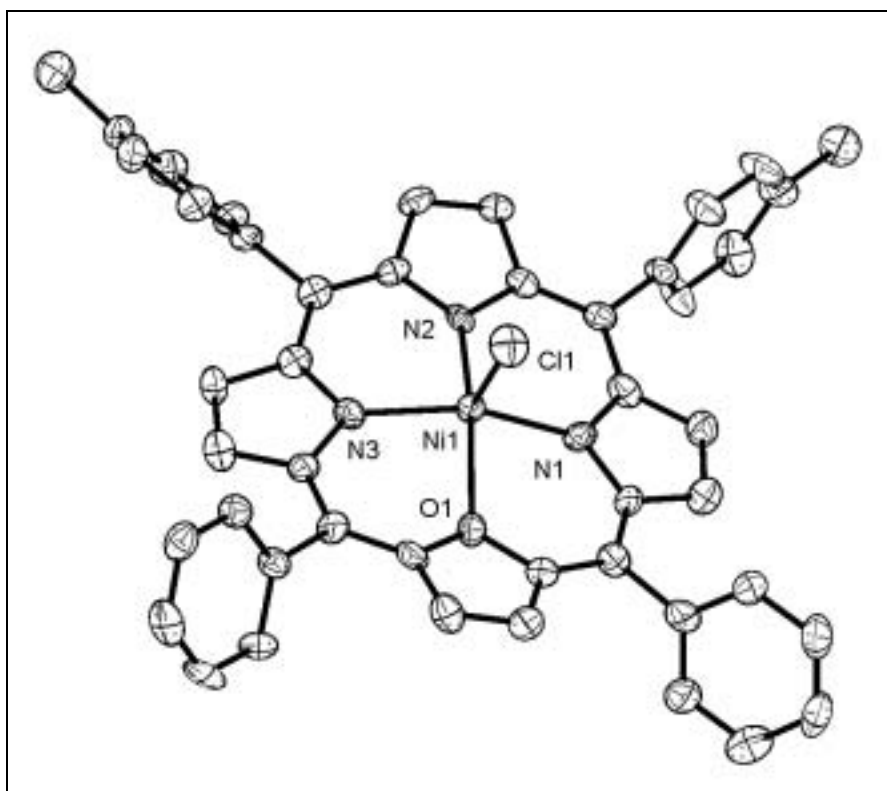


Abbildung 1. Molekülstruktur von **44** im Kristall

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt die vermutete Konstitution des Liganden. Das Nickelzentrum ist um 0.3307 Å oberhalb der N_3O -Ebene positioniert. Die Verzerrung des Liganden läßt sich am ehesten als *saddle*-Konformation beschreiben. Damit nimmt der Ligand in **44** eine ähnliche Konformation ein wie im analogen (ODTDP)NiCl-Komplex. Im Vergleich ist die Struktur von **44** derjenigen des (ODTDP)NiCl-Komplexes erwartungsgemäß sehr ähnlich. Die Ni-N-Abstände sind mit 1.990(7)-2.019(7) Å nur wenig kürzer als in oktaedrischen *high-spin* Nickel(II)-Porphyrin und -Hydroporphyrin-Komplexen gefundenen Werte.^[3] Der Furanring ist planar und koordiniert über das Sauerstoffatom. Der Ni-O-Abstand ist mit 2.252(6) Å länger als die Summe der Kovalenzradien von Ni(II) (1.39 Å) und O (0.66

Å), entspricht aber dennoch den bekannten Ni-O-Abständen bei koordinierten Ethern (1.99-2.31 Å).^[4]

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungsabstände [Å] von **44**.

Ni1-N1	1.990(7)	Ni1-O1	2.252(6)
Ni1-N2	1.995(7)	Ni1-Cl1	2.294(2)
Ni1-N3	2.019(7)		

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungswinkel [°] von **44**.

N1-Ni1-N2	91.6(3)	N2-Ni1-O1	164.1(2)
N1-Ni1-N3	158.0(3)	N2-Ni1-Cl1	104.7(2)
N1-Ni1-O1	86.2(2)	N3-Ni1-O1	85.3(2)
N1-Ni1-Cl1	98.7(2)	N3-Ni1-Cl1	101.8(2)
N2-Ni1-N3	91.0(3)	O1-Ni1-Cl1	91.15(16)

LITERATUR

- [1] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3681.
- [2] E. Pacholska, P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Inor. Chim. Acta* **1998**, 273, 184-190; b) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 268-278; c) L. Latos-Grażyński, E. Pacholska, P. J. Chmielewski, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2252.
- [3] a) J. F. Kirner, J. Garofolo, Jr., W. R. Scheidt, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1975**, 11, 107; b) C. Krakty, A. Fässler, A. Pfaltz, B. Kräutler, B. Jaun, A. Eschenmoser, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1368.
- [4] H. J. Goodwin, K. Henrick, L. F. Lindoy, M. McPartlin, P. A. Tasker, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3261.

ANHANG

Kristallographische Daten von [C₆H₄-1,2-(NSiMe₃)₂Zr(μ-NMe₂)NMe₂]₂ (1)

Summenformel:	C ₃₂ H ₆₈ N ₈ Si ₄ Zr ₂	
Molekulargewicht:	859.74	
Kristallgröße:	0.2 x 0.2 x 0.2 mm	
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, 2.28 < θ < 28.16° a = 25.704(5) Å b = 10.188(2) Å β = 116.87(3)° c = 18.729(4) Å V = 4375.0(15) Å ³	
Raumgruppe:	monoklin, C2/c (No. 15), Z = 4	
Dichte:	d _{ber.} = 1.305 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 0.617 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, φ-scan, 2θ(max) = 50.00°, 22227 Reflexe gemessen, 3826 unabhängig [R(int) = 0.0554], 2717 beobachtet [I > 2σ(I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	219 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	17.47	
R-Werte für [I > 2σ(I)]:	R ₁ = 0.0351	wR ₂ = 0.0789
R indices (all data):	R ₁ = 0.0561	wR ₂ = 0.0838
Restelektronendichte:	+0.708/-0.499 eÅ ⁻³	

In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine halbe Einheit des Komplexes. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der

Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Der Extinktionskoeffizient wurde auf 0.00025(8) verfeinert.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **1**.

	x	y	z	U(eq)
Zr(1)	692(1)	436(1)	21(1)	28(1)
Si(1)	1085(1)	3434(1)	-672(1)	35(1)
N(1)	977(1)	2398(3)	-15(1)	30(1)
Si(2)	2032(1)	-138(1)	1740(1)	34(1)
N(2)	1353(1)	564(3)	1186(1)	31(1)
C(1)	1233(1)	1846(3)	1362(2)	29(1)
C(6)	1059(1)	2818(3)	746(2)	28(1)
C(4)	1020(2)	4428(4)	1678(2)	42(1)
C(2)	1264(2)	2209(4)	2104(2)	38(1)
C(23)	2247(2)	-304(4)	2827(2)	46(1)
C(22)	2579(2)	922(4)	1632(2)	50(1)
C(5)	960(2)	4095(4)	931(2)	37(1)
C(21)	2022(2)	-1826(4)	1358(2)	51(1)
C(3)	1165(2)	3466(4)	2265(2)	43(1)
C(11)	1125(2)	2426(4)	-1470(2)	57(1)
C(13)	1766(2)	4392(5)	-134(2)	63(1)
N(4)	-232(1)	1167(3)	-444(2)	34(1)
N(3)	888(2)	-633(3)	-744(2)	47(1)
C(33)	-332(2)	2492(4)	-204(3)	54(1)
C(32)	-420(2)	1186(5)	-1313(2)	61(1)
C(31)	1492(2)	-667(5)	-619(3)	68(1)
C(30)	515(3)	-1403(6)	-1450(3)	94(2)
C(12)	470(2)	4616(5)	-1217(3)	63(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **1**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Zr(1)	27(1)	29(1)	25(1)	-1(1)	10(1)	-2(1)
Si(1)	36(1)	37(1)	35(1)	1(1)	18(1)	-5(1)
N(1)	27(1)	33(2)	29(1)	-1(1)	13(1)	-1(1)
Si(2)	27(1)	34(1)	34(1)	4(1)	8(1)	1(1)
N(2)	29(1)	30(2)	30(1)	2(1)	10(1)	1(1)
C(1)	20(2)	34(2)	30(2)	-1(1)	9(1)	-2(1)
C(6)	21(2)	32(2)	30(2)	-1(1)	11(1)	-1(1)
C(4)	35(2)	41(2)	47(2)	-11(2)	17(2)	3(2)
C(2)	33(2)	50(3)	31(2)	2(2)	14(1)	1(2)
C(23)	40(2)	46(3)	39(2)	8(2)	6(2)	0(2)
C(22)	33(2)	55(3)	58(2)	5(2)	19(2)	2(2)
C(5)	34(2)	35(2)	38(2)	1(2)	14(2)	5(2)
C(21)	46(2)	45(3)	51(2)	2(2)	13(2)	8(2)
C(3)	40(2)	55(3)	36(2)	-12(2)	19(2)	0(2)
C(11)	81(3)	57(3)	45(2)	-3(2)	39(2)	-13(2)
C(13)	57(3)	83(4)	51(2)	-7(2)	28(2)	-31(3)
N(4)	26(2)	33(2)	37(2)	10(1)	9(1)	-2(1)
N(3)	64(2)	42(2)	38(2)	-6(1)	25(2)	-3(2)

C(33)	35(2)	33(3)	92(3)	12(2)	27(2)	6(2)
C(32)	46(2)	90(4)	40(2)	24(2)	14(2)	-23(2)
C(31)	82(3)	74(4)	68(3)	15(2)	52(3)	24(3)
C(30)	137(5)	82(4)	62(3)	-41(3)	43(3)	-24(4)
C(12)	71(3)	59(3)	65(3)	26(2)	36(2)	12(3)

Kristallographische Daten von
trans-[$\{\text{RhCl}(\text{P}i\text{Pr}_3)_2\}_2\{\mu\text{-1,3-(CN)}_2\text{C}_6\text{H}_4\}$] (2)

Summenformel:	$\text{C}_{44}\text{H}_{88}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_4\text{Rh}_2$	
Molekulargewicht:	1045.76	
Kristallgröße:	0.3 x 0.3 x 0.3 mm	
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, $1.78 < \theta < 24.04^\circ$	
	$a = 18.586(4) \text{ \AA}$	
	$b = 12.289(3) \text{ \AA} \quad \beta = 104.72(3)^\circ$	
	$c = 23.669(5) \text{ \AA}$	
	$V = 5228.6(18) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe:	monoklin, C2/c (No. 15), Z = 4	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.328 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 0.886 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ϕ -scan, $2\theta(\text{max}) = 48.08^\circ$, 18637 Reflexe gemessen, 3976 unabhängig [R(int) = 0.0523], 3487 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	266 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.95	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0327$	$wR_2 = 0.0861$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0369$	$wR_2 = 0.0887$
Restelektronendichte:	$+0.793/-0.830 \text{ e\AA}^{-3}$	

In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine halbe Einheit des Komplexes. Eine der *iPr*-Gruppen (C26, C27, C28) ist rotationsfehlgeordnet und konnte mit einer Besetzung von 55 : 45 anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **2**.

	x	y	z	U(eq)
Rh	1014(1)	2312(1)	1098(1)	31(1)
P(1)	-258(1)	2656(1)	707(1)	31(1)
P(2)	2270(1)	1915(1)	1491(1)	38(1)
Cl	1297(1)	3787(1)	544(1)	57(1)
N	650(1)	360(2)	1739(1)	48(1)
C(1)	787(2)	1173(2)	1501(1)	36(1)
C(2)	325(2)	-183(2)	2121(1)	34(1)
C(3)	0	389(3)	2500	36(1)
C(4)	322(2)	-1311(2)	2120(1)	46(1)
C(5)	0	-1862(3)	2500	56(1)
C(10)	-493(2)	3104(2)	-65(1)	38(1)
C(11)	-147(2)	2373(3)	-452(2)	55(1)
C(12)	-1312(2)	3314(3)	-357(2)	52(1)
C(13)	-613(2)	3766(2)	1093(1)	40(1)
C(14)	-262(2)	4862(3)	1024(2)	55(1)
C(15)	-487(2)	3475(3)	1738(2)	59(1)
C(16)	-853(2)	1485(2)	790(1)	40(1)
C(17)	-701(2)	507(3)	434(2)	51(1)
C(18)	-1691(2)	1677(3)	682(2)	56(1)
C(20)	2592(2)	805(3)	1085(2)	45(1)
C(21)	2378(2)	1056(3)	431(2)	61(1)
C(22)	2282(2)	-298(3)	1193(2)	61(1)
C(23)	2484(2)	1374(3)	2248(2)	56(1)
C(24)	3301(2)	1056(4)	2522(2)	82(1)
C(25)	2194(3)	2080(2)	2671(2)	98(2)
C(26)	2998(2)	3000(2)	1638(1)	50(2)
C(27)	3304(2)	3313(2)	1171(1)	63(2)
C(28)	2539(2)	4117(2)	1899(1)	99(4)
C(26^)	2867(2)	3000(2)	1272(1)	44(2)
C(27^)	3687(2)	2647(2)	1243(2)	54(2)
C(28^)	2898(2)	3979(2)	1759(1)	52(3)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **2**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh	32(1)	28(1)	40(1)	6(1)	19(1)	4(1)
P(1)	33(1)	29(1)	37(1)	7(1)	18(1)	6(1)
P(2)	31(1)	28(1)	56(1)	2(1)	15(1)	0(1)
Cl	46(1)	54(1)	77(1)	32(1)	26(1)	0(1)
N	40(1)	50(2)	58(2)	23(1)	22(1)	5(1)
C(1)	29(1)	41(2)	42(2)	5(1)	16(1)	8(1)
C(2)	33(1)	33(2)	40(2)	11(1)	15(1)	3(1)
C(3)	35(2)	22(2)	52(2)	0	11(2)	0
C(4)	70(2)	35(2)	46(2)	1(1)	35(2)	11(1)
C(5)	101(4)	22(2)	58(3)	0	45(3)	0
C(10)	49(2)	32(2)	37(2)	7(1)	16(1)	2(1)
C(11)	75(3)	50(2)	46(2)	-1(2)	28(2)	3(2)
C(12)	55(2)	49(2)	49(2)	14(2)	9(2)	1(2)
C(13)	43(2)	38(2)	46(2)	8(1)	23(1)	12(1)
C(14)	71(2)	39(2)	64(2)	-3(2)	34(2)	5(2)

C(15)	82(3)	57(2)	48(2)	5(2)	37(2)	23(2)
C(16)	35(2)	38(2)	49(2)	14(1)	17(1)	5(1)
C(17)	55(2)	36(2)	64(2)	3(2)	20(2)	-6(1)
C(18)	38(2)	57(2)	77(2)	23(2)	21(2)	1(2)
C(20)	42(2)	47(2)	56(2)	8(1)	29(2)	12(1)
C(21)	64(2)	70(2)	57(2)	-1(2)	32(2)	4(2)
C(22)	85(3)	36(2)	70(2)	-3(2)	35(2)	9(2)
C(23)	53(2)	63(2)	49(2)	-6(2)	6(2)	12(2)
C(24)	53(2)	111(4)	71(3)	-3(3)	-4(2)	9(2)
C(25)	106(4)	121(4)	65(3)	-36(3)	16(3)	27(3)
C(26)	34(3)	48(4)	57(4)	15(3)	-8(3)	-13(3)
C(27)	49(4)	67(5)	73(5)	15(4)	18(4)	-18(4)
C(28)	131(9)	49(5)	120(8)	-15(5)	35(8)	-24(5)
C(26 [^])	39(4)	48(4)	37(4)	10(4)	-1(4)	5(3)
C(27 [^])	33(4)	55(5)	76(6)	8(4)	19(4)	-6(3)
C(28 [^])	48(5)	12(3)	80(6)	1(3)	-12(4)	-12(3)

Kristallographische Daten von
[(acac)Rh(μ -CPh₂)₂(μ -PMe₃)RhCl] (3)

Summenformel:	C ₃₄ H ₃₆ ClO ₂ PRh ₂
Molekulargewicht:	748.87
Kristallgröße:	0.3 x 0.2 x 0.2 mm
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, 2.28 < θ < 28.16° a = 33.925(7) Å b = 10.279(2) Å β = 98.15(3)° c = 18.109(4) Å V = 6251(2) Å ³
Raumgruppe:	monoklin, C2/c (No. 15), Z = 8
Dichte:	d _{ber.} = 1.591 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 1.222 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, ϕ -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 12940 Reflexe gemessen, 5450 unabhängig [R(int) = 0.0663], 3183 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	365 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.93
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	R ₁ = 0.0354 wR ₂ = 0.0575
R indices (all data):	R ₁ = 0.0814 wR ₂ = 0.0632

Restelektronendichte: +0.537/-1.091 eÅ⁻³

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter (x 10⁴) und isotrope Temperaturfaktoren (Å² x 10³) von **3**.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	1223(1)	6593(1)	2072(1)	18(1)
Rh(2)	1776(1)	7724(1)	1519(1)	19(1)
C(1)	1415(2)	6407(4)	1048(2)	21(1)
C(2)	1369(2)	8530(5)	2025(2)	23(1)
C(3)	600(2)	2826(6)	2105(3)	54(2)
C(4)	715(2)	4215(5)	2332(3)	28(1)
C(5)	539(2)	4811(5)	2878(3)	36(2)
C(6)	620(2)	6076(5)	3147(3)	34(1)
C(7)	404(2)	6564(6)	3753(4)	73(2)
C(10)	1075(2)	6776(4)	441(2)	20(1)
C(11)	680(2)	6589(5)	493(3)	27(1)
C(12)	387(2)	6968(5)	-85(3)	35(2)
C(13)	491(2)	7527(5)	-712(3)	38(2)
C(14)	888(2)	7696(5)	-777(3)	34(1)
C(15)	1180(2)	7346(5)	-207(2)	26(1)
C(20)	1621(2)	5207(4)	792(2)	19(1)
C(21)	1997(2)	5279(5)	607(3)	24(1)
C(22)	2190(2)	4210(6)	377(3)	32(1)
C(23)	2002(2)	3027(5)	329(3)	36(2)
C(24)	1620(2)	2935(5)	495(3)	31(1)
C(25)	1424(2)	4018(5)	719(3)	25(1)
C(30)	1014(2)	9190(5)	1572(3)	25(1)
C(31)	651(2)	9239(5)	1827(4)	40(2)
C(32)	327(2)	9829(5)	1407(5)	55(2)
C(33)	366(2)	10394(6)	733(4)	56(2)
C(34)	728(2)	10372(6)	482(4)	52(2)
C(35)	1047(2)	9768(5)	891(3)	32(2)
C(40)	1547(2)	9340(4)	2681(3)	21(1)
C(41)	1795(2)	10361(5)	2554(3)	26(1)
C(42)	1975(2)	11127(5)	3140(3)	31(1)
C(43)	1899(2)	10899(5)	3851(3)	32(1)
C(44)	1654(2)	9905(5)	3986(3)	34(2)
C(45)	1474(2)	9132(5)	3410(3)	27(1)
C(50)	2199(2)	6971(5)	3184(3)	30(1)
C(51)	2056(2)	4624(5)	2401(3)	33(1)
C(52)	1630(2)	5266(5)	3562(3)	40(2)
Cl(1)	2213(1)	8890(1)	908(1)	31(1)
O(1)	977(1)	4699(3)	1975(2)	27(1)
O(2)	863(1)	6865(3)	2922(2)	35(1)
P(1)	1800(1)	5976(1)	2740(1)	24(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **3**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	20(1)	14(1)	21(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
Rh(2)	18(1)	19(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	25(3)	16(3)	21(2)	3(2)	4(2)	5(2)
C(2)	26(3)	25(3)	16(2)	2(2)	-1(2)	-1(2)
C(3)	76(5)	37(3)	54(4)	-9(3)	25(3)	-32(4)
C(4)	35(4)	24(3)	26(3)	2(2)	5(3)	-14(3)
C(5)	43(4)	28(3)	40(3)	7(3)	18(3)	-14(3)
C(6)	37(4)	27(3)	41(3)	1(3)	18(3)	3(3)
C(7)	92(6)	42(4)	104(6)	-8(4)	81(5)	-11(4)
C(10)	22(3)	14(2)	24(3)	-6(2)	1(2)	0(2)
C(11)	27(4)	33(3)	21(3)	-3(2)	1(2)	1(3)
C(12)	24(4)	47(4)	32(3)	-7(3)	-4(3)	5(3)
C(13)	39(4)	40(4)	31(3)	-9(3)	-7(3)	18(3)
C(14)	38(4)	40(3)	21(3)	1(3)	-8(3)	11(3)
C(15)	25(3)	30(3)	23(3)	-3(2)	3(2)	-5(3)
C(20)	20(3)	21(3)	14(2)	1(2)	3(2)	7(2)
C(21)	25(3)	23(3)	23(3)	-7(2)	5(2)	5(2)
C(22)	19(3)	46(4)	30(3)	-5(3)	3(3)	11(3)
C(23)	45(4)	32(3)	30(3)	-7(2)	3(3)	12(3)
C(24)	35(4)	19(3)	41(3)	-6(2)	11(3)	2(2)
C(25)	26(3)	20(3)	32(3)	-6(2)	9(2)	0(2)
C(30)	23(4)	18(3)	31(3)	-11(2)	-7(3)	0(2)
C(31)	27(4)	19(3)	73(4)	-7(3)	8(3)	3(3)
C(32)	27(4)	28(3)	107(6)	-25(4)	-7(4)	4(3)
C(33)	46(5)	39(4)	70(5)	-26(4)	-33(4)	22(3)
C(34)	72(6)	32(4)	44(4)	-10(3)	-20(4)	23(4)
C(35)	43(4)	21(3)	31(3)	-5(2)	-2(3)	12(3)
C(40)	26(3)	13(2)	22(3)	-5(2)	2(2)	6(2)
C(41)	37(4)	22(3)	22(3)	2(2)	8(2)	-5(3)
C(42)	36(4)	25(3)	32(3)	-4(2)	4(3)	-8(3)
C(43)	36(4)	28(3)	30(3)	-11(2)	-1(3)	6(3)
C(44)	54(5)	29(3)	22(3)	-4(2)	14(3)	9(3)
C(45)	40(4)	18(3)	27(3)	1(2)	12(3)	-5(2)
C(50)	28(4)	31(3)	29(3)	-2(2)	-4(2)	5(2)
C(51)	38(4)	29(3)	29(3)	1(2)	-3(3)	14(3)
C(52)	42(4)	46(4)	30(3)	4(3)	-1(3)	-10(3)
Cl(1)	32(1)	38(1)	25(1)	-2(1)	8(1)	-13(1)
O(1)	30(2)	25(2)	27(2)	-7(2)	9(2)	-6(2)
O(2)	44(3)	15(2)	50(2)	-2(2)	27(2)	-6(2)
P(1)	27(1)	23(1)	21(1)	-3(1)	-2(1)	2(1)

Kristallographische Daten von
[(acac)Rh(μ -CPh₂)₂(μ -PMe₃)Rh(acac)] (4)

Summenformel: C₃₉H₄₃O₄PRh₂
Molekulargewicht: 812.52
Kristallgröße: 0.4 x 0.4 x 0.4 mm

Zellkonstanten:	mit 25 Reflexen, $10 < \theta < 15^\circ$	
	$a = 10.436(2) \text{ \AA}$	
	$b = 21.5125(10) \text{ \AA}$	$\beta = 107.843(10)^\circ$
	$c = 16.678(4) \text{ \AA}$	
	$V = 3564.2(11) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$ (No. 14), $Z = 4$	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.514 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 1.010 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	$T = 193(2) \text{ K}$, ω/θ -scan, $2\theta(\text{max}) = 53.92^\circ$, 9426 Reflexe gemessen, 7753 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0216$], 6642 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	422 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	18.37	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0292$	$wR_2 = 0.0662$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0375$	$wR_2 = 0.0713$
Restelektronendichte:	$+0.355/-0.856 \text{ e\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **4**.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	902(1)	3590(1)	1964(1)	18(1)
Rh(2)	2598(1)	4006(1)	3284(1)	19(1)
O(1)	523(2)	3452(1)	657(1)	26(1)
O(2)	-1236(2)	3439(1)	1679(1)	29(1)
O(3)	4466(2)	3946(1)	4195(1)	28(1)
O(4)	2058(2)	4552(1)	4256(1)	29(1)
P(1)	698(1)	4615(1)	2229(1)	25(1)
C(1)	-480(3)	3303(2)	-791(2)	32(1)
C(2)	-596(3)	3381(1)	81(2)	26(1)
C(3)	-1861(3)	3367(2)	194(2)	32(1)
C(4)	-2117(3)	3388(2)	967(2)	30(1)
C(5)	-3562(3)	3354(2)	977(2)	55(1)
C(6)	6182(3)	3848(2)	5472(2)	37(1)
C(7)	4796(3)	4067(1)	4984(2)	25(1)
C(8)	4013(3)	4363(1)	5404(2)	27(1)

C(9)	2714(3)	4598(1)	5029(2)	28(1)
C(10)	2004(4)	4920(2)	5575(2)	43(1)
C(11)	-543(3)	4769(1)	2759(2)	34(1)
C(12)	1827(3)	5287(1)	2503(2)	38(1)
C(13)	-205(4)	4847(2)	1141(2)	40(1)
C(20)	2970(3)	3678(1)	2259(2)	21(1)
C(21)	3747(3)	3088(1)	2247(2)	22(1)
C(22)	4985(3)	2993(2)	2861(2)	32(1)
C(23)	5738(3)	2463(2)	2859(2)	36(1)
C(24)	5278(3)	2019(2)	2245(2)	39(1)
C(25)	4077(3)	2116(2)	1622(2)	41(1)
C(26)	3318(3)	2646(1)	1613(2)	31(1)
C(31)	3555(3)	4192(1)	1855(2)	24(1)
C(32)	4630(3)	4545(2)	2354(2)	37(1)
C(33)	5165(4)	5028(2)	2006(2)	51(1)
C(34)	4668(4)	5158(2)	1162(3)	57(1)
C(35)	3631(4)	4804(2)	657(2)	53(1)
C(36)	3079(3)	4324(2)	999(2)	37(1)
C(40)	1312(2)	3316(1)	3186(2)	19(1)
C(41)	504(3)	3360(1)	3796(2)	21(1)
C(42)	-885(3)	3415(1)	3583(2)	26(1)
C(43)	-1522(3)	3410(2)	4200(2)	31(1)
C(44)	-791(3)	3338(2)	5043(2)	32(1)
C(45)	593(3)	3273(1)	5264(2)	31(1)
C(46)	1228(3)	3281(1)	4644(2)	27(1)
C(50)	1698(3)	2645(1)	3137(2)	21(1)
C(51)	781(3)	2246(1)	2591(2)	26(1)
C(52)	1080(3)	1621(1)	2552(2)	33(1)
C(53)	2265(3)	1383(1)	3064(2)	40(1)
C(54)	3184(3)	1773(2)	3619(2)	42(1)
C(55)	2900(3)	2396(1)	3650(2)	31(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 4.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	17(1)	21(1)	15(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
Rh(2)	20(1)	20(1)	16(1)	-3(1)	5(1)	-1(1)
O(1)	24(1)	37(1)	17(1)	-4(1)	3(1)	0(1)
O(2)	19(1)	47(1)	19(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
O(3)	24(1)	40(1)	19(1)	-6(1)	4(1)	0(1)
O(4)	34(1)	30(1)	21(1)	-4(1)	6(1)	7(1)
P(1)	29(1)	22(1)	24(1)	2(1)	7(1)	4(1)
C(1)	37(2)	39(2)	19(1)	-3(1)	6(1)	-1(1)
C(2)	32(2)	26(1)	17(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(3)	24(1)	49(2)	19(1)	-3(1)	0(1)	-2(1)
C(4)	21(1)	40(2)	25(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(5)	25(2)	102(3)	34(2)	-1(2)	5(1)	-7(2)
C(6)	27(2)	54(2)	26(2)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(7)	24(1)	28(1)	21(1)	-3(1)	5(1)	-7(1)
C(8)	33(2)	29(1)	19(1)	-3(1)	8(1)	-5(1)
C(9)	39(2)	24(1)	24(1)	-6(1)	13(1)	-2(1)
C(10)	49(2)	50(2)	32(2)	-12(2)	16(2)	11(2)
C(11)	36(2)	29(2)	40(2)	4(1)	17(1)	14(1)
C(12)	47(2)	24(2)	42(2)	5(1)	11(2)	-2(1)
C(13)	51(2)	31(2)	31(2)	8(1)	3(2)	8(2)
C(20)	21(1)	26(1)	14(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(21)	19(1)	29(1)	22(1)	-1(1)	10(1)	-2(1)

C(22)	23(1)	38(2)	31(2)	-11(1)	2(1)	4(1)
C(23)	26(1)	47(2)	32(2)	-3(1)	2(1)	10(1)
C(24)	34(2)	37(2)	45(2)	-10(2)	10(1)	11(1)
C(25)	37(2)	39(2)	42(2)	-20(2)	5(1)	5(1)
C(26)	26(1)	35(2)	28(1)	-10(1)	2(1)	2(1)
C(31)	22(1)	28(1)	25(1)	-1(1)	9(1)	-3(1)
C(32)	37(2)	46(2)	29(2)	-2(1)	9(1)	-13(1)
C(33)	46(2)	58(2)	49(2)	-2(2)	14(2)	-30(2)
C(34)	50(2)	63(3)	58(2)	18(2)	18(2)	-21(2)
C(35)	47(2)	72(3)	36(2)	21(2)	8(2)	-13(2)
C(36)	30(2)	49(2)	29(2)	6(1)	5(1)	-8(1)
C(40)	19(1)	20(1)	17(1)	2(1)	3(1)	2(1)
C(41)	22(1)	20(1)	21(1)	0(1)	7(1)	-1(1)
C(42)	24(1)	30(1)	22(1)	-1(1)	5(1)	4(1)
C(43)	22(1)	41(2)	30(2)	-3(1)	9(1)	2(1)
C(44)	30(2)	42(2)	26(1)	0(1)	14(1)	4(1)
C(45)	32(2)	39(2)	21(1)	4(1)	7(1)	8(1)
C(46)	21(1)	35(2)	24(1)	0(1)	5(1)	4(1)
C(50)	22(1)	24(1)	18(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
C(51)	28(1)	27(1)	23(1)	0(1)	7(1)	-4(1)
C(52)	43(2)	27(1)	32(2)	-7(1)	17(1)	-11(1)
C(53)	46(2)	21(1)	56(2)	-2(1)	20(2)	5(1)
C(54)	33(2)	30(2)	56(2)	1(2)	7(2)	7(1)
C(55)	28(1)	27(1)	34(2)	-1(1)	5(1)	2(1)

**Kristallographische Daten von
[ClRh(μ -CPh₂)₂(μ -PMe₃)Rh(μ -Cl)]₂ (5a)**

Summenformel:	C ₅₈ H ₅₈ Cl ₄ P ₂ Rh ₄ · 2C ₆ H ₆
Molekulargewicht:	1526.64
Kristallgröße:	0.4 x 0.4 x 0.2 mm
Zellkonstanten:	mit 8804 Reflexen, 2.303 < θ < 28.246° a = 22.2854(11) Å b = 15.1150(7) Å β = 101.8780(10)° c = 19.2895(9) Å V = 6358.4(5) Å ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4
Dichte:	d _{ber.} = 1.595 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 1.280 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 60158 Reflexe gemessen, 11183 unabhängig [R(int) = 0.0228], 10525 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]

Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	727 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.38	
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.0228$	$wR_2 = 0.0541$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0249$	$wR_2 = 0.0551$
Restelektronendichte:	$+0.472/-0.351 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei halbe Einheiten des Komplexes und zwei Moleküle Benzol. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **5a**.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	832(1)	9175(1)	2185(1)	23(1)
Rh(2)	396(1)	9547(1)	916(1)	20(1)
Rh(3)	3867(1)	14182(1)	2945(1)	25(1)
Rh(4)	4526(1)	14538(1)	4125(1)	21(1)
P(1)	350(1)	10620(1)	1794(1)	29(1)
P(2)	4418(1)	15566(1)	3166(1)	28(1)
Cl(1)	1265(1)	8540(1)	3261(1)	41(1)
Cl(2)	-641(1)	9762(1)	149(1)	29(1)
Cl(3)	3264(1)	13662(1)	1914(1)	46(1)
Cl(4)	4462(1)	15627(1)	5077(1)	32(1)
C(1)	1283(1)	9287(1)	1401(1)	23(1)
C(2)	142(1)	8589(1)	1552(1)	23(1)
C(3)	-461(1)	10812(2)	1754(1)	43(1)
C(4)	652(1)	11000(2)	2704(1)	49(1)
C(5)	586(2)	11555(2)	1323(2)	60(1)
C(10)	1563(1)	8459(1)	1169(1)	26(1)
C(11)	1398(1)	8120(2)	487(1)	32(1)
C(12)	1708(1)	7395(2)	284(2)	44(1)
C(13)	2181(1)	7008(2)	757(2)	50(1)
C(14)	2342(1)	7327(2)	1437(2)	50(1)
C(15)	2041(1)	8048(2)	1645(1)	39(1)
C(20)	1761(1)	10007(1)	1544(1)	28(1)
C(21)	2016(1)	10279(2)	2224(1)	45(1)
C(22)	2471(2)	10925(2)	2346(2)	66(1)
C(23)	2673(1)	11301(2)	1787(2)	64(1)
C(24)	2436(1)	11020(2)	1110(2)	54(1)
C(25)	1989(1)	10372(2)	986(1)	40(1)
C(30)	243(1)	7701(1)	1249(1)	25(1)
C(31)	636(1)	7078(2)	1636(1)	31(1)
C(32)	712(1)	6256(2)	1351(2)	42(1)
C(33)	398(1)	6036(2)	680(2)	50(1)
C(34)	10(1)	6643(2)	293(2)	48(1)

C(35)	-68(1)	7472(2)	568(1)	35(1)
C(40)	-435(1)	8638(1)	1844(1)	25(1)
C(41)	-402(1)	8728(2)	2570(1)	33(1)
C(42)	-928(1)	8776(2)	2846(1)	40(1)
C(43)	-1498(1)	8726(2)	2405(1)	41(1)
C(44)	-1539(1)	8626(2)	1684(1)	39(1)
C(45)	-1015(1)	8576(2)	1408(1)	31(1)
C(50)	4525(1)	12627(1)	3639(1)	28(1)
C(51)	4695(1)	12329(2)	4334(1)	37(1)
C(52)	4589(1)	11459(2)	4504(2)	47(1)
C(53)	4315(1)	10872(2)	3988(2)	46(1)
C(54)	4150(1)	11156(2)	3298(2)	42(1)
C(55)	4253(1)	12020(2)	3122(1)	35(1)
C(60)	5136(1)	13624(2)	3015(1)	32(1)
C(61)	5008(1)	13683(2)	2284(1)	42(1)
C(62)	5483(2)	13761(2)	1912(2)	55(1)
C(63)	6078(2)	13786(2)	2270(2)	65(1)
C(64)	6212(1)	13692(2)	2991(2)	66(1)
C(65)	5747(1)	13598(2)	3365(2)	53(1)
C(70)	3479(1)	13513(1)	4260(1)	24(1)
C(71)	3678(1)	13478(2)	4993(1)	32(1)
C(72)	3551(1)	12754(2)	5377(1)	38(1)
C(73)	3212(1)	12059(2)	5036(1)	40(1)
C(74)	3010(1)	12092(2)	4311(1)	37(1)
C(75)	3137(1)	12805(2)	3921(1)	29(1)
C(80)	3107(1)	15005(1)	3823(1)	28(1)
C(81)	2953(1)	15342(2)	4437(1)	39(1)
C(82)	2486(1)	15952(2)	4401(2)	52(1)
C(83)	2156(1)	16231(2)	3758(2)	55(1)
C(84)	2287(1)	15894(2)	3145(2)	52(1)
C(85)	2761(1)	15282(2)	3173(1)	40(1)
C(90)	4627(1)	13563(1)	3429(1)	26(1)
C(91)	3601(1)	14318(1)	3857(1)	23(1)
C(92)	5215(1)	15898(2)	3374(2)	59(1)
C(93)	4277(2)	15742(2)	2201(1)	48(1)
C(94)	4016(2)	16519(2)	3416(2)	54(1)
C(100)	-1662(1)	6994(2)	-88(1)	45(1)
C(101)	-1483(1)	6500(2)	519(2)	50(1)
C(102)	-1454(1)	5596(2)	480(2)	53(1)
C(103)	-1602(1)	5190(2)	-172(2)	56(1)
C(104)	-1787(1)	5682(2)	-775(2)	55(1)
C(105)	-1817(1)	6584(2)	-736(1)	46(1)
C(106)	2851(1)	9015(2)	4225(2)	58(1)
C(107)	3034(2)	9644(2)	4723(2)	62(1)
C(108)	3507(2)	9487(2)	5275(2)	62(1)
C(109)	3796(2)	8700(3)	5329(2)	78(1)
C(110)	3611(2)	8053(3)	4844(2)	83(1)
C(111)	3133(2)	8203(2)	4280(2)	67(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **5a**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	26(1)	25(1)	18(1)	0(1)	2(1)	0(1)
Rh(2)	22(1)	18(1)	18(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
Rh(3)	28(1)	24(1)	21(1)	-3(1)	2(1)	-4(1)
Rh(4)	22(1)	19(1)	22(1)	-4(1)	2(1)	0(1)
P(1)	37(1)	23(1)	26(1)	-5(1)	8(1)	1(1)

P(2)	33(1)	24(1)	27(1)	2(1)	5(1)	-4(1)
C1(1)	44(1)	49(1)	25(1)	8(1)	-2(1)	6(1)
C1(2)	24(1)	39(1)	23(1)	8(1)	3(1)	-3(1)
C1(3)	53(1)	49(1)	30(1)	-10(1)	-6(1)	-12(1)
C1(4)	27(1)	33(1)	33(1)	-14(1)	-2(1)	7(1)
C(1)	22(1)	24(1)	23(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(2)	24(1)	23(1)	21(1)	4(1)	3(1)	-1(1)
C(3)	41(2)	38(2)	47(2)	-13(1)	5(1)	13(1)
C(4)	55(2)	45(2)	41(2)	-20(1)	-2(1)	12(1)
C(5)	110(3)	22(1)	59(2)	-5(1)	45(2)	-3(2)
C(10)	24(1)	22(1)	35(1)	-1(1)	12(1)	-4(1)
C(11)	39(1)	27(1)	33(1)	0(1)	15(1)	-5(1)
C(12)	62(2)	30(1)	48(2)	-11(1)	31(1)	-10(1)
C(13)	42(2)	29(1)	86(2)	-8(1)	32(2)	1(1)
C(14)	34(1)	33(2)	82(2)	-2(1)	8(1)	7(1)
C(15)	29(1)	35(1)	51(2)	-4(1)	3(1)	2(1)
C(20)	24(1)	23(1)	37(1)	-3(1)	3(1)	-2(1)
C(21)	39(2)	54(2)	43(2)	-15(1)	9(1)	-14(1)
C(22)	54(2)	73(2)	70(2)	-38(2)	9(2)	-26(2)
C(23)	47(2)	43(2)	100(3)	-10(2)	11(2)	-24(1)
C(24)	37(2)	46(2)	75(2)	19(2)	2(1)	-12(1)
C(25)	29(1)	40(2)	47(2)	12(1)	1(1)	-6(1)
C(30)	24(1)	21(1)	31(1)	0(1)	11(1)	-6(1)
C(31)	32(1)	27(1)	37(1)	5(1)	12(1)	-2(1)
C(32)	38(1)	25(1)	66(2)	3(1)	17(1)	3(1)
C(33)	46(2)	29(1)	77(2)	-19(1)	16(2)	-1(1)
C(34)	46(2)	43(2)	54(2)	-22(1)	3(1)	-4(1)
C(35)	35(1)	32(1)	38(1)	-6(1)	5(1)	0(1)
C(40)	26(1)	20(1)	29(1)	4(1)	9(1)	1(1)
C(41)	33(1)	36(1)	30(1)	5(1)	10(1)	5(1)
C(42)	45(2)	46(2)	33(1)	7(1)	18(1)	8(1)
C(43)	34(1)	45(2)	49(2)	9(1)	21(1)	8(1)
C(44)	28(1)	43(2)	47(2)	6(1)	8(1)	-2(1)
C(45)	31(1)	32(1)	30(1)	2(1)	8(1)	-3(1)
C(50)	25(1)	22(1)	40(1)	-6(1)	12(1)	4(1)
C(51)	39(1)	28(1)	41(1)	-3(1)	4(1)	4(1)
C(52)	58(2)	34(2)	49(2)	8(1)	10(1)	9(1)
C(53)	54(2)	22(1)	67(2)	0(1)	27(1)	2(1)
C(54)	45(2)	27(1)	58(2)	-16(1)	22(1)	-6(1)
C(55)	39(1)	31(1)	38(1)	-11(1)	15(1)	-2(1)
C(60)	36(1)	22(1)	44(1)	-10(1)	19(1)	-2(1)
C(61)	54(2)	31(1)	48(2)	1(1)	24(1)	4(1)
C(62)	84(2)	33(2)	61(2)	7(1)	48(2)	7(2)
C(63)	72(2)	35(2)	107(3)	-14(2)	67(2)	-6(2)
C(64)	45(2)	63(2)	98(3)	-38(2)	37(2)	-8(2)
C(65)	36(2)	69(2)	58(2)	-32(2)	19(1)	-3(1)
C(70)	22(1)	23(1)	30(1)	-1(1)	10(1)	3(1)
C(71)	35(1)	28(1)	33(1)	-2(1)	7(1)	0(1)
C(72)	51(2)	35(1)	30(1)	6(1)	15(1)	7(1)
C(73)	56(2)	27(1)	45(2)	8(1)	27(1)	3(1)
C(74)	43(1)	26(1)	45(2)	-5(1)	16(1)	-7(1)
C(75)	27(1)	28(1)	32(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(80)	22(1)	22(1)	41(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
C(81)	36(1)	36(1)	45(2)	-2(1)	12(1)	6(1)
C(82)	45(2)	43(2)	73(2)	-7(1)	23(2)	11(1)
C(83)	34(2)	37(2)	93(2)	-2(2)	10(2)	13(1)
C(84)	35(2)	43(2)	70(2)	8(2)	-8(1)	7(1)
C(85)	35(1)	37(1)	44(2)	1(1)	-1(1)	4(1)
C(90)	26(1)	24(1)	27(1)	-7(1)	4(1)	0(1)
C(91)	21(1)	24(1)	24(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)
C(92)	42(2)	74(2)	55(2)	31(2)	-3(1)	-25(2)
C(93)	75(2)	35(2)	31(1)	7(1)	5(1)	-13(1)
C(94)	76(2)	22(1)	69(2)	1(1)	30(2)	3(1)

C(100)	43(2)	38(2)	50(2)	-2(1)	-1(1)	4(1)
C(101)	54(2)	47(2)	44(2)	-5(1)	-5(1)	-8(1)
C(102)	53(2)	45(2)	56(2)	6(1)	-1(1)	-12(1)
C(103)	63(2)	37(2)	73(2)	-8(2)	22(2)	-12(1)
C(104)	61(2)	60(2)	48(2)	-19(2)	21(2)	-13(2)
C(105)	40(2)	58(2)	41(2)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(106)	43(2)	71(2)	53(2)	17(2)	-6(1)	-8(2)
C(107)	71(2)	37(2)	72(2)	15(2)	3(2)	-3(2)
C(108)	58(2)	65(2)	60(2)	-6(2)	4(2)	-7(2)
C(109)	60(2)	124(3)	45(2)	-9(2)	2(2)	41(2)
C(110)	114(3)	84(3)	56(2)	3(2)	26(2)	59(2)
C(111)	93(3)	62(2)	50(2)	-15(2)	23(2)	-11(2)

**Kristallographische Daten von
[ClRh(μ -CPh₂)₂(μ -PMe₃)Rh(μ -Cl)]₂ (5b)**

Summenformel:	C ₅₈ H ₅₈ Cl ₄ P ₂ Rh ₄ · 2CH ₂ Cl ₂
Molekulargewicht:	770.14
Kristallgröße:	0.2 x 0.16 x 0.12 mm
Zellkonstanten:	mit 8162 Reflexen, 2.214 < θ < 28.084° a = 10.7508(6) Å b = 20.2734(10) Å β = 106.1750(10)° c = 14.4404(8) Å V = 3022.8(3) Å ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /n (No. 14), Z = 2
Dichte:	d _{ber.} = 1.692 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 1.517 mm ⁻¹
Messung:	T = 193(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 29015 Reflexe gemessen, 5319 unabhängig [R(int) = 0.0772], 4609 beobachtet [I > 2 σ (I)]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	427 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	12.57
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	R ₁ = 0.0343 wR ₂ = 0.0688
R indices (all data):	R ₁ = 0.0449 wR ₂ = 0.0723
Restelektronendichte:	+0.674/-0.473 eÅ ⁻³

In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine halbe Einheit des Komplexes. Weiterhin befindet sich in der asymmetrischen Einheit ein Molekül CH_2Cl_2 . Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **5b**.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	9207(1)	528(1)	8901(1)	19(1)
Rh(2)	8294(1)	1359(1)	7617(1)	24(1)
Cl(1)	8842(1)	145(1)	10425(1)	31(1)
Cl(2)	7237(1)	2050(1)	6376(1)	52(1)
Cl(3)	8094(1)	1588(1)	4311(1)	51(1)
Cl(4)	7818(2)	1439(1)	2266(1)	88(1)
P	9781(1)	1659(1)	9179(1)	28(1)
C(1)	9491(3)	613(2)	7569(2)	23(1)
C(2)	7318(3)	813(2)	8307(2)	21(1)
C(3)	9335(5)	1812(3)	10284(3)	45(1)
C(4)	11535(4)	1579(3)	9573(4)	45(1)
C(5)	9677(6)	2511(2)	8726(4)	51(1)
C(10)	10731(3)	882(2)	7409(2)	25(1)
C(11)	10750(4)	1480(2)	6946(3)	37(1)
C(12)	11890(5)	1720(2)	6799(3)	46(1)
C(13)	13012(5)	1364(3)	7110(3)	49(1)
C(14)	13005(4)	764(3)	7550(3)	42(1)
C(15)	11876(4)	520(2)	7694(3)	32(1)
C(20)	8993(3)	41(2)	6917(2)	24(1)
C(21)	8813(4)	-582(2)	7267(3)	31(1)
C(22)	8368(4)	-1106(2)	6644(3)	40(1)
C(23)	8097(4)	-1023(2)	5667(3)	44(1)
C(24)	8289(4)	-412(2)	5310(3)	47(1)
C(25)	8737(4)	111(2)	5921(3)	39(1)
C(30)	6560(3)	1191(2)	8860(2)	25(1)
C(31)	6259(4)	1853(2)	8660(3)	37(1)
C(32)	5528(4)	2198(2)	9145(4)	46(1)
C(33)	5076(4)	1895(2)	9841(3)	45(1)
C(34)	5341(4)	1234(2)	10037(3)	38(1)
C(35)	6070(4)	886(2)	9543(3)	32(1)
C(40)	6537(3)	251(2)	7746(3)	26(1)
C(41)	5809(4)	348(2)	6789(3)	37(1)
C(42)	5052(4)	-166(3)	6296(3)	51(1)
C(43)	5024(5)	-765(3)	6721(4)	56(1)
C(44)	5715(5)	-861(2)	7654(4)	49(1)
C(45)	6471(4)	-354(2)	8169(3)	36(1)
C(100)	8262(5)	1059(2)	3387(3)	50(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **5b**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	19(1)	20(1)	18(1)	2(1)	3(1)	2(1)
Rh(2)	25(1)	23(1)	23(1)	6(1)	5(1)	4(1)
Cl(1)	27(1)	41(1)	25(1)	11(1)	9(1)	12(1)
Cl(2)	58(1)	56(1)	41(1)	26(1)	14(1)	26(1)
Cl(3)	50(1)	54(1)	51(1)	-12(1)	15(1)	-10(1)
Cl(4)	121(1)	97(1)	49(1)	16(1)	26(1)	26(1)
P	28(1)	24(1)	30(1)	-4(1)	6(1)	-3(1)
C(1)	22(2)	27(2)	17(2)	5(2)	5(1)	8(2)
C(2)	15(2)	25(2)	21(2)	7(2)	3(1)	5(2)
C(3)	54(3)	45(3)	39(3)	-19(2)	18(2)	-18(3)
C(4)	32(2)	45(3)	54(3)	-20(2)	3(2)	-3(2)
C(5)	69(4)	25(2)	50(3)	-1(2)	2(3)	-5(2)
C(10)	25(2)	33(2)	20(2)	-5(2)	9(2)	-3(2)
C(11)	39(3)	36(3)	39(2)	-2(2)	15(2)	3(2)
C(12)	53(3)	38(3)	53(3)	1(2)	26(2)	-14(2)
C(13)	33(3)	70(4)	46(3)	-14(2)	17(2)	-21(3)
C(14)	25(2)	69(4)	32(2)	-6(2)	8(2)	-1(2)
C(15)	30(2)	42(3)	23(2)	0(2)	9(2)	0(2)
C(20)	17(2)	33(2)	24(2)	-3(2)	7(2)	2(2)
C(21)	28(2)	32(2)	31(2)	-3(2)	9(2)	-2(2)
C(22)	40(3)	32(3)	51(3)	-11(2)	16(2)	-6(2)
C(23)	40(3)	44(3)	46(3)	-22(2)	8(2)	-9(2)
C(24)	51(3)	60(3)	24(2)	-15(2)	1(2)	2(2)
C(25)	48(3)	37(3)	29(2)	0(2)	8(2)	0(2)
C(30)	16(2)	31(2)	25(2)	-3(2)	3(2)	1(2)
C(31)	31(2)	34(3)	48(3)	1(2)	15(2)	3(2)
C(32)	43(3)	33(3)	65(3)	-4(2)	23(2)	6(2)
C(33)	33(2)	53(3)	51(3)	-16(2)	16(2)	10(2)
C(34)	31(2)	55(3)	31(2)	0(2)	13(2)	4(2)
C(35)	28(2)	37(2)	30(2)	1(2)	6(2)	5(2)
C(40)	19(2)	33(2)	29(2)	-6(2)	11(2)	1(2)
C(41)	23(2)	55(3)	32(2)	-6(2)	4(2)	5(2)
C(42)	27(2)	82(4)	37(3)	-22(3)	1(2)	-4(3)
C(43)	40(3)	63(4)	71(4)	-37(3)	27(3)	-22(3)
C(44)	50(3)	36(3)	68(3)	-18(2)	29(3)	-15(2)
C(45)	37(2)	34(3)	41(2)	-6(2)	16(2)	-3(2)
C(100)	46(3)	49(3)	55(3)	-2(2)	17(2)	9(2)

Kristallographische Daten von
[Rh₂I₂(μ -CPh₂)₂(μ -PMe₃)] (6)

Summenformel:	C ₂₉ H ₂₉ I ₄ PRh ₂ · $\frac{2}{3}$ C ₃ H ₆ O
Molekulargewicht:	906.83
Kristallgröße:	0.30 x 0.17 x 0.16 mm
Zellkonstanten:	mit 9283 Reflexen, $2.431 < \theta < 24.492^\circ$ a = 24.575(3) Å

	$b = 23.021(2) \text{ \AA}$	$\beta = 95.919(2)^\circ$
	$c = 16.9021(17) \text{ \AA}$	
	$V = 9511.1(17) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe:	monoklin, C2/c (No. 15), Z = 12	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.900 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 3.059 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.12^\circ$, 55031 Reflexe gemessen, 8333 unabhängig [R(int) = 0.0398], 7887 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	579 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.39	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0598$	$wR_2 = 0.1329$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0626$	$wR_2 = 0.1341$
Restelektronendichte:	$+2.191/-1.653 \text{ e\AA}^{-3}$	

Die *iso*-Propylgruppe (C27, C28, C29) ist lagefehlgeordnet. Es konnten zwei unabhängige Positionen mit einer Besetzung von 62.822 : 37.178 frei verfeinert werden. Die asymmetrische Einheit enthält neben einem stark fehlgeordneten Acetonmolekül, welches nur mit Hilfe mehrerer Restriktionen (FLAT, DFIX, SIMU, DELU; Besetzungsfaktoren C61, C62, O1 : C61', C62', O1' = 48.906 : 51.094) verfeinert werden konnte, ein Molekül **6A** und ein halbes Molekül **6B**. Die zweite Hälfte des Moleküls **6B** wird mit Hilfe einer Symmetrieoperation erzeugt. Ursache für die hohen Standardabweichungen in den Bindungsparametern ist die schlechte Kristallqualität. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **6**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1892(3)	5576(3)	194(5)	29(2)
C(2)	1377(3)	6162(3)	1322(5)	32(2)
C(3)	2333(4)	5155(4)	-1(5)	33(2)
C(4)	2854(4)	5349(4)	-122(5)	40(2)

C(5)	3271(4)	4975(5)	-270(6)	48(2)
C(6)	3170(4)	4386(5)	-300(6)	49(3)
C(7)	2654(4)	4185(5)	-214(6)	49(2)
C(8)	2237(4)	4558(4)	-65(6)	45(2)
C(9)	1574(4)	5827(4)	-526(5)	31(2)
C(10)	1715(4)	6349(4)	-844(6)	45(2)
C(11)	1404(5)	6565(4)	-1525(6)	51(3)
C(12)	975(4)	6253(4)	-1903(5)	48(3)
C(13)	835(4)	5725(4)	-1593(5)	43(2)
C(14)	1137(4)	5514(4)	-914(6)	43(2)
C(15)	1269(4)	6253(3)	2175(5)	32(2)
C(16)	844(4)	5965(4)	2474(6)	41(2)
C(17)	752(4)	6021(5)	3279(6)	47(2)
C(18)	1089(4)	6364(4)	3769(6)	47(2)
C(19)	1511(4)	6671(4)	3473(6)	49(2)
C(20)	1599(4)	6618(4)	2683(6)	41(2)
C(21)	1036(4)	6561(3)	755(5)	31(2)
C(22)	545(4)	6385(4)	341(6)	42(2)
C(23)	248(5)	6771(4)	-158(7)	56(3)
C(24)	421(4)	7330(4)	-271(6)	48(3)
C(25)	912(4)	7508(4)	126(6)	42(2)
C(26)	1216(4)	7130(4)	645(6)	40(2)
C(27)	2847(7)	5748(8)	2614(10)	55(5)
C(28)	1922(7)	5060(8)	2813(10)	44(4)
C(29)	2672(9)	4709(9)	1760(10)	57(6)
C(27')	2006(14)	4399(13)	2086(19)	62(10)
C(28')	2204(12)	5411(15)	2952(14)	48(8)
C(29')	2901(12)	5072(14)	1868(17)	49(8)
C(31)	5565(3)	4219(4)	2544(5)	29(2)
C(32)	5643(3)	4868(4)	2602(5)	31(2)
C(33)	5582(4)	5235(4)	1938(6)	38(2)
C(34)	5665(5)	5821(4)	2039(7)	55(3)
C(35)	5804(4)	6069(4)	2786(6)	47(2)
C(36)	5869(4)	5712(4)	3435(6)	42(2)
C(37)	5791(4)	5125(4)	3342(5)	40(2)
C(38)	6089(4)	3898(3)	2524(5)	33(2)
C(39)	6368(4)	3663(4)	3212(6)	44(2)
C(40)	6839(4)	3336(5)	3181(7)	51(3)
C(41)	7046(4)	3243(4)	2471(7)	51(3)
C(42)	6790(4)	3482(4)	1781(7)	48(2)
C(43)	6318(4)	3810(4)	1795(6)	43(2)
C(44)	4516(10)	2661(9)	3009(13)	50(5)
C(45)	5597(9)	2621(10)	2590(20)	65(7)
C(46)	4727(10)	2642(9)	1411(13)	55(5)
I(1)	657(1)	4567(1)	892(1)	57(1)
I(2)	2852(1)	6948(1)	1039(1)	55(1)
I(3)	4918(1)	4014(1)	217(1)	56(1)
P(1)	2266(1)	5278(1)	1990(2)	52(1)
P(2)	5000	3000(2)	2500	57(1)
Rh(1)	1447(1)	5319(1)	1056(1)	31(1)
Rh(2)	2162(1)	6096(1)	1109(1)	31(1)
Rh(3)	4971(1)	3898(1)	1755(1)	31(1)
C(60)	8307(9)	2455(11)	4037(14)	158(7)
O(1)	8279(13)	3002(16)	4280(20)	162(8)
C(61)	7864(17)	2326(19)	4540(30)	164(10)
C(62)	8705(17)	2230(20)	3490(30)	166(9)
O(1')	7870(13)	2189(13)	3759(17)	149(13)
C(61')	8554(18)	2306(15)	4835(18)	149(9)
C(62')	8674(19)	2907(18)	3760(30)	169(8)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **6**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	36(5)	28(4)	23(4)	-2(3)	5(3)	-9(3)
C(2)	33(4)	24(4)	38(5)	-6(3)	2(4)	-2(3)
C(3)	42(5)	32(4)	23(4)	-2(3)	-2(4)	-2(4)
C(4)	50(6)	39(5)	32(5)	1(4)	7(4)	-5(4)
C(5)	43(6)	67(7)	36(5)	0(5)	5(4)	12(5)
C(6)	46(6)	59(7)	39(5)	-6(5)	-2(4)	21(5)
C(7)	57(7)	41(5)	51(6)	-7(5)	7(5)	7(5)
C(8)	46(6)	36(5)	52(6)	-8(4)	-1(5)	-3(4)
C(9)	38(5)	29(4)	26(4)	-2(3)	6(4)	0(4)
C(10)	60(6)	30(5)	42(5)	-1(4)	-3(5)	-5(4)
C(11)	79(8)	34(5)	39(5)	12(4)	0(5)	-7(5)
C(12)	66(7)	46(6)	28(5)	-4(4)	-5(5)	17(5)
C(13)	37(5)	56(6)	36(5)	-15(4)	-1(4)	1(4)
C(14)	44(5)	41(5)	42(5)	1(4)	0(4)	-11(4)
C(15)	39(5)	22(4)	34(4)	2(3)	-2(4)	7(4)
C(16)	37(5)	42(5)	43(5)	-2(4)	1(4)	3(4)
C(17)	42(5)	53(6)	48(6)	13(5)	14(5)	6(5)
C(18)	62(7)	48(6)	31(5)	8(4)	11(5)	16(5)
C(19)	59(7)	45(6)	40(5)	-4(4)	-2(5)	1(5)
C(20)	44(5)	33(5)	45(5)	0(4)	4(4)	-1(4)
C(21)	38(5)	22(4)	32(4)	-4(3)	5(4)	5(3)
C(22)	48(6)	27(4)	50(6)	-6(4)	-3(5)	-2(4)
C(23)	57(7)	41(6)	62(7)	-4(5)	-26(6)	1(5)
C(24)	65(7)	36(5)	42(5)	2(4)	-8(5)	16(5)
C(25)	48(6)	27(4)	54(6)	4(4)	13(5)	2(4)
C(26)	35(5)	31(5)	54(6)	5(4)	1(4)	-7(4)
C(27)	40(9)	77(13)	46(10)	25(9)	-2(7)	-7(8)
C(28)	37(9)	53(10)	44(9)	20(8)	13(7)	-2(8)
C(29)	65(13)	62(13)	44(10)	8(9)	-1(9)	29(11)
C(27')	70(20)	51(18)	59(19)	24(15)	-20(16)	5(15)
C(28')	47(17)	70(20)	24(13)	10(13)	1(11)	18(16)
C(29')	56(18)	48(17)	41(15)	8(13)	-6(13)	-9(15)
C(31)	32(4)	31(4)	22(4)	1(3)	2(3)	-7(3)
C(32)	25(4)	27(4)	39(5)	3(4)	0(4)	-4(3)
C(33)	37(5)	38(5)	39(5)	-4(4)	-3(4)	0(4)
C(34)	76(8)	34(5)	50(6)	7(5)	-17(5)	-3(5)
C(35)	44(5)	33(5)	60(6)	-11(5)	-6(5)	-2(4)
C(36)	39(5)	46(5)	41(5)	-15(4)	0(4)	-8(4)
C(37)	49(6)	39(5)	29(5)	-1(4)	1(4)	-9(4)
C(38)	38(5)	23(4)	36(5)	1(3)	0(4)	-9(3)
C(39)	44(5)	44(5)	42(5)	-6(4)	3(4)	-1(4)
C(40)	39(5)	54(6)	58(7)	2(5)	-3(5)	7(5)
C(41)	43(6)	32(5)	80(8)	-6(5)	10(5)	2(4)
C(42)	46(6)	38(5)	62(7)	-4(5)	18(5)	-4(4)
C(43)	44(5)	38(5)	46(5)	4(4)	3(4)	-3(4)
C(44)	78(16)	26(10)	45(12)	2(9)	6(12)	-9(10)
C(45)	37(12)	38(12)	120(20)	28(14)	18(14)	-1(9)
C(46)	71(15)	35(10)	60(13)	0(9)	17(11)	-7(10)
I(1)	73(1)	49(1)	48(1)	3(1)	0(1)	-34(1)
I(2)	42(1)	37(1)	84(1)	-2(1)	-5(1)	-11(1)
I(3)	76(1)	62(1)	28(1)	-6(1)	-2(1)	21(1)
P(1)	55(2)	72(2)	31(1)	13(1)	7(1)	34(1)
P(2)	43(2)	24(2)	109(4)	0	29(2)	0
Rh(1)	37(1)	24(1)	32(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
Rh(2)	32(1)	28(1)	32(1)	-3(1)	-2(1)	-2(1)
Rh(3)	36(1)	29(1)	28(1)	-4(1)	0(1)	0(1)

C(60)	161(17)	149(15)	171(17)	-33(14)	50(12)	-28(14)
O(1)	165(19)	159(15)	160(20)	-52(15)	26(14)	-38(15)
C(61)	170(20)	160(20)	170(20)	-20(20)	57(16)	-15(18)
C(62)	170(20)	158(19)	170(20)	-38(17)	62(15)	-39(17)
O(1')	170(30)	140(20)	130(20)	38(19)	-40(20)	-60(20)
C(61')	170(20)	109(19)	170(20)	-58(17)	39(17)	-21(19)
C(62')	173(19)	161(18)	180(20)	-40(16)	46(15)	-46(15)

Kristallographische Daten von
[ClRh(μ -CPh₂)₂(μ -AsMe₃)Rh(μ -Cl)]₂ (7)

Summenformel:	C ₅₈ H ₅₈ Cl ₄ As ₂ Rh ₄ · 2C ₆ H ₆	
Molekulargewicht:	1614.54	
Kristallgröße:	0.67 x 0.66 x 0.63 mm	
Zellkonstanten:	mit 8282 Reflexen, 2.292 < θ < 28.146° a = 19.4838(11) Å b = 15.2521(9) Å β = 102.5350(10)° c = 22.4012(13) Å V = 6498.3(7) Å ³	
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4	
Dichte:	d _{ber.} = 1.650 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 2.214 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 49.42°, 73301 Reflexe gemessen, 10944 unabhängig [R(int) = 0.0208], 10117 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	727 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.05	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	R ₁ = 0.0274	wR ₂ = 0.0720
R indices (all data):	R ₁ = 0.0300	wR ₂ = 0.0735
Restelektronendichte:	+0.919/-0.593 eÅ ⁻³	

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei halbe Einheiten des Komplexes und zwei Moleküle Benzol. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **7**.

	x	y	z	U(eq)
As(1)	4632(1)	5630(1)	3198(1)	32(1)
As(2)	546(1)	10566(1)	1833(1)	34(1)
C(1)	3708(1)	4268(2)	3641(1)	29(1)
C(2)	3231(1)	4984(2)	3498(2)	36(1)
C(3)	2997(2)	5290(2)	2824(2)	53(1)
C(4)	2538(2)	5933(3)	2703(2)	74(1)
C(5)	2326(2)	6277(3)	3255(2)	76(1)
C(6)	2544(2)	5967(2)	3925(2)	62(1)
C(7)	2986(1)	5318(2)	4047(2)	45(1)
C(8)	3439(1)	3453(2)	3892(2)	38(1)
C(9)	2953(2)	3027(2)	3437(2)	61(1)
C(10)	2663(2)	2327(2)	3660(3)	87(2)
C(11)	2836(2)	2024(2)	4334(3)	88(2)
C(12)	3321(2)	2417(2)	4798(2)	68(1)
C(13)	3624(2)	3138(2)	4571(2)	47(1)
C(14)	4843(1)	3572(2)	3468(1)	29(1)
C(15)	4748(1)	2684(2)	3767(1)	32(1)
C(16)	5061(2)	2448(2)	4440(2)	44(1)
C(17)	4981(2)	1626(2)	4710(2)	60(1)
C(18)	4591(2)	1029(2)	4318(2)	67(1)
C(19)	4277(2)	1252(2)	3651(2)	57(1)
C(20)	4354(1)	2071(2)	3373(2)	41(1)
C(21)	5416(1)	3647(2)	3179(1)	32(1)
C(22)	5999(1)	3556(2)	3614(2)	40(1)
C(23)	6522(2)	3641(2)	3341(2)	53(1)
C(24)	6471(2)	3784(2)	2627(2)	55(1)
C(25)	5900(2)	3853(2)	2189(2)	46(1)
C(26)	5375(2)	3784(2)	2459(2)	40(1)
C(27)	4326(2)	6632(2)	3631(2)	61(1)
C(28)	4353(2)	5990(2)	2211(2)	51(1)
C(29)	5497(2)	5881(2)	3305(2)	51(1)
C(31)	350(1)	8528(2)	1532(1)	31(1)
C(32)	445(1)	7605(2)	1298(2)	35(1)
C(33)	268(2)	7331(2)	610(2)	49(1)
C(34)	372(2)	6470(2)	424(2)	63(1)
C(35)	645(2)	5881(2)	913(2)	62(1)
C(36)	825(2)	6138(2)	1605(2)	59(1)
C(37)	728(2)	6991(2)	1796(2)	44(1)
C(38)	-172(2)	8599(2)	1915(2)	40(1)
C(39)	-780(2)	8513(2)	1541(2)	55(1)
C(40)	-1258(2)	8634(3)	1889(3)	79(2)
C(41)	-1140(2)	8797(2)	2599(3)	79(2)
C(42)	-555(2)	8830(2)	2971(2)	63(1)
C(43)	-63(2)	8732(2)	2636(2)	47(1)
C(44)	1391(1)	9299(2)	1162(1)	30(1)
C(45)	1877(1)	10003(2)	1228(2)	41(1)
C(46)	2181(2)	10307(2)	1886(2)	56(1)
C(47)	2645(2)	10938(3)	1940(3)	78(2)

C(48)	2805(2)	11267(3)	1349(3)	82(2)
C(49)	2516(2)	10960(2)	700(3)	76(1)
C(50)	2058(2)	10330(2)	634(2)	52(1)
C(51)	1535(1)	8506(2)	765(1)	34(1)
C(52)	1886(1)	7816(2)	1107(2)	40(1)
C(53)	2024(2)	7108(2)	726(2)	51(1)
C(54)	1819(2)	7071(2)	6(2)	50(1)
C(55)	1474(2)	7744(2)	-340(2)	47(1)
C(56)	1337(2)	8462(2)	34(2)	43(1)
C(57)	903(2)	11603(2)	1508(2)	63(1)
C(58)	767(2)	10799(2)	2851(2)	51(1)
C(59)	-315(2)	10842(2)	1687(2)	58(1)
C(60)	3181(2)	9294(3)	4154(2)	73(1)
C(61)	3170(2)	8392(3)	4201(2)	59(1)
C(62)	3341(2)	8007(2)	4843(2)	58(1)
C(63)	3515(2)	8498(3)	5439(2)	64(1)
C(64)	3528(2)	9404(3)	5395(2)	71(1)
C(65)	3363(2)	9791(3)	4751(3)	77(1)
C(70)	1520(2)	4489(3)	-254(2)	71(1)
C(71)	1963(2)	4670(3)	324(2)	82(2)
C(72)	2133(2)	4069(3)	847(2)	76(1)
C(73)	1868(2)	3259(3)	793(2)	73(1)
C(74)	1423(3)	3075(3)	212(2)	91(2)
C(75)	1246(2)	3685(4)	-304(2)	91(2)
Cl(1)	3698(1)	3533(1)	1762(1)	48(1)
Cl(2)	5638(1)	4703(1)	4873(1)	34(1)
Cl(3)	1679(1)	8599(1)	3094(1)	58(1)
Cl(4)	-562(1)	9430(1)	87(1)	37(1)
Rh(1)	4131(1)	4127(1)	2847(1)	28(1)
Rh(2)	4599(1)	4512(1)	4111(1)	24(1)
Rh(3)	1108(1)	9113(1)	2045(1)	31(1)
Rh(4)	471(1)	9499(1)	850(1)	25(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 7.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
As(1)	28(1)	27(1)	41(1)	5(1)	8(1)	-1(1)
As(2)	31(1)	26(1)	43(1)	-3(1)	6(1)	4(1)
C(1)	17(1)	29(1)	42(2)	-1(1)	6(1)	3(1)
C(2)	16(1)	28(1)	62(2)	1(1)	5(1)	2(1)
C(3)	29(2)	57(2)	71(2)	15(2)	9(2)	14(2)
C(4)	39(2)	74(3)	104(4)	40(3)	2(2)	21(2)
C(5)	35(2)	51(2)	139(4)	9(2)	8(2)	23(2)
C(6)	27(2)	49(2)	106(3)	-16(2)	7(2)	12(1)
C(7)	18(1)	41(2)	71(2)	-4(2)	3(1)	6(1)
C(8)	19(1)	27(1)	72(2)	2(1)	19(1)	5(1)
C(9)	24(2)	41(2)	115(3)	1(2)	10(2)	-1(1)
C(10)	26(2)	39(2)	194(6)	6(3)	22(2)	-4(2)
C(11)	42(2)	33(2)	205(6)	15(3)	60(3)	2(2)
C(12)	67(3)	42(2)	115(4)	27(2)	61(3)	21(2)
C(13)	40(2)	33(2)	75(2)	9(2)	29(2)	8(1)
C(14)	19(1)	30(1)	38(2)	-5(1)	6(1)	1(1)
C(15)	20(1)	27(1)	53(2)	-2(1)	14(1)	5(1)
C(16)	29(2)	36(2)	66(2)	6(2)	8(2)	1(1)
C(17)	38(2)	50(2)	90(3)	30(2)	8(2)	5(2)
C(18)	33(2)	35(2)	134(4)	23(2)	22(2)	1(1)
C(19)	30(2)	31(2)	111(3)	-4(2)	18(2)	-3(1)

C(20)	23(1)	34(2)	68(2)	-8(1)	13(1)	2(1)
C(21)	20(1)	26(1)	51(2)	-6(1)	10(1)	0(1)
C(22)	24(2)	43(2)	54(2)	-7(1)	9(1)	5(1)
C(23)	19(2)	57(2)	83(3)	-16(2)	14(2)	2(1)
C(24)	30(2)	52(2)	89(3)	-14(2)	28(2)	-7(1)
C(25)	37(2)	48(2)	58(2)	-7(2)	25(2)	-5(1)
C(26)	26(2)	39(2)	57(2)	-7(1)	14(1)	-3(1)
C(27)	78(3)	26(2)	88(3)	10(2)	38(2)	9(2)
C(28)	38(2)	55(2)	58(2)	24(2)	4(2)	-9(2)
C(29)	35(2)	49(2)	67(2)	12(2)	3(2)	-14(1)
C(31)	22(1)	28(1)	42(2)	6(1)	5(1)	0(1)
C(32)	20(1)	27(1)	62(2)	5(1)	15(1)	-3(1)
C(33)	40(2)	32(2)	72(2)	-2(2)	5(2)	-3(1)
C(34)	62(2)	43(2)	85(3)	-17(2)	22(2)	-11(2)
C(35)	52(2)	27(2)	120(4)	-4(2)	44(2)	-6(1)
C(36)	40(2)	30(2)	116(3)	19(2)	34(2)	8(1)
C(37)	35(2)	33(2)	69(2)	9(2)	19(2)	-1(1)
C(38)	30(2)	26(1)	67(2)	13(1)	19(2)	2(1)
C(39)	31(2)	54(2)	84(3)	25(2)	19(2)	0(1)
C(40)	33(2)	64(2)	149(5)	42(3)	40(2)	4(2)
C(41)	56(3)	46(2)	154(5)	25(3)	64(3)	11(2)
C(42)	75(3)	38(2)	94(3)	1(2)	55(3)	-1(2)
C(43)	46(2)	35(2)	67(2)	0(2)	28(2)	-2(1)
C(44)	18(1)	27(1)	42(2)	3(1)	1(1)	0(1)
C(45)	18(1)	27(1)	75(2)	0(1)	5(1)	1(1)
C(46)	27(2)	44(2)	89(3)	-7(2)	-4(2)	-5(1)
C(47)	30(2)	51(2)	137(4)	-19(2)	-14(2)	-9(2)
C(48)	26(2)	44(2)	171(5)	-2(3)	10(2)	-13(2)
C(49)	34(2)	49(2)	150(5)	11(2)	32(2)	-10(2)
C(50)	23(2)	40(2)	93(3)	1(2)	12(2)	-5(1)
C(51)	14(1)	29(1)	59(2)	0(1)	9(1)	-4(1)
C(52)	24(1)	36(2)	60(2)	5(1)	12(1)	3(1)
C(53)	37(2)	33(2)	87(3)	6(2)	24(2)	7(1)
C(54)	47(2)	32(2)	81(3)	-8(2)	36(2)	-5(1)
C(55)	39(2)	48(2)	57(2)	-10(2)	18(2)	-4(1)
C(56)	30(2)	39(2)	59(2)	-1(1)	10(1)	2(1)
C(57)	74(3)	23(2)	99(3)	-6(2)	33(2)	-4(2)
C(58)	53(2)	44(2)	53(2)	-13(2)	3(2)	8(2)
C(59)	39(2)	63(2)	67(2)	-17(2)	2(2)	20(2)
C(60)	48(2)	78(3)	99(4)	32(3)	32(2)	20(2)
C(61)	28(2)	71(2)	77(3)	2(2)	10(2)	4(2)
C(62)	29(2)	51(2)	88(3)	4(2)	-2(2)	-2(1)
C(63)	41(2)	57(2)	86(3)	6(2)	-4(2)	8(2)
C(64)	43(2)	53(2)	110(4)	-11(2)	2(2)	14(2)
C(65)	50(2)	46(2)	141(5)	11(3)	35(3)	13(2)
C(70)	51(2)	65(3)	93(3)	1(2)	7(2)	4(2)
C(71)	56(3)	42(2)	136(4)	-21(2)	-6(3)	7(2)
C(72)	35(2)	69(3)	111(4)	-19(2)	-14(2)	10(2)
C(73)	67(3)	70(3)	82(3)	12(2)	17(2)	1(2)
C(74)	102(4)	95(3)	78(3)	0(3)	19(3)	-62(3)
C(75)	62(3)	137(5)	69(3)	8(3)	5(2)	-49(3)
Cl(1)	37(1)	58(1)	45(1)	-14(1)	-3(1)	-6(1)
Cl(2)	19(1)	43(1)	40(1)	-10(1)	3(1)	5(1)
Cl(3)	53(1)	56(1)	53(1)	10(1)	-12(1)	15(1)
Cl(4)	20(1)	38(1)	50(1)	15(1)	-1(1)	-6(1)
Rh(1)	20(1)	30(1)	34(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
Rh(2)	16(1)	23(1)	31(1)	0(1)	4(1)	2(1)
Rh(3)	24(1)	27(1)	37(1)	3(1)	0(1)	3(1)
Rh(4)	17(1)	21(1)	36(1)	3(1)	2(1)	0(1)

Kristallographische Daten von
[Rh₂(κ²-O₂CCH₃)₂(μ-CPh₂)₂(μ-Sb/Pr₃)] (8)

Summenformel:	C ₃₉ H ₄₇ O ₄ Rh ₂ Sb · C ₆ H ₆		
Molekulargewicht:	985.44		
Kristallgröße:	0.16 x 0.11 x 0.10 mm		
Zellkonstanten:	mit 8754 Reflexen, 2.150 < θ < 28.220°		
	a =	19.0176(10) Å	
	b =	20.0618(11) Å	β = 103.3600(10)°
	c =	11.0473(6) Å	
	V =	4100.8(4) Å ³	
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4		
Dichte:	d _{ber.} =	1.596 gcm ⁻³	
Absorption:	μ =	1.491 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ω-scan, 2θ(max) = 52.74°, 65655 Reflexe gemessen, 8389 unabhängig [R(int) = 0.0248], 8194 beobachtet [I > 2σ(I)]		
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)		
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)		
Verfeinerung:	477 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)		
Reflex/Parameter-Verhältnis:	17.59		
R-Werte für [I > 2σ(I)]:	R ₁ =	0.0237	wR ₂ = 0.0572
R indices (all data):	R ₁ =	0.0246	wR ₂ = 0.0577
Restelektronendichte:	+0.617/-0.374 eÅ ⁻³		

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül Benzol.

Tabelle 1: Atomparameter (x 10⁴) und isotrope Temperaturfaktoren (Å² x 10³) von **8**.

	x	y	z	U(eq)
--	---	---	---	-------

C(1)	1314(1)	4815(1)	2754(2)	21(1)
C(2)	2734(1)	4548(1)	2301(2)	24(1)
C(3)	2759(1)	4408(1)	6094(2)	28(1)
C(4)	3002(2)	4249(2)	7458(2)	43(1)
C(5)	1431(1)	5463(1)	-756(2)	27(1)
C(6)	1165(2)	5684(1)	-2080(2)	37(1)
C(7)	759(1)	5283(1)	3072(2)	22(1)
C(8)	760(1)	5457(1)	4292(2)	29(1)
C(9)	217(2)	5861(1)	4546(2)	35(1)
C(10)	-335(1)	6095(1)	3588(2)	33(1)
C(11)	-340(1)	5922(1)	2376(2)	33(1)
C(12)	195(1)	5513(1)	2117(2)	29(1)
C(13)	1006(1)	4122(1)	2514(2)	25(1)
C(14)	682(1)	3909(1)	1314(3)	36(1)
C(15)	370(2)	3278(2)	1127(3)	51(1)
C(16)	376(2)	2865(1)	2125(4)	56(1)
C(17)	688(2)	3071(1)	3320(4)	50(1)
C(18)	1001(1)	3699(1)	3512(3)	37(1)
C(19)	3482(1)	4776(1)	2240(2)	27(1)
C(20)	3638(1)	4905(1)	1085(2)	35(1)
C(21)	4318(2)	5122(2)	1006(3)	41(1)
C(22)	4861(1)	5199(2)	2069(3)	41(1)
C(23)	4720(1)	5061(2)	3214(3)	38(1)
C(24)	4034(1)	4848(1)	3303(2)	30(1)
C(25)	2594(1)	3831(1)	1912(2)	29(1)
C(26)	2773(2)	3320(1)	2779(3)	41(1)
C(27)	2647(2)	2658(2)	2421(3)	57(1)
C(28)	2333(2)	2503(2)	1197(4)	61(1)
C(29)	2164(2)	3000(2)	326(3)	53(1)
C(30)	2294(1)	3662(2)	666(3)	40(1)
C(31)	1562(1)	6767(1)	2880(2)	28(1)
C(32)	1744(2)	7409(2)	3605(3)	57(1)
C(33)	1286(2)	6919(2)	1523(3)	56(1)
C(34)	3295(1)	6474(1)	2405(2)	31(1)
C(35)	3056(2)	6554(2)	1003(3)	53(1)
C(36)	3579(2)	7135(2)	3009(3)	51(1)
C(37)	2942(1)	6337(1)	5174(2)	30(1)
C(38)	3682(2)	6018(1)	5663(3)	39(1)
C(39)	2444(2)	6224(1)	6056(2)	41(1)
O(1)	2115(1)	4593(1)	5658(2)	34(1)
O(2)	3194(1)	4382(1)	5390(2)	32(1)
O(3)	1017(1)	5468(1)	-13(2)	34(1)
O(4)	2074(1)	5275(1)	-361(2)	41(1)
Rh(1)	2328(1)	4747(1)	3786(1)	20(1)
Rh(2)	1878(1)	5102(1)	1529(1)	21(1)
Sb	2453(1)	6042(1)	3237(1)	22(1)
C(40)	5137(2)	6996(2)	10808(4)	79(1)
C(41)	5445(2)	6681(2)	9980(4)	77(1)
C(42)	5779(2)	7044(3)	9220(4)	84(1)
C(43)	5800(2)	7731(3)	9325(5)	87(2)
C(44)	5479(2)	8035(2)	10171(5)	80(1)
C(45)	5156(2)	7660(2)	10903(4)	77(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **8**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	20(1)	25(1)	18(1)	0(1)	5(1)	-2(1)

C(2)	23(1)	27(1)	21(1)	-3(1)	5(1)	1(1)
C(3)	33(1)	24(1)	25(1)	2(1)	2(1)	-4(1)
C(4)	47(2)	53(2)	26(1)	10(1)	3(1)	1(1)
C(5)	32(1)	26(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	-5(1)
C(6)	37(1)	48(2)	23(1)	7(1)	5(1)	-3(1)
C(7)	22(1)	21(1)	26(1)	0(1)	9(1)	-4(1)
C(8)	30(1)	32(1)	26(1)	5(1)	8(1)	3(1)
C(9)	45(2)	36(1)	29(1)	0(1)	17(1)	7(1)
C(10)	34(1)	28(1)	42(1)	3(1)	18(1)	6(1)
C(11)	29(1)	35(1)	34(1)	3(1)	5(1)	6(1)
C(12)	25(1)	34(1)	29(1)	-3(1)	6(1)	2(1)
C(13)	18(1)	23(1)	34(1)	-1(1)	8(1)	1(1)
C(14)	31(1)	38(1)	40(1)	-10(1)	9(1)	-5(1)
C(15)	40(2)	45(2)	70(2)	-32(2)	15(2)	-11(1)
C(16)	38(2)	23(1)	111(3)	-11(2)	30(2)	-6(1)
C(17)	37(2)	30(2)	86(2)	17(2)	18(2)	-1(1)
C(18)	29(1)	33(1)	47(2)	10(1)	8(1)	-1(1)
C(19)	23(1)	27(1)	30(1)	-4(1)	8(1)	2(1)
C(20)	28(1)	51(2)	28(1)	-3(1)	10(1)	1(1)
C(21)	34(1)	56(2)	37(1)	2(1)	17(1)	1(1)
C(22)	24(1)	53(2)	49(2)	3(1)	14(1)	-3(1)
C(23)	23(1)	50(2)	39(1)	1(1)	3(1)	-1(1)
C(24)	27(1)	35(1)	30(1)	2(1)	8(1)	0(1)
C(25)	23(1)	30(1)	35(1)	-8(1)	11(1)	-1(1)
C(26)	55(2)	32(1)	43(2)	-5(1)	24(1)	0(1)
C(27)	80(2)	28(2)	74(2)	-4(1)	42(2)	1(2)
C(28)	60(2)	38(2)	96(3)	-31(2)	39(2)	-14(2)
C(29)	38(2)	55(2)	68(2)	-36(2)	14(2)	-5(1)
C(30)	32(1)	45(2)	42(2)	-16(1)	7(1)	2(1)
C(31)	27(1)	23(1)	35(1)	1(1)	9(1)	3(1)
C(32)	57(2)	44(2)	60(2)	-21(2)	-5(2)	20(2)
C(33)	76(2)	50(2)	36(2)	-1(1)	-1(2)	34(2)
C(34)	28(1)	29(1)	39(1)	7(1)	11(1)	-1(1)
C(35)	48(2)	67(2)	45(2)	15(2)	17(1)	-12(2)
C(36)	55(2)	39(2)	65(2)	0(1)	27(2)	-17(1)
C(37)	34(1)	24(1)	28(1)	-4(1)	2(1)	-5(1)
C(38)	37(2)	37(2)	38(1)	-2(1)	-5(1)	-4(1)
C(39)	52(2)	41(2)	30(1)	-7(1)	10(1)	-9(1)
O(1)	30(1)	48(1)	23(1)	4(1)	6(1)	2(1)
O(2)	32(1)	36(1)	27(1)	5(1)	6(1)	5(1)
O(3)	28(1)	48(1)	25(1)	7(1)	6(1)	5(1)
O(4)	32(1)	68(1)	25(1)	8(1)	9(1)	8(1)
Rh(1)	20(1)	22(1)	18(1)	0(1)	4(1)	0(1)
Rh(2)	21(1)	25(1)	18(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
Sb	22(1)	21(1)	23(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
C(40)	61(2)	86(3)	98(3)	28(3)	36(2)	16(2)
C(41)	80(3)	55(2)	96(3)	-2(2)	22(2)	3(2)
C(42)	78(3)	109(4)	72(3)	-1(3)	32(2)	31(3)
C(43)	50(2)	108(4)	106(4)	49(3)	24(2)	-4(2)
C(44)	56(2)	52(2)	116(4)	-5(2)	-10(2)	3(2)
C(45)	70(3)	91(3)	70(3)	-2(2)	16(2)	29(2)

Kristallographische Daten von
***cis*-[RhCl(=CPh₂)(κ²-dtbpe)] (9)**

Summenformel:



Molekulargewicht:	669.08
Kristallgröße:	0.27 x 0.23 x 0.22 mm
Zellkonstanten:	mit 8180 Reflexen, $2.303 < \theta < 28.759^\circ$ $a = 28.5222(16) \text{ \AA}$ $b = 16.4719(9) \text{ \AA} \quad \beta = 119.7420(10)^\circ$ $c = 16.7660(9) \text{ \AA}$ $V = 6839.3(6) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	monoklin, C2/c (No. 15), Z = 8
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.300 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.692 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 52.74^\circ$, 54547 Reflexe gemessen, 7000 unabhängig [R(int) = 0.0241], 6613 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	362 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	19.34
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0351$ $wR_2 = 0.0932$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0367$ $wR_2 = 0.0944$
Restelektronendichte:	+1.405/-0.509 $e\text{\AA}^{-3}$

Es befindet sich ein halbes Solvenzmolekül (Toluol) in der asymmetrischen Einheit. Die vier höchsten Restelektronendichten befinden sich im Bereich einer *t*Bu-Gruppe von P2. Sie konnten aber einer eventuellen Fehlordnung nicht zugeordnet werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **9**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1465(1)	2043(1)	1235(2)	26(1)
C(2)	1545(1)	2224(2)	448(2)	28(1)
C(3)	1882(1)	1728(2)	269(2)	33(1)
C(4)	1976(1)	1894(2)	-447(2)	38(1)

C(5)	1736(1)	2558(2)	-1010(2)	43(1)
C(6)	1408(1)	3066(2)	-840(2)	44(1)
C(7)	1316(1)	2907(2)	-115(2)	35(1)
C(8)	999(1)	2444(2)	1219(2)	29(1)
C(9)	482(1)	2417(2)	442(2)	36(1)
C(10)	41(1)	2747(2)	464(2)	45(1)
C(11)	109(1)	3135(2)	1244(3)	53(1)
C(12)	620(1)	3190(2)	2008(2)	51(1)
C(13)	1058(1)	2839(2)	2004(2)	38(1)
C(14)	1254(1)	-285(2)	1085(2)	32(1)
C(15)	1746(1)	-542(2)	1006(2)	43(1)
C(16)	891(1)	240(2)	248(2)	39(1)
C(17)	942(1)	-1060(2)	1052(2)	46(1)
C(18)	969(1)	417(2)	2500(2)	34(1)
C(19)	439(1)	719(2)	1693(2)	43(1)
C(20)	850(1)	-379(2)	2854(2)	48(1)
C(21)	1159(1)	1045(2)	3274(2)	44(1)
C(22)	1980(1)	-397(2)	3085(2)	39(1)
C(23)	2566(1)	-301(2)	3426(2)	47(1)
C(24)	3065(1)	1104(2)	4730(2)	47(1)
C(25)	2605(2)	915(3)	4944(3)	66(1)
C(26)	3544(2)	609(3)	5444(3)	76(1)
C(27)	3200(2)	1976(2)	4838(3)	85(2)
C(28)	3371(1)	603(2)	3282(2)	44(1)
C(29)	3130(2)	529(3)	2220(3)	61(1)
C(30)	3739(2)	-104(3)	3770(4)	82(2)
C(31)	3726(2)	1378(2)	3531(3)	67(1)
Cl(1)	2558(1)	2655(1)	2544(1)	42(1)
P(1)	1526(1)	326(1)	2186(1)	25(1)
P(2)	2787(1)	765(1)	3502(1)	28(1)
Rh(1)	2011(1)	1458(1)	2276(1)	22(1)
C(34)	10000	4931(3)	7500	63(1)
C(35)	9990(2)	4521(3)	8189(3)	62(1)
C(36)	9986(2)	3685(3)	8196(3)	63(1)
C(37)	10000	3244(3)	7500	63(2)
C(38)	10000	2334(4)	7500	137(4)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **9**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	29(1)	22(1)	24(1)	-1(1)	9(1)	-3(1)
C(2)	31(1)	27(1)	23(1)	-1(1)	11(1)	-4(1)
C(3)	38(1)	28(1)	30(1)	-4(1)	15(1)	-4(1)
C(4)	42(2)	41(2)	34(1)	-12(1)	21(1)	-12(1)
C(5)	49(2)	52(2)	30(1)	-1(1)	21(1)	-16(1)
C(6)	46(2)	44(2)	34(2)	11(1)	15(1)	-7(1)
C(7)	37(1)	33(1)	33(1)	7(1)	15(1)	0(1)
C(8)	32(1)	24(1)	30(1)	5(1)	14(1)	1(1)
C(9)	35(1)	33(1)	32(1)	5(1)	12(1)	3(1)
C(10)	32(1)	44(2)	49(2)	8(1)	13(1)	6(1)
C(11)	44(2)	52(2)	68(2)	2(2)	30(2)	14(2)
C(12)	53(2)	51(2)	52(2)	-10(2)	29(2)	8(2)
C(13)	39(1)	34(1)	37(1)	-1(1)	17(1)	4(1)
C(14)	36(1)	28(1)	28(1)	-6(1)	13(1)	-9(1)
C(15)	53(2)	33(1)	45(2)	-8(1)	27(1)	-2(1)
C(16)	40(2)	41(2)	25(1)	-4(1)	9(1)	-9(1)
C(17)	56(2)	36(2)	41(2)	-10(1)	20(1)	-20(1)

C(18)	34(1)	37(1)	34(1)	3(1)	20(1)	-4(1)
C(19)	32(1)	52(2)	47(2)	7(1)	22(1)	-2(1)
C(20)	55(2)	46(2)	53(2)	8(1)	35(2)	-7(1)
C(21)	54(2)	49(2)	38(2)	-1(1)	29(1)	-2(1)
C(22)	38(1)	28(1)	35(1)	8(1)	7(1)	-7(1)
C(23)	41(2)	33(2)	52(2)	12(1)	12(1)	-1(1)
C(24)	37(2)	68(2)	26(1)	2(1)	9(1)	-1(1)
C(25)	63(2)	90(3)	41(2)	-10(2)	23(2)	-10(2)
C(26)	68(2)	72(3)	41(2)	11(2)	-9(2)	-17(2)
C(27)	137(4)	52(2)	38(2)	-13(2)	23(2)	-12(2)
C(28)	28(1)	51(2)	49(2)	-7(1)	16(1)	4(1)
C(29)	54(2)	72(2)	66(2)	-2(2)	36(2)	-3(2)
C(30)	51(2)	63(2)	140(4)	41(3)	55(3)	24(2)
C(31)	50(2)	66(2)	93(3)	10(2)	41(2)	-5(2)
Cl(1)	40(1)	26(1)	44(1)	5(1)	9(1)	-12(1)
P(1)	26(1)	24(1)	21(1)	1(1)	9(1)	-4(1)
P(2)	24(1)	25(1)	30(1)	4(1)	9(1)	-2(1)
Rh(1)	24(1)	19(1)	21(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
C(34)	64(3)	45(3)	86(4)	0	42(3)	0
C(35)	54(2)	71(3)	67(2)	-8(2)	34(2)	8(2)
C(36)	44(2)	78(3)	57(2)	24(2)	17(2)	2(2)
C(37)	41(2)	41(3)	70(4)	0	-1(2)	0
C(38)	104(6)	45(4)	164(9)	0	-8(6)	0

Kristallographische Daten von

[Rh(Me)I(f₆-acac)(κ²-As,P-tBu₂AsCH₂PiPr₂)] (10)

Summenformel:	C ₂₁ H ₃₈ AsF ₆ IO ₂ PRh
Molekulargewicht:	772.21
Kristallgröße:	0.2 x 0.1 x 0.1 mm
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, 2.28 < θ < 29.11° a = 11.625(2) Å b = 16.056(3) Å β = 99.29(3)° c = 15.436(3) Å V = 2843.2(10) Å ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4
Dichte:	d _{ber.} = 1.804 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 2.953 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, φ-scan, 2θ(max) = 58.22°, 43230 Reflexe gemessen, 7383 unabhängig [R(int) = 0.0506], 6228 beobachtet [I > 2σ(I)]
Korrekturen:	LP-Korrektur
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)

Verfeinerung:	312 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	23.66	
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.0252$	$wR_2 = 0.0607$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0329$	$wR_2 = 0.0634$
Restelektronendichte:	$+0.867/-0.838 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **10**.

	x	y	z	U(eq)
Rh	7315(1)	3138(1)	2745(1)	17(1)
C(1)	7814(2)	2295(2)	1859(2)	29(1)
C(2)	6151(2)	4170(1)	1131(2)	22(1)
C(3)	8640(2)	4020(2)	1036(2)	28(1)
C(4)	9899(2)	3872(2)	1496(2)	47(1)
C(5)	8569(2)	4683(2)	320(2)	38(1)
C(6)	7833(2)	5216(1)	2343(2)	25(1)
C(7)	7496(3)	5964(2)	1742(2)	40(1)
C(8)	9067(2)	5307(2)	2872(2)	45(1)
C(9)	4353(2)	4096(1)	2510(2)	24(1)
C(10)	4935(2)	4924(1)	2799(2)	28(1)
C(11)	4135(2)	3609(2)	3319(2)	31(1)
C(12)	3206(2)	4296(2)	1904(2)	36(1)
C(13)	4489(2)	2577(1)	1103(2)	24(1)
C(14)	5288(2)	1934(1)	789(2)	32(1)
C(15)	3679(2)	2124(2)	1635(2)	31(1)
C(16)	3817(2)	3026(2)	302(2)	33(1)
C(17)	7532(2)	4721(1)	5156(2)	29(1)
C(18)	7856(2)	4048(1)	4527(2)	22(1)
C(19)	8918(2)	3633(1)	4765(2)	27(1)
C(20)	9409(2)	3140(1)	4188(2)	24(1)
C(21)	10611(2)	2753(2)	4503(2)	32(1)
As	5444(1)	3408(1)	1902(1)	16(1)
F(1)	6404(2)	4723(1)	5189(2)	70(1)
F(2)	8074(2)	4651(1)	5966(1)	72(1)
F(3)	7756(2)	5461(1)	4860(2)	65(1)
F(4)	10549(2)	1924(1)	4455(1)	47(1)
F(5)	11050(1)	2941(1)	5334(1)	48(1)
F(6)	11378(1)	3002(1)	4010(1)	52(1)
I	6599(1)	1861(1)	3731(1)	28(1)
O(1)	7119(1)	3980(1)	3842(1)	22(1)
O(2)	9034(1)	2953(1)	3404(1)	26(1)
P	7611(1)	4180(1)	1813(1)	19(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **10**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh	17(1)	17(1)	15(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
C(1)	30(1)	30(1)	26(1)	-12(1)	4(1)	6(1)
C(2)	22(1)	25(1)	18(1)	4(1)	2(1)	-6(1)
C(3)	24(1)	38(1)	24(1)	-7(1)	8(1)	-7(1)
C(4)	24(1)	73(2)	46(2)	-10(2)	10(1)	1(1)
C(5)	45(1)	41(1)	33(2)	-3(1)	19(1)	-14(1)
C(6)	29(1)	23(1)	24(1)	-4(1)	7(1)	-6(1)
C(7)	59(2)	22(1)	42(2)	0(1)	18(1)	-2(1)
C(8)	37(1)	43(2)	51(2)	-14(1)	-3(1)	-13(1)
C(9)	19(1)	25(1)	27(1)	1(1)	4(1)	3(1)
C(10)	28(1)	21(1)	34(1)	-1(1)	4(1)	5(1)
C(11)	33(1)	32(1)	32(1)	1(1)	15(1)	2(1)
C(12)	23(1)	38(1)	44(2)	1(1)	-4(1)	9(1)
C(13)	25(1)	24(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	-9(1)
C(14)	38(1)	28(1)	29(1)	-9(1)	2(1)	-9(1)
C(15)	32(1)	30(1)	29(1)	2(1)	2(1)	-13(1)
C(16)	31(1)	40(1)	25(1)	4(1)	-7(1)	-9(1)
C(17)	43(1)	21(1)	23(1)	-4(1)	5(1)	1(1)
C(18)	30(1)	17(1)	19(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
C(19)	31(1)	26(1)	21(1)	-3(1)	-6(1)	1(1)
C(20)	21(1)	23(1)	26(1)	0(1)	-5(1)	2(1)
C(21)	23(1)	33(1)	36(2)	-1(1)	-6(1)	5(1)
As	16(1)	16(1)	16(1)	1(1)	0(1)	-1(1)
F(1)	55(1)	78(2)	83(2)	-50(1)	33(1)	-8(1)
F(2)	115(2)	67(1)	26(1)	-20(1)	-15(1)	42(1)
F(3)	121(2)	20(1)	63(1)	-5(1)	41(1)	-5(1)
F(4)	44(1)	29(1)	63(1)	0(1)	-7(1)	14(1)
F(5)	37(1)	57(1)	41(1)	-5(1)	-20(1)	10(1)
F(6)	23(1)	70(1)	62(1)	12(1)	3(1)	3(1)
I	39(1)	19(1)	25(1)	3(1)	4(1)	1(1)
O(1)	25(1)	20(1)	19(1)	-3(1)	1(1)	4(1)
O(2)	21(1)	30(1)	26(1)	-5(1)	-2(1)	7(1)
P	18(1)	22(1)	18(1)	-1(1)	2(1)	-3(1)

Kristallographische Daten von**[Pd(η^3 -C₃H₅)(κ^2 -As,P-*t*Bu₂AsCH₂PiPr₂)]PF₆ (11)**

Summenformel:	C ₁₈ H ₃₉ AsF ₆ P ₂ Pd
Molekulargewicht:	612.75
Kristallgröße:	0.4 x 0.3 x 0.3 mm
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, 2.28 < θ < 25.00°
	a = 9.0217(18) Å
	b = 17.072(3) Å β = 113.81(3)°
	c = 9.0882(18) Å

	$V = 1280.6(4) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1$ (No. 4), $Z = 2$	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.589 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 2.177 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ϕ -scan, $2\theta(\text{max}) = 55.98^\circ$, 17768 Reflexe gemessen, 6094 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0414$], 5713 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	347 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	17.56	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0251$	$wR_2 = 0.0610$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0278$	$wR_2 = 0.0620$
Restelektronendichte:	$+1.014/-0.567 \text{ e\AA}^{-3}$	

Die *t*Bu-Gruppe C41 bis C43 ist mit As-C40 als Rotationszentrum fehlgeordnet. Unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und die Atomabstände (SADI) und unter Angleichung an isotropes Verhalten (ISOR, nur C42) wurden zwei unabhängige Positionen (Besetzungsverhältnisse C41-C43 : C41'-C43' = 50: 50) gefunden und frei verfeinert. Die *i*Pr-Gruppe C20-C22 wurde unter Anwendung von Restraints auf ihre anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und unter Angleichung an isotropes Verhalten (ISOR, nur C22) frei verfeinert. Das PF₆-Gegenion ist lagefehlgeordnet und konnte unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter der ersten Lage (SIMU, DELU) frei verfeinert werden (Besetzungsfaktoren F1-F6 : F1'-F6' = 60 : 40). Bei der Raumgruppe $P2_1$ handelt es sich um eine chirale Raumgruppe, d. h. nur ein Enantiomer ist auskristallisiert. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **11**.

	x	y	z	U(eq)
Pd	3089(1)	4317(1)	6434(1)	26(1)
As	3195(1)	5684(1)	5841(1)	24(1)

P(1)	5643(1)	4727(1)	8148(1)	28(1)
P(2)	1758(2)	2764(1)	10965(1)	55(1)
F(1)	3297(18)	2434(10)	10660(20)	75(3)
F(2)	504(16)	2789(9)	9147(16)	71(2)
F(3)	1207(9)	1825(4)	10995(9)	68(2)
F(4)	2856(13)	2640(7)	12765(10)	108(3)
F(5)	2223(15)	3597(6)	10884(15)	113(3)
F(6)	234(15)	2966(5)	11409(17)	84(2)
F(1 [^])	2890(20)	2391(16)	10270(30)	73(5)
F(2 [^])	480(30)	2650(16)	9250(30)	119(8)
F(3 [^])	1526(19)	2080(7)	11740(17)	101(5)
F(4 [^])	3250(18)	3054(10)	12682(15)	111(5)
F(5 [^])	2250(20)	3620(8)	10258(12)	74(3)
F(6 [^])	640(20)	3320(8)	11470(20)	90(5)
C(1)	2865(5)	3064(2)	6680(7)	56(1)
C(2)	1359(6)	3397(3)	6196(6)	56(1)
C(3)	688(5)	3861(2)	4872(5)	45(1)
C(4)	5482(3)	5739(2)	7378(4)	30(1)
C(10)	5905(4)	4791(2)	10274(4)	40(1)
C(11)	6154(7)	3975(3)	11017(6)	66(1)
C(12)	7211(7)	5352(3)	11323(5)	69(1)
C(20)	7483(4)	4270(3)	8092(5)	46(1)
C(21)	8940(5)	4787(3)	8623(9)	82(2)
C(22)	7123(7)	3978(4)	6406(9)	96(2)
C(30)	1974(4)	6440(2)	6602(4)	36(1)
C(31)	166(5)	6308(3)	5653(6)	53(1)
C(32)	2437(6)	7282(2)	6467(7)	60(1)
C(33)	2411(6)	6225(3)	8374(5)	60(1)
C(40)	3209(4)	5969(2)	3708(4)	45(1)
C(41)	4441(16)	6615(8)	3950(20)	55(3)
C(42)	3622(18)	5234(7)	3002(18)	63(4)
C(43)	1512(11)	6237(9)	2610(20)	64(4)
C(41 [^])	3960(20)	6756(10)	3620(30)	78(6)
C(42 [^])	4250(18)	5323(9)	3430(20)	82(5)
C(43 [^])	1506(14)	5861(11)	2430(20)	81(6)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **11**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	26(1)	22(1)	33(1)	-3(1)	15(1)	-3(1)
As	24(1)	23(1)	25(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
P(1)	22(1)	25(1)	36(1)	4(1)	11(1)	2(1)
P(2)	56(1)	61(1)	49(1)	10(1)	24(1)	22(1)
F(1)	66(5)	58(4)	122(8)	36(5)	60(5)	19(4)
F(2)	77(5)	86(5)	47(3)	22(3)	20(3)	13(4)
F(3)	67(3)	53(3)	90(4)	22(3)	38(3)	8(2)
F(4)	97(6)	138(7)	55(3)	-11(4)	-7(3)	29(5)
F(5)	90(6)	46(3)	181(9)	-3(5)	31(6)	-1(3)
F(6)	87(4)	97(5)	83(4)	9(6)	49(4)	39(5)
F(1 [^])	73(11)	74(8)	93(10)	17(6)	56(9)	33(8)
F(2 [^])	133(14)	140(18)	78(11)	-25(11)	36(9)	-72(12)
F(3 [^])	149(12)	73(7)	133(11)	38(7)	112(11)	3(7)
F(4 [^])	81(7)	162(14)	58(6)	30(8)	-4(5)	-14(8)
F(5 [^])	108(8)	48(4)	62(5)	15(4)	31(5)	28(5)
F(6 [^])	108(11)	110(10)	74(6)	20(9)	60(8)	66(9)
C(1)	61(3)	16(2)	106(4)	1(2)	48(3)	-7(2)
C(2)	56(3)	47(2)	71(3)	-8(2)	31(2)	-25(2)

C(3)	34(2)	45(2)	53(2)	-13(2)	14(2)	-22(2)
C(4)	24(1)	26(1)	36(2)	3(1)	8(1)	-2(1)
C(10)	33(2)	47(2)	39(2)	13(2)	13(2)	0(1)
C(11)	77(3)	57(3)	51(2)	24(2)	13(2)	-5(2)
C(12)	80(3)	79(3)	40(2)	-4(2)	15(2)	-32(3)
C(20)	35(2)	33(2)	80(2)	11(2)	33(2)	9(2)
C(21)	33(2)	75(4)	142(5)	-34(3)	40(3)	-6(2)
C(22)	56(3)	116(4)	127(4)	-58(4)	48(3)	7(3)
C(30)	33(2)	32(2)	42(2)	-4(1)	14(2)	12(1)
C(31)	29(2)	60(3)	67(3)	-3(2)	16(2)	12(2)
C(32)	60(3)	22(2)	90(3)	-6(2)	23(3)	9(2)
C(33)	69(3)	75(3)	42(2)	-4(2)	29(2)	29(2)
C(40)	47(2)	62(2)	28(2)	6(2)	17(2)	-13(2)
C(41)	64(7)	62(6)	40(9)	31(5)	21(7)	-8(6)
C(42)	96(8)	67(5)	43(7)	-13(4)	47(6)	-16(5)
C(43)	44(5)	110(13)	27(5)	20(7)	3(4)	-10(6)
C(41^)	108(13)	75(9)	38(8)	29(6)	15(9)	-38(10)
C(42^)	103(11)	113(10)	55(9)	-31(6)	56(9)	-12(9)
C(43^)	71(7)	130(15)	27(5)	11(9)	4(5)	-30(8)

Kristallographische Daten von
[RuCl(=CHCH₂tBu)(CO)(PiPr₃)₂][BF₄] (12)

Summenformel:	C ₂₅ H ₅₄ BClF ₄ OP ₂ Ru
Molekulargewicht:	655.95
Kristallgröße:	0.20 x 0.20 x 0.20 mm
Zellkonstanten:	mit 6810 Reflexen, 2.410 θ <math>< 28.182^\circ</math> a = 8.4966(4) Å b = 22.3036(11) Å β = 103.7990(10)° c = 17.4068(9) Å V = 3203.5(3) Å ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4
Dichte:	d _{ber.} = 1.360 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 0.712 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 36984 Reflexe gemessen, 5638 unabhängig [R(int) = 0.0255], 5480 beobachtet [I > 2 σ (I)]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)
Verfeinerung:	358 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)

Reflex/Parameter-Verhältnis: 15.75

R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$: $R_1 = 0.0289$ $wR_2 = 0.0683$

R indices (all data): $R_1 = 0.0301$ $wR_2 = 0.0690$

Restelektronendichte: $+0.446/-0.305 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Das Gegenion BF_4^- ist um die Achse B1-F2 rotationsfehlgeordnet. Beide Lagen konnten mit einer Besetzung von 60 : 40 anisotrop verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **12**.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	8719(5)	2666(2)	5202(2)	47(1)
C(1)	605(3)	4719(1)	7030(2)	28(1)
C(2)	3569(3)	4323(1)	7093(1)	25(1)
C(3)	3057(3)	4142(1)	6245(1)	28(1)
C(4)	4335(3)	3820(1)	5888(2)	35(1)
C(5)	5889(4)	4183(2)	6011(2)	70(1)
C(6)	3595(4)	3749(1)	5002(2)	44(1)
C(7)	4702(4)	3196(1)	6255(2)	48(1)
C(8)	2033(3)	6136(1)	6675(2)	33(1)
C(9)	2185(4)	5788(1)	5932(2)	46(1)
C(10)	250(3)	6270(1)	6631(2)	42(1)
C(11)	5299(3)	5944(1)	7712(2)	39(1)
C(12)	6181(3)	5545(2)	7245(2)	52(1)
C(13)	5576(4)	6609(1)	7550(3)	69(1)
C(14)	2531(3)	6214(1)	8388(2)	32(1)
C(15)	1029(4)	5946(1)	8595(2)	47(1)
C(16)	3860(4)	6296(1)	9148(2)	51(1)
C(17)	472(3)	4020(1)	9059(2)	30(1)
C(18)	1453(3)	4328(1)	9807(2)	37(1)
C(19)	-978(3)	4404(1)	8636(2)	38(1)
C(20)	3419(3)	3374(1)	8994(1)	27(1)
C(21)	4802(3)	3210(1)	8606(2)	33(1)
C(22)	2887(3)	2828(1)	9403(2)	40(1)
C(23)	378(3)	3291(1)	7641(2)	29(1)
C(24)	1379(3)	2855(1)	7274(2)	38(1)
C(25)	-910(3)	2946(1)	7952(2)	40(1)
Cl(1)	4842(1)	4766(1)	8900(1)	29(1)
O(1)	-563(2)	4725(1)	6586(1)	43(1)
P(1)	3121(1)	5764(1)	7599(1)	24(1)
P(2)	1717(1)	3796(1)	8367(1)	21(1)
Ru(1)	2569(1)	4703(1)	7792(1)	18(1)
F(1)	9962(13)	3039(7)	5278(8)	73(3)
F(3)	7290(7)	2869(3)	4630(4)	69(2)
F(4)	9084(9)	2099(4)	4979(4)	85(2)
F(1')	9770(20)	3169(10)	5404(12)	96(6)
F(3')	7936(12)	2715(4)	4455(6)	80(3)
F(4')	9750(15)	2152(6)	5323(6)	88(3)

F(2) 8080(2) 2607(1) 5845(1) 73(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **12**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B(1)	62(2)	37(2)	43(2)	8(2)	14(2)	-4(2)
C(1)	38(1)	18(1)	29(1)	4(1)	10(1)	-4(1)
C(2)	26(1)	24(1)	26(1)	0(1)	8(1)	-1(1)
C(3)	32(1)	26(1)	24(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(4)	34(1)	45(2)	27(1)	-13(1)	12(1)	-8(1)
C(5)	56(2)	103(3)	65(2)	-50(2)	41(2)	-42(2)
C(6)	60(2)	44(2)	27(1)	-8(1)	13(1)	-6(1)
C(7)	52(2)	57(2)	37(2)	-5(1)	14(1)	23(2)
C(8)	44(1)	23(1)	30(1)	9(1)	6(1)	0(1)
C(9)	66(2)	42(2)	30(1)	8(1)	12(1)	3(1)
C(10)	44(2)	35(2)	41(2)	5(1)	-5(1)	9(1)
C(11)	30(1)	31(1)	55(2)	7(1)	6(1)	-10(1)
C(12)	31(1)	60(2)	70(2)	6(2)	22(1)	-5(1)
C(13)	50(2)	37(2)	120(3)	16(2)	16(2)	-19(2)
C(14)	42(1)	19(1)	34(1)	-2(1)	5(1)	3(1)
C(15)	61(2)	38(2)	49(2)	-6(1)	29(2)	-2(1)
C(16)	67(2)	37(2)	38(2)	-12(1)	-7(1)	12(1)
C(17)	34(1)	25(1)	35(1)	2(1)	20(1)	0(1)
C(18)	45(2)	40(2)	30(1)	-3(1)	18(1)	4(1)
C(19)	30(1)	37(2)	52(2)	-2(1)	19(1)	4(1)
C(20)	29(1)	22(1)	27(1)	5(1)	2(1)	4(1)
C(21)	31(1)	29(1)	38(1)	2(1)	3(1)	10(1)
C(22)	47(2)	29(1)	40(2)	13(1)	6(1)	1(1)
C(23)	30(1)	21(1)	32(1)	2(1)	0(1)	-3(1)
C(24)	44(2)	32(1)	35(1)	-9(1)	7(1)	-2(1)
C(25)	38(1)	28(1)	55(2)	-4(1)	11(1)	-10(1)
Cl(1)	30(1)	27(1)	27(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
O(1)	28(1)	40(1)	58(1)	10(1)	1(1)	-3(1)
P(1)	25(1)	19(1)	27(1)	4(1)	4(1)	-2(1)
P(2)	23(1)	17(1)	23(1)	2(1)	7(1)	1(1)
Ru(1)	19(1)	16(1)	19(1)	1(1)	5(1)	0(1)
F(1)	50(3)	74(7)	91(5)	28(4)	9(3)	-17(3)
F(3)	66(3)	55(3)	68(4)	15(3)	-19(2)	-14(2)
F(4)	122(6)	63(3)	92(5)	-13(4)	66(4)	18(4)
F(1')	107(12)	61(8)	82(8)	41(7)	-51(8)	-50(8)
F(3')	110(8)	68(6)	48(4)	3(4)	-5(5)	-44(5)
F(4')	117(9)	64(5)	93(8)	1(6)	44(6)	21(6)
F(2)	59(1)	97(2)	70(1)	-18(1)	33(1)	-6(1)

**Kristallographische Daten von
[RuHCl(dppf)(PCy₃)] (13)**

Summenformel: C₅₂H₆₂ClP₃FeRu · ½CH₂Cl₂
Molekulargewicht: 1014.76

Kristallgröße:	0.20 x 0.20 x 0.08 mm		
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, $2.38 < \theta < 25.00^\circ$		
	$a = 10.696(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 77.15(3)^\circ$	
	$b = 13.138(3) \text{ \AA}$	$\beta = 80.40(3)^\circ$	
	$c = 17.222(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 82.02(3)^\circ$	
	$V = 2313.5(8) \text{ \AA}^3$		
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), $Z = 2$		
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.457 \text{ gcm}^{-3}$		
Absorption:	$\mu = 0.896 \text{ mm}^{-1}$		
Messung:	T = 173(2) K, ϕ -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 23.315 Reflexe gemessen, 7671 unabhängig [R(int) = 0.1346], 4869 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]		
Korrekturen:	LP-Korrektur		
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)		
Verfeinerung:	Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)		
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.18		
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0411$	$wR_2 = 0.0780$	
R indices (all data):	$R_1 = 0.0787$	$wR_2 = 0.0844$	
Restelektronendichte:	$+0.561/-0.801 \text{ e\AA}^{-3}$		

Das Wasserstoffatom H1 konnte in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit festgelegtem Temperaturfaktor U_{eq} verfeinert werden. Die Positionen aller anderen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **13**.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ru	8349(1)	2790(1)	2400(1)	14(1)
Fe	7371(1)	3390(1)	4844(1)	19(1)
Cl(1)	7802(1)	3979(1)	1154(1)	21(1)
Cl(2)	4947(2)	3934(2)	-89(1)	92(1)
P(1)	8973(1)	1399(1)	1651(1)	15(1)
P(2)	6951(1)	2059(1)	3377(1)	15(1)
P(3)	8509(1)	4246(1)	2900(1)	14(1)
C(10)	10100(4)	2035(3)	807(2)	15(1)
C(11)	10836(4)	1384(4)	196(2)	19(1)

C(12)	11445(5)	2126(4)	-556(2)	22(1)
C(13)	12292(5)	2837(4)	-348(3)	28(1)
C(14)	11592(5)	3434(4)	295(2)	21(1)
C(15)	11014(4)	2662(4)	1046(2)	18(1)
C(20)	9810(5)	155(4)	2171(2)	20(1)
C(21)	10012(5)	-797(4)	1758(3)	25(1)
C(22)	10599(6)	-1772(4)	2288(3)	34(1)
C(23)	11884(5)	-1589(4)	2493(3)	35(1)
C(24)	11716(5)	-669(4)	2904(3)	30(1)
C(25)	11086(5)	330(4)	2402(3)	25(1)
C(30)	7864(5)	919(4)	1109(2)	19(1)
C(31)	7319(5)	1760(4)	445(3)	27(1)
C(32)	6376(5)	1331(4)	52(3)	32(1)
C(33)	5291(5)	910(4)	676(3)	31(1)
C(34)	5795(5)	56(4)	1329(3)	29(1)
C(35)	6775(5)	424(4)	1717(3)	22(1)
C(40)	5326(4)	2181(4)	3116(2)	19(1)
C(41)	4302(5)	1791(4)	3689(3)	30(1)
C(42)	3085(5)	1917(5)	3492(3)	33(1)
C(43)	2834(5)	2462(4)	2735(3)	29(1)
C(44)	3820(5)	2855(4)	2174(3)	26(1)
C(45)	5054(5)	2721(4)	2361(3)	21(1)
C(50)	7307(5)	641(4)	3788(2)	20(1)
C(51)	8430(5)	329(4)	4138(2)	23(1)
C(52)	8751(5)	-728(4)	4467(3)	31(1)
C(53)	7999(6)	-1482(4)	4444(3)	31(1)
C(54)	6879(6)	-1178(4)	4108(3)	33(1)
C(55)	6526(5)	-129(4)	3786(2)	24(1)
C(60)	10017(4)	4804(3)	2423(2)	16(1)
C(61)	10207(5)	5209(4)	1590(2)	20(1)
C(62)	11309(5)	5648(4)	1221(3)	26(1)
C(63)	12251(5)	5699(4)	1669(3)	32(1)
C(64)	12076(5)	5302(5)	2485(3)	41(2)
C(65)	10963(5)	4858(4)	2872(3)	28(1)
C(70)	7379(4)	5431(4)	2710(2)	15(1)
C(71)	6161(4)	5349(4)	2520(2)	18(1)
C(72)	5327(5)	6243(4)	2356(3)	27(1)
C(73)	5657(5)	7224(4)	2373(3)	30(1)
C(74)	6850(5)	7304(4)	2565(3)	28(1)
C(75)	7685(5)	6425(4)	2727(2)	23(1)
C(80)	8628(4)	4120(4)	3952(2)	17(1)
C(81)	9279(5)	3238(4)	4445(3)	26(1)
C(82)	9077(5)	3400(5)	5250(3)	32(1)
C(83)	8315(5)	4357(5)	5266(3)	36(1)
C(84)	8048(5)	4816(4)	4479(2)	25(1)
C(85)	6475(4)	2498(4)	4337(2)	19(1)
C(86)	6697(5)	1957(4)	5137(2)	24(1)
C(87)	6078(5)	2562(4)	5692(3)	25(1)
C(88)	5452(5)	3482(4)	5271(3)	26(1)
C(89)	5674(4)	3441(4)	4440(2)	21(1)
C(90)	4755(4)	5117(4)	-380(2)	112(8)
H(1)	9240(100)	2220(80)	2980(50)	168

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **13**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru	19(1)	12(1)	11(1)	-3(1)	0(1)	-4(1)
Fe	21(1)	27(1)	11(1)	-6(1)	0(1)	-7(1)
Cl(1)	32(1)	18(1)	15(1)	-3(1)	-5(1)	-4(1)
Cl(2)	77(2)	75(2)	129(2)	-44(1)	29(1)	-37(1)
P(1)	21(1)	14(1)	12(1)	-4(1)	-2(1)	-4(1)
P(2)	19(1)	16(1)	11(1)	-2(1)	-1(1)	-5(1)
P(3)	17(1)	14(1)	12(1)	-3(1)	-2(1)	-5(1)
C(10)	21(2)	14(2)	12(2)	-9(2)	1(2)	-3(2)
C(11)	20(3)	18(3)	18(2)	-6(2)	1(2)	-1(2)
C(12)	29(3)	23(3)	15(2)	-9(2)	6(2)	-5(2)
C(13)	29(3)	32(3)	20(2)	-4(2)	3(2)	-5(2)
C(14)	29(3)	15(3)	23(2)	-4(2)	-2(2)	-9(2)
C(15)	20(2)	22(3)	13(2)	-3(2)	-3(2)	-4(2)
C(20)	30(3)	19(3)	11(2)	-2(2)	-2(2)	-7(2)
C(21)	39(3)	19(3)	20(2)	-6(2)	-10(2)	-2(2)
C(22)	50(4)	17(3)	37(3)	-7(2)	-17(3)	1(3)
C(23)	35(3)	27(3)	38(3)	-3(2)	-11(2)	9(3)
C(24)	41(3)	22(3)	28(3)	1(2)	-18(2)	-2(3)
C(25)	29(3)	20(3)	27(2)	-3(2)	-12(2)	0(2)
C(30)	25(3)	12(2)	22(2)	-7(2)	-4(2)	-3(2)
C(31)	33(3)	25(3)	28(3)	-7(2)	-10(2)	-9(2)
C(32)	38(3)	31(3)	35(3)	-15(2)	-22(3)	1(3)
C(33)	28(3)	25(3)	51(3)	-21(2)	-17(3)	-2(3)
C(34)	25(3)	25(3)	43(3)	-14(2)	-2(2)	-11(2)
C(35)	24(3)	19(3)	22(2)	-3(2)	-2(2)	-5(2)
C(40)	19(2)	25(3)	18(2)	-12(2)	-3(2)	-6(2)
C(41)	28(3)	45(4)	17(2)	-2(2)	-2(2)	-12(3)
C(42)	17(3)	58(4)	26(3)	-10(2)	5(2)	-16(3)
C(43)	18(3)	41(3)	33(3)	-12(2)	-10(2)	-1(2)
C(44)	24(3)	33(3)	24(2)	-8(2)	-11(2)	-2(2)
C(45)	25(3)	19(3)	20(2)	-5(2)	-2(2)	-3(2)
C(50)	26(3)	22(3)	10(2)	-2(2)	2(2)	-6(2)
C(51)	24(3)	27(3)	17(2)	-1(2)	3(2)	-6(2)
C(52)	42(3)	28(3)	17(2)	3(2)	-1(2)	-2(3)
C(53)	48(4)	20(3)	20(2)	1(2)	3(2)	0(3)
C(54)	53(4)	25(3)	19(2)	-3(2)	8(2)	-18(3)
C(55)	35(3)	23(3)	16(2)	-2(2)	1(2)	-13(2)
C(60)	20(2)	10(2)	15(2)	-2(2)	2(2)	-7(2)
C(61)	24(3)	21(3)	15(2)	-3(2)	-1(2)	-6(2)
C(62)	30(3)	25(3)	26(2)	-6(2)	-1(2)	-8(2)
C(63)	27(3)	40(4)	29(3)	-5(2)	6(2)	-17(3)
C(64)	29(3)	72(5)	27(3)	-8(3)	-6(2)	-23(3)
C(65)	25(3)	45(4)	13(2)	0(2)	-2(2)	-15(3)
C(70)	13(2)	20(3)	12(2)	-2(2)	2(2)	-4(2)
C(71)	18(2)	18(3)	16(2)	-3(2)	4(2)	-6(2)
C(72)	16(3)	38(3)	24(2)	-4(2)	3(2)	-2(2)
C(73)	28(3)	22(3)	29(3)	2(2)	6(2)	7(2)
C(74)	37(3)	18(3)	24(2)	-6(2)	6(2)	2(2)
C(75)	26(3)	21(3)	22(2)	-9(2)	1(2)	-4(2)
C(80)	17(2)	21(3)	13(2)	-4(2)	-4(2)	-3(2)
C(81)	19(3)	36(3)	21(2)	-4(2)	3(2)	-6(2)
C(82)	35(3)	47(4)	15(2)	-1(2)	-10(2)	-10(3)
C(83)	44(4)	57(4)	13(2)	-14(2)	3(2)	-25(3)
C(84)	35(3)	30(3)	14(2)	-14(2)	3(2)	-13(2)
C(85)	20(3)	22(3)	14(2)	4(2)	-4(2)	-4(2)
C(86)	28(3)	29(3)	14(2)	-1(2)	-6(2)	-3(2)

C(87)	29(3)	32(3)	14(2)	-5(2)	1(2)	-8(2)
C(88)	27(3)	27(3)	24(3)	-12(2)	4(2)	-6(2)
C(89)	24(3)	26(3)	17(2)	-7(2)	-5(2)	-6(2)
C(90)	180(20)	55(11)	105(14)	-4(10)	-85(15)	28(13)

Kristallographische Daten von
[RuCl{(E)-(CH=CHPh)}(N₂)(PiPr₃)₂] (14)

Summenformel:	C ₂₆ H ₄₉ ClN ₂ P ₂ Ru	
Molekulargewicht:	588.13	
Kristallgröße:	0.40 x 0.24 x 0.12 mm	
Zellkonstanten:	mit 9596 Reflexen, 2.23 < θ < 28.22°	
	a = 16.4389(8) Å	
	b = 10.9929(5) Å β = 105.4450(10)°	
	c = 17.0126(8) Å	
	V = 2963.3(2) Å ³	
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4	
Dichte:	d _{ber.} = 1.318 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 0.743 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 41784 Reflexe gemessen, 5210 unabhängig [R(int) = 0.0291], 5026 beobachtet [I > 2 σ (I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	331 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.74	
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	R ₁ = 0.0363	wR ₂ = 0.0819
R indices (all data):	R ₁ = 0.0379	wR ₂ = 0.0827
Restelektronendichte:	+1.025/-0.343 eÅ ⁻³	

Der Cl- und der N₂-Ligand sind positionsfehlgeordnet (Besetzungsfaktoren 80 : 20). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **14**.

	x	y	z	U(eq)
Ru	2705(1)	7952(1)	83(1)	22(1)
Cl	3781(1)	7915(1)	-630(1)	31(1)
N(1)	1934(4)	8098(5)	710(3)	28(1)
N(2)	1491(4)	8176(7)	1083(5)	40(2)
Cl [^]	1805(6)	8220(8)	1005(6)	33(2)
N(1 [^])	3385(12)	7732(14)	-568(10)	39(5)
N(2 [^])	3831(17)	7710(30)	-931(14)	60(9)
P(1)	2208(1)	9852(1)	-568(1)	28(1)
P(2)	3395(1)	6299(1)	921(1)	24(1)
C(1)	1926(2)	6862(3)	-685(2)	35(1)
C(2)	1200(2)	6374(3)	-717(2)	43(1)
C(3)	772(2)	5434(3)	-1318(2)	42(1)
C(4)	37(2)	4947(3)	-1231(2)	45(1)
C(5)	-395(2)	4066(4)	-1749(3)	60(1)
C(6)	-89(3)	3649(3)	-2379(3)	65(1)
C(7)	648(3)	4135(4)	-2469(2)	61(1)
C(8)	1067(2)	5006(4)	-1945(3)	54(1)
C(10)	2303(2)	10083(3)	-1616(2)	42(1)
C(11)	1864(3)	9108(4)	-2211(2)	56(1)
C(12)	2059(3)	11349(4)	-1980(3)	67(1)
C(13)	2893(2)	11059(3)	33(2)	43(1)
C(14)	2876(3)	10995(3)	927(2)	64(1)
C(15)	3794(3)	11003(4)	-45(4)	80(2)
C(16)	1137(2)	10310(3)	-506(2)	38(1)
C(17)	929(2)	11660(3)	-534(3)	56(1)
C(18)	442(2)	9607(4)	-1102(3)	56(1)
C(20)	4038(2)	5245(2)	476(2)	27(1)
C(21)	3555(2)	4690(3)	-338(2)	37(1)
C(22)	4520(2)	4279(3)	1055(2)	39(1)
C(23)	4194(2)	6963(3)	1799(2)	33(1)
C(24)	4886(2)	7645(3)	1535(2)	51(1)
C(25)	3779(3)	7806(3)	2300(2)	52(1)
C(26)	2717(2)	5375(3)	1421(2)	34(1)
C(27)	3143(2)	4798(3)	2246(2)	50(1)
C(28)	2199(2)	4425(3)	858(2)	44(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **14**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru	24(1)	19(1)	23(1)	0(1)	6(1)	2(1)
Cl	30(1)	31(1)	38(1)	7(1)	18(1)	2(1)
N(1)	35(3)	25(2)	24(3)	-4(2)	7(2)	3(2)
N(2)	45(4)	38(2)	41(3)	-2(2)	18(3)	-1(3)
Cl [^]	44(5)	31(3)	28(4)	0(3)	18(4)	1(4)
N(1 [^])	31(9)	37(9)	61(11)	32(7)	34(9)	6(7)
N(2 [^])	73(14)	77(17)	53(15)	50(13)	56(13)	53(12)
P(1)	28(1)	21(1)	32(1)	3(1)	4(1)	4(1)
P(2)	27(1)	19(1)	24(1)	0(1)	6(1)	3(1)
C(1)	39(2)	26(2)	32(2)	-5(1)	-3(1)	-2(1)
C(2)	43(2)	43(2)	42(2)	-1(2)	10(2)	1(2)

C(3)	40(2)	31(2)	43(2)	7(1)	-10(2)	-1(1)
C(4)	51(2)	42(2)	43(2)	3(2)	13(2)	3(2)
C(5)	34(2)	46(2)	95(3)	13(2)	6(2)	-9(2)
C(6)	72(3)	35(2)	62(3)	-13(2)	-28(2)	3(2)
C(7)	79(3)	62(3)	43(2)	2(2)	17(2)	21(2)
C(8)	41(2)	50(2)	73(3)	14(2)	19(2)	-2(2)
C(10)	49(2)	38(2)	42(2)	14(2)	18(2)	11(2)
C(11)	78(3)	57(2)	33(2)	8(2)	17(2)	6(2)
C(12)	103(4)	45(2)	63(3)	25(2)	39(3)	21(2)
C(13)	40(2)	22(2)	60(2)	0(2)	0(2)	-1(1)
C(14)	89(3)	33(2)	52(2)	-4(2)	-17(2)	-13(2)
C(15)	44(2)	45(2)	144(5)	-23(3)	11(3)	-12(2)
C(16)	35(2)	37(2)	41(2)	3(1)	9(1)	11(1)
C(17)	51(2)	44(2)	72(3)	3(2)	13(2)	21(2)
C(18)	32(2)	57(2)	73(3)	-10(2)	5(2)	4(2)
C(20)	29(1)	22(1)	34(2)	0(1)	12(1)	5(1)
C(21)	40(2)	33(2)	38(2)	-9(1)	12(1)	6(1)
C(22)	43(2)	31(2)	43(2)	3(1)	13(2)	12(1)
C(23)	38(2)	28(2)	28(2)	-3(1)	-2(1)	5(1)
C(24)	45(2)	48(2)	52(2)	-10(2)	-1(2)	-15(2)
C(25)	60(2)	49(2)	39(2)	-19(2)	-1(2)	9(2)
C(26)	39(2)	30(2)	40(2)	9(1)	20(1)	5(1)
C(27)	61(2)	52(2)	40(2)	16(2)	19(2)	1(2)
C(28)	42(2)	36(2)	53(2)	14(2)	12(2)	-6(2)

Kristallographische Daten von

$[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{CH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2)\text{Me-}\kappa\text{-P}\}\text{RuCl}_2]$ (15)

Summenformel:	$\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{PRu} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molekulargewicht:	693.44
Kristallgröße:	0.45 x 0.45 x 0.26 mm
Zellkonstanten:	mit 8577 Reflexen, $2.360 < \theta < 28.195^\circ$ a = 19.6248(12) Å b = 19.7405(12) Å c = 8.0340(5) Å V = 3112.4(3) Å ³
Raumgruppe:	orthorhombisch, Pna2 ₁ (No. 33), Z = 4
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.480 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.919 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 39768 Reflexe gemessen, 5284 unabhängig [R(int) = 0.0451], 5222 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]

Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	344 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.36	
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.0669$	$wR_2 = 0.1549$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0676$	$wR_2 = 0.1552$
Restelektronendichte:	$+1.630/-1.256 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül CH_2Cl_2 . Es wurde eine Zwillingsverfeinerung (TWIN) mit der Matrix $(1\ 0\ 0 \mid 0\ -1\ 0 \mid 0\ 0\ -1)$ durchgeführt.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **15**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1838(5)	5936(5)	9170(13)	43(2)
C(2)	2430(4)	4586(5)	8670(12)	34(2)
C(3)	1815(4)	4122(5)	9072(12)	35(2)
C(4)	1313(4)	4092(4)	7679(12)	28(2)
C(5)	646(4)	4346(5)	7899(12)	37(2)
C(6)	202(4)	4406(5)	6574(13)	40(3)
C(7)	370(5)	4189(5)	4986(15)	43(3)
C(8)	1050(5)	3948(5)	4710(12)	41(2)
C(9)	1497(4)	3869(4)	6095(16)	40(2)
C(10)	2881(4)	4754(4)	10129(12)	30(2)
C(11)	3216(4)	4128(4)	10890(13)	33(2)
C(12)	3870(5)	3949(6)	10440(13)	48(3)
C(13)	4160(6)	3372(6)	11070(20)	66(3)
C(14)	3845(8)	2958(6)	12137(17)	71(4)
C(15)	3184(8)	3134(6)	12651(14)	67(4)
C(16)	2872(5)	3725(5)	12007(12)	47(3)
C(17)	2828(4)	5755(4)	6563(11)	27(2)
C(18)	3204(4)	5280(5)	5352(12)	36(2)
C(19)	3858(4)	4947(4)	6050(20)	36(2)
C(20)	3974(4)	4265(5)	5719(16)	43(3)
C(21)	4589(5)	3967(5)	6255(17)	57(3)
C(22)	5078(5)	4349(6)	7041(14)	53(3)
C(23)	4951(5)	5014(6)	7332(15)	49(3)
C(24)	4358(4)	5312(5)	6803(13)	39(2)
C(25)	2629(4)	6439(4)	5753(14)	36(2)
C(26)	3244(4)	6886(5)	5441(13)	41(3)
C(27)	3507(5)	6972(5)	3857(17)	55(3)
C(28)	4069(6)	7357(6)	3510(20)	72(4)
C(29)	4382(6)	7695(6)	4810(30)	82(5)
C(30)	4149(5)	7614(6)	6400(20)	74(5)

C(31)	3569(6)	7199(6)	6736(18)	61(3)
C(32)	1251(8)	7184(8)	2846(17)	82(4)
Cl(1)	608(1)	5998(1)	6206(3)	34(1)
Cl(2)	1602(1)	5320(1)	3323(3)	37(1)
Cl(3)	1991(2)	7589(2)	2241(5)	83(1)
Cl(4)	675(1)	7080(2)	1217(5)	68(1)
P(1)	2082(1)	5337(1)	7516(3)	27(1)
Ru	1169(1)	4918(1)	5953(1)	26(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **15**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	43(5)	42(6)	42(6)	-6(5)	-3(4)	9(4)
C(2)	35(5)	33(5)	34(5)	9(4)	2(4)	5(4)
C(3)	38(5)	35(5)	31(5)	7(4)	-1(4)	-1(4)
C(4)	13(3)	29(5)	42(6)	11(4)	-3(3)	-6(3)
C(5)	34(5)	42(5)	34(5)	-3(4)	19(4)	-19(4)
C(6)	20(4)	49(6)	50(6)	18(5)	4(4)	-7(4)
C(7)	39(6)	31(5)	59(7)	4(5)	-18(5)	-28(4)
C(8)	42(5)	53(6)	28(5)	-15(5)	17(4)	-23(5)
C(9)	31(4)	33(4)	56(6)	5(6)	9(5)	-4(3)
C(10)	21(4)	34(5)	36(5)	0(4)	-10(3)	-3(3)
C(11)	28(4)	47(4)	25(4)	0(5)	7(4)	-6(3)
C(12)	41(5)	59(6)	44(7)	-1(5)	4(4)	9(5)
C(13)	64(7)	68(7)	66(8)	-12(9)	-30(8)	30(6)
C(14)	109(12)	42(7)	62(9)	2(6)	-31(8)	32(7)
C(15)	113(11)	57(7)	30(6)	15(5)	-6(6)	-30(7)
C(16)	45(6)	56(6)	42(6)	5(5)	-4(4)	-5(5)
C(17)	12(3)	31(4)	37(5)	-2(3)	-2(3)	-4(3)
C(18)	26(4)	37(5)	44(6)	-1(4)	-1(3)	-7(4)
C(19)	26(3)	46(4)	35(5)	0(6)	3(5)	-4(3)
C(20)	22(4)	48(5)	59(8)	-8(6)	6(5)	-4(3)
C(21)	51(6)	48(5)	73(9)	-5(6)	18(6)	9(4)
C(22)	27(5)	71(8)	62(7)	9(6)	4(5)	21(5)
C(23)	30(5)	60(7)	55(7)	-1(5)	-8(5)	1(4)
C(24)	31(5)	34(5)	53(6)	0(4)	12(4)	3(4)
C(25)	32(4)	38(4)	37(6)	-4(5)	-3(4)	2(3)
C(26)	20(4)	35(5)	69(8)	2(5)	4(4)	-3(4)
C(27)	41(6)	41(6)	82(9)	18(6)	11(6)	3(4)
C(28)	41(6)	49(7)	125(13)	32(8)	27(7)	5(5)
C(29)	30(6)	36(7)	179(18)	23(9)	6(9)	-4(5)
C(30)	22(5)	40(6)	160(17)	-31(8)	-1(7)	-6(4)
C(31)	41(6)	51(7)	92(10)	-17(7)	1(6)	7(5)
C(32)	106(11)	93(11)	46(8)	4(7)	-1(7)	-20(9)
Cl(1)	29(1)	44(1)	30(1)	4(1)	2(1)	7(1)
Cl(2)	27(1)	60(1)	23(1)	7(1)	4(1)	-5(1)
Cl(3)	53(2)	98(3)	98(3)	26(2)	-15(2)	-17(2)
Cl(4)	53(1)	62(2)	87(3)	-5(2)	-2(2)	-3(1)
P(1)	22(1)	31(1)	28(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
Ru	19(1)	33(1)	25(1)	3(1)	0(1)	-2(1)

Kristallographische Daten von
[RuHCl(CO)(PhOCH₂CH₂PtBu₂-κ-P)₂] (16)

Summenformel:	C ₃₃ H ₅₅ ClO ₃ P ₂ Ru
Molekulargewicht:	698.23
Kristallgröße:	0.25 x 0.25 x 0.1 mm
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, 2.23 < θ < 25.00° a = 11.676(2) Å α = 79.57(3)° b = 12.255(3) Å β = 68.26(3)° c = 13.537(3) Å γ = 82.44(3)° V = 1765.1(6) Å ³
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	d _{ber.} = 1.314 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 0.640 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, φ-scan, 2θ(max) = 50.00°, 16057 Reflexe gemessen, 5845 unabhängig [R(int) = 0.0533], 4320 beobachtet [I > 2σ(I)]
Korrekturen:	LP-Korrektur
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	374 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.63
R-Werte für [I > 2σ(I)]:	R ₁ = 0.0509 wR ₂ = 0.1398
R indices (all data):	R ₁ = 0.0699 wR ₂ = 0.1464
Restelektronendichte:	+1.924/-0.567 eÅ ⁻³

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Der Extinktionskoeffizient wurde auf 0.0000(8) verfeinert. Der hydridische Wasserstoff konnte nicht lokalisiert werden.

Tabelle 1: Atomparameter (x 10⁴) und isotrope Temperaturfaktoren (Å² x 10³) von **16**.

	x	y	z	U(eq)
Ru	6378(1)	7838(1)	2579(1)	22(1)
P(1)	4164(1)	7978(1)	3220(1)	23(1)

P(2)	8596(1)	7655(1)	1847(1)	22(1)
Cl	6370(2)	7416(2)	4397(1)	72(1)
O(1)	3640(4)	7814(3)	451(3)	37(1)
O(2)	9109(4)	7693(4)	-1311(3)	45(1)
O(3)	6357(5)	9271(5)	570(6)	87(2)
C(1)	6368(5)	8705(5)	1334(6)	38(1)
C(2)	3569(4)	8169(4)	2109(4)	28(1)
C(3)	3958(5)	7292(4)	1359(4)	30(1)
C(4)	9205(5)	7877(4)	357(4)	31(1)
C(5)	8663(5)	7240(4)	-196(4)	35(1)
C(10)	3694(5)	7188(4)	-310(4)	28(1)
C(11)	3531(6)	7803(5)	-1219(5)	46(2)
C(12)	3521(7)	7284(5)	-2043(6)	58(2)
C(13)	3659(6)	6140(5)	-1947(5)	46(2)
C(14)	3805(5)	5539(5)	-1052(5)	40(1)
C(15)	3830(5)	6048(4)	-219(4)	34(1)
C(20)	8625(5)	7342(5)	-1972(4)	35(1)
C(21)	9299(6)	7556(6)	-3063(5)	50(2)
C(22)	8872(6)	7270(7)	-3803(5)	58(2)
C(23)	7778(6)	6768(5)	-3455(5)	49(2)
C(24)	7112(6)	6556(5)	-2385(5)	49(2)
C(25)	7530(6)	6830(5)	-1637(5)	45(1)
C(30)	3435(5)	9295(4)	3840(5)	36(1)
C(31)	2025(6)	9424(6)	4204(6)	59(2)
C(32)	3818(9)	9363(7)	4766(8)	83(3)
C(33)	3952(9)	10273(5)	2972(7)	90(3)
C(40)	3405(5)	6707(4)	4136(4)	31(1)
C(41)	4259(5)	5687(4)	3744(5)	41(1)
C(42)	3269(6)	6702(6)	5314(5)	48(2)
C(43)	2118(5)	6585(5)	4126(5)	47(2)
C(50)	9283(4)	8837(4)	2125(4)	28(1)
C(51)	10599(5)	9047(5)	1355(5)	44(1)
C(52)	9263(6)	8678(5)	3271(5)	47(2)
C(53)	8452(5)	9891(4)	1969(5)	41(1)
C(60)	9379(5)	6255(4)	2202(4)	31(1)
C(61)	9237(10)	6007(6)	3372(6)	80(3)
C(62)	8727(9)	5373(5)	2000(8)	80(3)
C(63)	10740(7)	6146(7)	1543(10)	114(5)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **16**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru	19(1)	28(1)	20(1)	-3(1)	-9(1)	-1(1)
P(1)	19(1)	29(1)	23(1)	-8(1)	-9(1)	1(1)
P(2)	18(1)	29(1)	20(1)	-2(1)	-7(1)	-4(1)
Cl	33(1)	145(2)	35(1)	0(1)	-15(1)	-6(1)
O(1)	56(2)	33(2)	31(2)	-8(2)	-27(2)	6(2)
O(2)	46(2)	73(3)	21(2)	-4(2)	-12(2)	-25(2)
O(3)	46(3)	81(4)	121(6)	-23(4)	-11(3)	-9(3)
C(1)	19(3)	43(3)	55(4)	-17(3)	-11(3)	-4(2)
C(2)	25(2)	36(3)	26(3)	-8(2)	-13(2)	3(2)
C(3)	33(3)	37(3)	25(3)	-2(2)	-16(2)	2(2)
C(4)	25(3)	41(3)	25(3)	-3(2)	-7(2)	-5(2)
C(5)	45(3)	39(3)	19(3)	-4(2)	-7(2)	-4(2)
C(10)	30(3)	38(3)	20(3)	-9(2)	-12(2)	1(2)
C(11)	70(4)	36(3)	41(3)	-5(3)	-32(3)	5(3)
C(12)	72(5)	42(3)	67(5)	0(3)	-38(4)	5(3)

C(13)	46(3)	47(3)	51(4)	-22(3)	-20(3)	4(3)
C(14)	46(3)	35(3)	39(3)	-11(2)	-15(3)	2(2)
C(15)	39(3)	35(3)	26(3)	-4(2)	-14(2)	5(2)
C(20)	34(3)	47(3)	20(3)	-7(2)	-8(2)	1(2)
C(21)	42(3)	85(5)	23(3)	-7(3)	-10(3)	-9(3)
C(22)	47(4)	101(6)	22(3)	-12(3)	-10(3)	6(4)
C(23)	58(4)	64(4)	36(3)	-20(3)	-30(3)	11(3)
C(24)	51(4)	60(4)	43(4)	-1(3)	-24(3)	-15(3)
C(25)	50(4)	63(4)	25(3)	-6(3)	-15(3)	-16(3)
C(30)	32(3)	37(3)	41(3)	-20(2)	-10(2)	6(2)
C(31)	40(4)	70(4)	74(5)	-42(4)	-22(3)	20(3)
C(32)	110(7)	77(5)	108(7)	-68(5)	-80(6)	35(5)
C(33)	98(7)	35(3)	93(6)	-26(4)	24(5)	-3(4)
C(40)	27(3)	41(3)	26(3)	-3(2)	-10(2)	-8(2)
C(41)	44(3)	34(3)	40(3)	5(2)	-14(3)	-6(2)
C(42)	48(4)	69(4)	26(3)	3(3)	-11(3)	-17(3)
C(43)	36(3)	66(4)	41(4)	1(3)	-17(3)	-20(3)
C(50)	28(3)	33(2)	25(3)	-2(2)	-13(2)	-7(2)
C(51)	31(3)	52(3)	50(4)	-10(3)	-11(3)	-12(2)
C(52)	64(4)	53(3)	37(3)	-3(3)	-28(3)	-21(3)
C(53)	44(3)	37(3)	51(4)	-9(3)	-26(3)	-4(2)
C(60)	26(3)	32(3)	35(3)	-4(2)	-11(2)	0(2)
C(61)	137(8)	56(4)	58(5)	-7(4)	-62(5)	32(5)
C(62)	126(8)	29(3)	123(8)	-2(4)	-94(7)	4(4)
C(63)	33(4)	58(5)	179(11)	39(6)	13(5)	19(3)

Kristallographische Daten von

[RuCl(=C=C=CPh₂)(κ²-O,P-MeOCH₂CH₂PCy₂)₂] (17)

Summenformel:	C ₄₅ H ₆₈ ClF ₆ O ₂ P ₃ Ru · C ₁₅ H ₁₂ O · C ₃ H ₆ O
Molekulargewicht:	1250.75
Kristallgröße:	0.25 x 0.25 x 0.10 mm
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, 2.19 < θ < 28.05° a = 13.272(3) Å α = 107.00(3)° b = 15.701(3) Å β = 110.32(3)° c = 16.934(3) Å γ = 98.76(3)° V = 3034.9(11) Å ³
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	d _{ber.} = 1.369 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 0.446 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, φ-scan, 2θ(max) = 56.10°, 40584 Reflexe gemessen, 13532 unabhängig [R(int) = 0.0579], 8150 beobachtet [I > 2σ(I)]
Korrekturen:	LP-Korrektur

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	750 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	18.04	
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.0484$	$wR_2 = 0.1093$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0910$	$wR_2 = 0.1248$
Restelektronendichte:	$+1.168/-1.34 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Das PF_6 -Gegenion ist fehlgeordnet. Die beiden unabhängigen Positionen wurden unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) verfeinert (Besetzungsfaktoren F1-F6: F1'-F6' = 60 : 40). Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich weiterhin ein Molekül Aceton und ein Molekül 3,3-Diphenylpropin-3-ol.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **17**.

	x	y	z	U(eq)
Ru	8420(1)	7672(1)	7260(1)	22(1)
Cl(1)	9056(1)	7699(1)	8791(1)	30(1)
O(1)	8904(2)	6344(1)	6998(2)	27(1)
O(2)	6705(2)	6865(2)	7042(2)	36(1)
O(3)	6271(2)	14733(2)	11452(2)	43(1)
P(1)	10172(1)	8289(1)	7431(1)	21(1)
P(2)	7454(1)	7220(1)	5675(1)	27(1)
P(3)	2717(1)	6934(1)	4957(1)	51(1)
F(1)	3902(11)	7646(10)	5511(8)	79(3)
F(2)	2874(8)	6817(7)	4011(5)	74(2)
F(3)	1546(7)	6103(5)	4356(8)	88(3)
F(4)	3108(9)	6113(6)	5232(7)	82(2)
F(5)	2478(6)	7890(5)	4849(7)	82(2)
F(6)	2342(13)	6997(7)	5759(8)	90(3)
F(1 [^])	3991(16)	7576(15)	5728(12)	76(4)
F(2 [^])	3175(11)	6687(11)	4245(9)	74(3)
F(3 [^])	1519(10)	6437(8)	4301(12)	69(3)
F(4 [^])	3267(11)	6119(9)	4940(8)	73(3)
F(5 [^])	2036(9)	7606(8)	4754(10)	77(3)
F(6 [^])	2506(17)	7313(10)	5864(12)	75(3)
C(1)	8082(3)	8788(2)	7468(2)	24(1)
C(2)	7829(3)	9552(2)	7615(2)	24(1)
C(3)	7557(3)	10365(2)	7724(2)	24(1)
C(4)	10586(3)	7228(2)	7027(2)	29(1)
C(5)	10098(3)	6482(2)	7301(3)	31(1)
C(6)	8412(3)	5603(2)	7215(3)	38(1)
C(7)	6368(4)	6206(3)	5461(3)	49(1)
C(8)	5846(3)	6453(3)	6112(4)	55(1)

C(9)	6248(4)	7167(3)	7681(4)	57(1)
C(10)	6444(3)	10417(2)	7674(2)	25(1)
C(11)	6272(3)	11262(2)	8085(3)	31(1)
C(12)	5260(3)	11292(3)	8137(3)	36(1)
C(13)	4395(3)	10488(3)	7773(3)	37(1)
C(14)	4534(3)	9644(3)	7333(3)	36(1)
C(15)	5544(3)	9607(2)	7290(3)	31(1)
C(20)	8431(3)	11213(2)	7923(2)	26(1)
C(21)	9484(3)	11459(2)	8629(3)	31(1)
C(22)	10322(3)	12218(3)	8785(3)	41(1)
C(23)	10115(4)	12730(3)	8242(3)	46(1)
C(24)	9069(4)	12505(3)	7547(3)	46(1)
C(25)	8216(3)	11757(2)	7396(3)	35(1)
C(30)	11238(3)	8898(2)	8617(2)	26(1)
C(31)	10944(3)	9698(2)	9184(2)	28(1)
C(32)	11729(3)	10022(3)	10181(3)	38(1)
C(33)	12942(3)	10331(3)	10333(3)	42(1)
C(34)	13255(3)	9576(3)	9753(3)	42(1)
C(35)	12454(3)	9213(3)	8743(3)	34(1)
C(40)	10361(3)	8968(2)	6738(2)	24(1)
C(41)	10431(3)	9996(2)	7176(2)	25(1)
C(42)	10387(3)	10488(2)	6514(3)	29(1)
C(43)	11312(3)	10399(2)	6188(3)	34(1)
C(44)	11293(3)	9391(3)	5790(3)	36(1)
C(45)	11319(3)	8883(2)	6436(3)	30(1)
C(50)	8166(4)	6810(3)	4888(3)	50(1)
C(51)	8257(4)	5815(3)	4806(3)	50(1)
C(52)	9104(5)	5615(3)	4354(4)	62(1)
C(53)	8743(4)	5713(3)	3470(3)	52(1)
C(54)	8562(4)	6655(3)	3542(3)	51(1)
C(55)	7774(5)	6895(3)	3972(3)	56(1)
C(60)	6663(3)	8029(2)	5327(2)	27(1)
C(61)	7436(3)	8937(2)	5454(2)	27(1)
C(62)	6776(3)	9633(2)	5299(3)	33(1)
C(63)	5817(4)	9232(3)	4361(3)	42(1)
C(64)	5045(3)	8335(3)	4238(3)	44(1)
C(65)	5676(3)	7617(2)	4385(3)	36(1)
C(70)	7288(3)	13832(2)	10797(3)	32(1)
C(71)	8058(4)	14661(3)	11021(3)	44(1)
C(72)	8972(4)	14656(3)	10802(4)	52(1)
C(73)	9131(4)	13832(3)	10361(3)	46(1)
C(74)	8373(3)	13002(3)	10145(3)	43(1)
C(75)	7463(3)	13009(3)	10363(3)	40(1)
C(76)	6268(3)	13801(2)	11033(3)	35(1)
C(77)	6380(4)	13336(3)	11698(3)	42(1)
C(78)	6487(4)	13029(4)	12264(4)	58(1)
C(80)	5173(3)	13311(2)	10173(3)	35(1)
C(81)	4927(3)	13714(3)	9530(3)	42(1)
C(82)	3932(4)	13323(3)	8750(3)	49(1)
C(83)	3180(3)	12528(3)	8610(3)	44(1)
C(84)	3424(4)	12120(3)	9241(3)	46(1)
C(85)	4415(2)	12523(1)	10052(2)	40(1)
C(102)	3165(2)	5932(1)	1937(2)	81(2)
O(100)	4619(2)	5183(1)	2035(2)	70(1)
C(100)	2855(2)	4277(1)	832(2)	64(1)
C(101)	3623(2)	5121(1)	1622(2)	51(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **17**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ru	21(1)	23(1)	24(1)	11(1)	9(1)	7(1)
Cl(1)	37(1)	34(1)	26(1)	15(1)	15(1)	11(1)
O(1)	31(1)	21(1)	31(1)	12(1)	12(1)	10(1)
O(2)	20(1)	39(1)	51(2)	24(1)	14(1)	5(1)
O(3)	39(2)	34(1)	47(2)	7(1)	15(1)	10(1)
P(1)	19(1)	25(1)	22(1)	10(1)	9(1)	8(1)
P(2)	27(1)	26(1)	24(1)	9(1)	4(1)	7(1)
P(3)	43(1)	54(1)	46(1)	5(1)	18(1)	17(1)
F(1)	69(4)	60(3)	58(5)	4(3)	-4(3)	-5(3)
F(2)	73(5)	88(4)	47(3)	14(3)	25(3)	10(3)
F(3)	53(3)	83(4)	93(4)	-14(4)	39(3)	-7(3)
F(4)	95(4)	62(3)	123(6)	45(4)	68(4)	37(3)
F(5)	83(5)	68(4)	89(5)	30(3)	23(4)	31(3)
F(6)	125(6)	101(7)	57(4)	23(4)	54(4)	44(5)
F(1 [^])	58(3)	59(5)	69(7)	-1(6)	-6(4)	26(3)
F(2 [^])	59(5)	91(5)	63(5)	8(4)	37(4)	8(4)
F(3 [^])	40(3)	77(5)	71(4)	14(5)	16(3)	13(3)
F(4 [^])	64(4)	62(3)	76(5)	9(4)	16(4)	30(3)
F(5 [^])	69(5)	75(4)	73(4)	24(4)	10(4)	34(3)
F(6 [^])	106(7)	67(7)	58(4)	12(4)	43(4)	40(6)
C(1)	16(2)	36(2)	17(2)	11(1)	6(1)	2(1)
C(2)	25(2)	26(2)	21(2)	8(1)	9(1)	9(1)
C(3)	26(2)	26(2)	22(2)	10(1)	10(1)	10(1)
C(4)	30(2)	32(2)	28(2)	11(1)	13(2)	13(1)
C(5)	33(2)	29(2)	35(2)	14(1)	15(2)	16(1)
C(6)	43(2)	29(2)	42(2)	18(2)	15(2)	6(2)
C(7)	42(2)	41(2)	44(2)	23(2)	-3(2)	-3(2)
C(8)	26(2)	54(2)	80(4)	44(2)	5(2)	-1(2)
C(9)	51(3)	62(3)	91(4)	46(3)	49(3)	25(2)
C(10)	24(2)	30(2)	22(2)	12(1)	9(1)	12(1)
C(11)	30(2)	30(2)	32(2)	9(1)	12(2)	12(1)
C(12)	34(2)	38(2)	35(2)	8(2)	14(2)	17(2)
C(13)	27(2)	48(2)	38(2)	18(2)	15(2)	16(2)
C(14)	25(2)	40(2)	41(2)	17(2)	10(2)	7(2)
C(15)	28(2)	28(2)	36(2)	12(1)	13(2)	9(1)
C(20)	27(2)	23(2)	31(2)	9(1)	16(2)	9(1)
C(21)	27(2)	31(2)	33(2)	9(1)	12(2)	9(1)
C(22)	32(2)	38(2)	44(2)	5(2)	17(2)	6(2)
C(23)	44(2)	30(2)	61(3)	11(2)	28(2)	1(2)
C(24)	55(3)	35(2)	58(3)	25(2)	30(2)	12(2)
C(25)	38(2)	36(2)	37(2)	18(2)	16(2)	13(2)
C(30)	24(2)	29(2)	26(2)	12(1)	10(2)	8(1)
C(31)	30(2)	29(2)	24(2)	9(1)	12(2)	6(1)
C(32)	44(2)	37(2)	24(2)	9(2)	11(2)	1(2)
C(33)	42(2)	42(2)	25(2)	12(2)	1(2)	-2(2)
C(34)	24(2)	53(2)	41(2)	23(2)	4(2)	3(2)
C(35)	24(2)	41(2)	35(2)	15(2)	9(2)	9(1)
C(40)	20(2)	29(2)	23(2)	10(1)	9(1)	7(1)
C(41)	25(2)	30(2)	23(2)	11(1)	11(1)	7(1)
C(42)	30(2)	29(2)	30(2)	15(1)	11(2)	8(1)
C(43)	35(2)	40(2)	34(2)	20(2)	17(2)	7(2)
C(44)	37(2)	46(2)	35(2)	19(2)	23(2)	14(2)
C(45)	30(2)	37(2)	31(2)	14(2)	18(2)	12(1)
C(50)	62(3)	46(2)	34(2)	6(2)	10(2)	33(2)
C(51)	66(3)	42(2)	39(2)	11(2)	17(2)	27(2)
C(52)	72(3)	60(3)	54(3)	17(2)	25(3)	33(3)

C(53)	49(3)	56(2)	39(2)	2(2)	14(2)	20(2)
C(54)	60(3)	60(3)	36(2)	13(2)	22(2)	33(2)
C(55)	71(3)	58(3)	51(3)	24(2)	31(3)	30(2)
C(60)	25(2)	31(2)	26(2)	12(1)	10(2)	8(1)
C(61)	28(2)	32(2)	28(2)	17(1)	13(2)	11(1)
C(62)	34(2)	37(2)	37(2)	21(2)	16(2)	14(2)
C(63)	47(2)	51(2)	39(2)	27(2)	16(2)	26(2)
C(64)	32(2)	52(2)	42(2)	22(2)	4(2)	16(2)
C(65)	29(2)	40(2)	32(2)	14(2)	4(2)	10(2)
C(70)	31(2)	37(2)	27(2)	12(2)	8(2)	11(2)
C(71)	48(2)	35(2)	50(3)	12(2)	23(2)	9(2)
C(72)	49(3)	47(2)	68(3)	24(2)	31(3)	11(2)
C(73)	40(2)	64(3)	43(2)	25(2)	21(2)	20(2)
C(74)	40(2)	46(2)	38(2)	9(2)	11(2)	19(2)
C(75)	35(2)	34(2)	42(2)	9(2)	9(2)	12(2)
C(76)	34(2)	34(2)	33(2)	11(2)	11(2)	13(2)
C(77)	38(2)	53(2)	39(2)	21(2)	15(2)	15(2)
C(78)	47(3)	90(3)	59(3)	45(3)	29(3)	29(2)
C(80)	33(2)	34(2)	36(2)	11(2)	12(2)	12(2)
C(81)	41(2)	34(2)	45(2)	16(2)	9(2)	7(2)
C(82)	46(2)	47(2)	43(3)	18(2)	5(2)	17(2)
C(83)	29(2)	44(2)	44(2)	8(2)	6(2)	9(2)
C(84)	38(2)	43(2)	47(3)	11(2)	14(2)	2(2)
C(85)	36(2)	35(2)	43(2)	17(2)	11(2)	5(2)
C(102)	86(4)	66(3)	88(5)	15(3)	36(4)	38(3)
O(100)	56(2)	76(2)	76(3)	19(2)	30(2)	25(2)
C(100)	72(4)	57(3)	64(3)	22(2)	29(3)	16(2)
C(101)	57(3)	53(2)	60(3)	29(2)	34(3)	22(2)

**Kristallographische Daten von
[RhCl(C₆H₅CH₂CH₂PiPr₂-κ-P)₂]₂ (18)**

Summenformel:	C ₅₆ H ₉₂ Cl ₂ P ₄ Rh ₂
Molekulargewicht:	1165.90
Kristallgröße:	0.21 x 0.17 x 0.15 mm
Zellkonstanten:	mit 7703 Reflexen, 2.447 < θ < 28.294° a = 10.6377(8) Å b = 12.2973(9) Å β = 93.8120(10)° c = 21.8499(17) Å V = 2852.0(4) Å ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 2
Dichte:	d _{ber.} = 1.358 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 0.819 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, ω-scan, 2θ(max) = 52.74°, 45142 Reflexe gemessen, 5837 unabhängig [R(int) = 0.0342], 5631 beobachtet [I > 2σ(I)]

Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	297 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	19.65	
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.0457$	$wR_2 = 0.1022$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0477$	$wR_2 = 0.1032$
Restelektronendichte:	$+1.193/-0.398 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine halbe Einheit des Komplexes. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **18**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2608(3)	6301(3)	5465(2)	35(1)
C(2)	1530(4)	5540(3)	5256(2)	47(1)
C(3)	1586(3)	4477(3)	5606(2)	36(1)
C(4)	2061(4)	3549(3)	5356(2)	48(1)
C(5)	2133(4)	2575(3)	5679(2)	58(1)
C(6)	1720(4)	2532(3)	6254(2)	54(1)
C(7)	1226(4)	3445(4)	6512(2)	56(1)
C(8)	1173(4)	4414(3)	6193(2)	48(1)
C(9)	1211(3)	8057(3)	4892(2)	37(1)
C(10)	1115(4)	9036(3)	4465(2)	55(1)
C(11)	587(4)	8312(4)	5484(2)	54(1)
C(12)	3329(4)	7132(3)	4288(2)	41(1)
C(13)	2372(4)	6542(3)	3859(2)	48(1)
C(14)	4558(4)	6507(5)	4364(2)	82(2)
C(15)	3694(3)	7415(3)	6857(1)	31(1)
C(16)	2429(3)	7880(3)	7007(2)	36(1)
C(17)	1514(3)	7040(3)	7239(2)	37(1)
C(18)	241(3)	7120(3)	7075(2)	44(1)
C(19)	-606(4)	6370(4)	7276(2)	53(1)
C(20)	-193(4)	5516(4)	7642(2)	56(1)
C(21)	1065(4)	5435(4)	7810(2)	55(1)
C(22)	1915(4)	6195(3)	7610(2)	47(1)
C(23)	5070(3)	9433(3)	6909(2)	37(1)
C(24)	4059(4)	10320(3)	6869(2)	54(1)
C(25)	5421(4)	9116(3)	7577(2)	48(1)
C(26)	6140(3)	7461(3)	6453(2)	37(1)
C(27)	5949(4)	6326(3)	6181(2)	46(1)
C(28)	7215(4)	8015(4)	6142(2)	55(1)
Cl(1)	5754(1)	10318(1)	5587(1)	71(1)
P(1)	2855(1)	7588(1)	5052(1)	28(1)
P(2)	4661(1)	8275(1)	6376(1)	27(1)
Rh(1)	4240(1)	8845(1)	5416(1)	32(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **18**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	36(2)	27(2)	40(2)	7(1)	-4(1)	-7(1)
C(2)	54(2)	38(2)	46(2)	13(2)	-14(2)	-17(2)
C(3)	36(2)	32(2)	39(2)	2(1)	-5(1)	-14(1)
C(4)	50(2)	47(2)	49(2)	-3(2)	13(2)	-11(2)
C(5)	54(2)	37(2)	82(3)	-3(2)	7(2)	0(2)
C(6)	55(2)	40(2)	66(3)	18(2)	-6(2)	-6(2)
C(7)	73(3)	56(3)	40(2)	10(2)	7(2)	-11(2)
C(8)	61(2)	36(2)	46(2)	-1(2)	5(2)	-5(2)
C(9)	36(2)	33(2)	41(2)	1(2)	-11(1)	2(1)
C(10)	63(3)	40(2)	60(3)	10(2)	-16(2)	7(2)
C(11)	47(2)	58(3)	55(2)	-2(2)	1(2)	13(2)
C(12)	50(2)	42(2)	31(2)	-4(2)	6(2)	-15(2)
C(13)	58(2)	51(2)	34(2)	-9(2)	-2(2)	-1(2)
C(14)	47(3)	138(5)	62(3)	-52(3)	3(2)	4(3)
C(15)	35(2)	30(2)	29(2)	3(1)	3(1)	-2(1)
C(16)	37(2)	36(2)	36(2)	0(1)	5(1)	0(2)
C(17)	36(2)	43(2)	31(2)	-6(2)	6(1)	-2(2)
C(18)	42(2)	48(2)	43(2)	2(2)	6(2)	7(2)
C(19)	35(2)	66(3)	61(3)	-1(2)	9(2)	1(2)
C(20)	52(2)	56(3)	61(3)	2(2)	18(2)	-15(2)
C(21)	62(3)	51(2)	54(2)	16(2)	13(2)	1(2)
C(22)	38(2)	56(2)	48(2)	8(2)	4(2)	0(2)
C(23)	45(2)	31(2)	35(2)	-7(1)	0(1)	-8(2)
C(24)	59(3)	33(2)	70(3)	-17(2)	-2(2)	1(2)
C(25)	59(2)	53(2)	31(2)	-8(2)	1(2)	-13(2)
C(26)	33(2)	42(2)	35(2)	3(2)	0(1)	5(2)
C(27)	45(2)	37(2)	59(2)	0(2)	12(2)	6(2)
C(28)	38(2)	57(3)	70(3)	-10(2)	13(2)	-7(2)
Cl(1)	106(1)	64(1)	38(1)	26(1)	-32(1)	-61(1)
P(1)	32(1)	23(1)	28(1)	2(1)	-2(1)	-5(1)
P(2)	32(1)	24(1)	24(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
Rh(1)	42(1)	26(1)	27(1)	7(1)	-9(1)	-14(1)

Kristallographische Daten von**[RhHCl(*ortho*-C₆H₄CH₂CH₂PtBu₂- κ -C,*P*)(C₆H₅CH₂CH₂PtBu₂- κ -P)] (19)**

Summenformel:	C ₃₂ H ₅₄ ClP ₂ Rh
Molekulargewicht:	639.05
Kristallgröße:	0.2 x 0.2 x 0.1 mm
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, 2.28 < θ < 28.16°
	a = 8.8783(18) Å
	b = 17.190(3) Å β = 98.92(3)°
	c = 21.126(4) Å

	$V = 3185.2(11) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/n$ (No. 14), $Z = 4$	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.333 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 0.740 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ϕ -scan, $2\theta(\text{max}) = 52.74^\circ$, 32867 Reflexe gemessen, 6512 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0952$], 4075 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	340 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis: 19.15		
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0450$	$wR_2 = 0.0927$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0836$	$wR_2 = 0.1026$
Restelektronendichte:	$+0.897/-1.259 \text{ e\AA}^{-3}$	

Die Position des hydridischen Wasserstoffs wurde unter Annahme idealer Geometrie und einer Bindungslänge von 1.4 Å (DFIX) berechnet und mit festem Temperaturfaktor isotrop verfeinert. Die Positionen aller anderen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Die Phenyleinheit C30-C35 wurde unter Angleichung an eine Ebene (FLAT) und mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) verfeinert.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **19**.

	x	y	z	U(eq)
Rh	8735(1)	9721(1)	7650(1)	20(1)
C(1)	11574(5)	8419(3)	8042(2)	27(1)
C(2)	10287(6)	7964(3)	7628(3)	32(1)
C(3)	12562(6)	7839(3)	8484(3)	37(1)
C(4)	12544(6)	8776(3)	7578(3)	35(1)
C(5)	12119(6)	9927(3)	8859(2)	29(1)
C(6)	13592(6)	9521(3)	9160(3)	35(1)
C(7)	12510(6)	10537(3)	8387(3)	33(1)
C(8)	11457(6)	10349(3)	9391(2)	32(1)
C(9)	10016(5)	8769(3)	9175(2)	27(1)
C(10)	9058(6)	8030(3)	9067(2)	30(1)
C(11)	8263(5)	7832(3)	9628(2)	26(1)
C(12)	9041(6)	7578(3)	10209(2)	33(1)
C(13)	8287(7)	7399(3)	10716(3)	39(1)
C(14)	6719(7)	7471(3)	10649(3)	41(1)

C(15)	5935(7)	7720(4)	10071(3)	44(1)
C(16)	6690(6)	7898(3)	9566(3)	33(1)
C(20)	5498(5)	10292(3)	6456(2)	28(1)
C(21)	4813(5)	10480(3)	7058(3)	34(1)
C(22)	4838(6)	10869(3)	5928(3)	36(1)
C(23)	5036(6)	9464(3)	6243(3)	36(1)
C(24)	8681(6)	10087(3)	6040(2)	33(1)
C(25)	8803(7)	9205(4)	6009(3)	46(2)
C(26)	7947(6)	10396(4)	5388(2)	42(1)
C(27)	10287(6)	10426(4)	6188(3)	42(1)
C(28)	7925(5)	11408(3)	6792(2)	26(1)
C(29)	9079(6)	11646(3)	7378(2)	26(1)
C(30)	8459(5)	11424(3)	7979(2)	23(1)
C(31)	8222(5)	10640(3)	8128(2)	24(1)
C(32)	7469(5)	10492(3)	8658(2)	26(1)
C(33)	6970(5)	11087(3)	9007(2)	30(1)
C(34)	7220(6)	11849(3)	8860(2)	33(1)
C(35)	7963(6)	12019(3)	8348(2)	29(1)
Cl	6679(1)	8792(1)	7773(1)	32(1)
P(1)	10632(1)	9212(1)	8460(1)	21(1)
P(2)	7624(1)	10357(1)	6717(1)	21(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **19**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh	16(1)	23(1)	22(1)	-1(1)	3(1)	0(1)
C(1)	19(2)	30(3)	31(3)	-2(2)	4(2)	1(2)
C(2)	28(3)	34(3)	35(3)	-6(2)	7(2)	-1(2)
C(3)	30(3)	34(3)	46(3)	2(2)	4(2)	8(2)
C(4)	26(3)	41(3)	39(3)	-2(2)	11(2)	0(2)
C(5)	23(2)	32(3)	30(3)	1(2)	1(2)	0(2)
C(6)	23(2)	45(3)	34(3)	-1(2)	-4(2)	-1(2)
C(7)	27(3)	35(3)	35(3)	-2(2)	0(2)	-10(2)
C(8)	32(3)	33(3)	31(3)	-8(2)	5(2)	-7(2)
C(9)	25(2)	30(3)	25(2)	-2(2)	2(2)	2(2)
C(10)	31(3)	28(3)	32(3)	1(2)	10(2)	-2(2)
C(11)	24(2)	24(2)	29(3)	1(2)	5(2)	-4(2)
C(12)	27(3)	38(3)	34(3)	8(2)	0(2)	2(2)
C(13)	46(3)	38(3)	32(3)	8(2)	3(2)	-3(3)
C(14)	44(3)	48(3)	34(3)	5(3)	17(3)	-10(3)
C(15)	27(3)	59(4)	49(4)	0(3)	12(3)	-2(3)
C(16)	23(3)	40(3)	35(3)	-1(2)	0(2)	1(2)
C(20)	22(2)	29(2)	30(2)	2(2)	-2(2)	-2(2)
C(21)	16(2)	47(3)	39(3)	2(2)	2(2)	5(2)
C(22)	26(3)	40(3)	37(3)	10(3)	-7(2)	0(2)
C(23)	33(3)	38(3)	35(3)	2(2)	-4(2)	-4(2)
C(24)	32(3)	44(3)	24(2)	-2(2)	8(2)	5(2)
C(25)	50(4)	52(4)	39(3)	-5(3)	16(3)	14(3)
C(26)	38(3)	68(4)	21(2)	-3(3)	5(2)	5(3)
C(27)	29(3)	70(4)	29(3)	-3(3)	11(2)	0(3)
C(28)	24(2)	31(3)	22(2)	4(2)	3(2)	-1(2)
C(29)	25(2)	26(2)	27(3)	0(2)	2(2)	-1(2)
C(30)	18(2)	26(2)	23(2)	-5(2)	1(2)	-2(2)
C(31)	16(2)	32(2)	22(2)	3(2)	3(2)	0(2)
C(32)	21(2)	33(3)	25(2)	2(2)	3(2)	0(2)
C(33)	20(2)	44(3)	27(3)	-2(2)	6(2)	3(2)
C(34)	28(3)	40(3)	31(3)	-12(2)	5(2)	6(2)

C (35)	27 (3)	26 (2)	31 (3)	-2 (2)	-2 (2)	0 (2)
C1	21 (1)	30 (1)	43 (1)	6 (1)	1 (1)	-5 (1)
P (1)	16 (1)	24 (1)	23 (1)	1 (1)	2 (1)	0 (1)
P (2)	18 (1)	26 (1)	20 (1)	0 (1)	3 (1)	0 (1)

Kristallographische Daten von
[Rh(η^2 -C₂H₄)(2,6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂- κ -P)(μ -Cl)]₂ (20)

Summenformel:	C ₄₀ H ₇₀ Cl ₂ P ₂ Rh ₂	
Molekulargewicht:	889.62	
Kristallgröße:	0.3 x 0.2 x 0.2 mm	
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, 2.60 < θ < 25.00°	
	a = 8.5713(17) Å	α = 94.76(3)°
	b = 8.5866(17) Å	β = 94.61(3)°
	c = 30.745(6) Å	γ = 112.88(3)°
	V = 2061.8(7) Å ³	
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2	
Dichte:	d _{ber.} = 1.433 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 1.034 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ϕ -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 6781 Reflexe gemessen, 6781 unabhängig [R(int) = 0.0000], 5948 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.9	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	R ₁ = 0.0534	wR ₂ = 0.1394
R indices (all data):	R ₁ = 0.0587	wR ₂ = 0.1420
Restelektronendichte:	+2.000/-1.529 eÅ ⁻³	

Die Positionen der Ethylenwasserstoffe konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit festgelegtem Temperaturfaktor U_{eq} verfeinert werden. Die Positionen aller anderen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **20**.

	x	y	z	U(eq)
Rh(1)	9124(1)	753(1)	3040(1)	21(1)
Rh(2)	9252(1)	880(1)	1960(1)	22(1)
P(1)	6895(2)	-410(2)	3426(1)	20(1)
P(2)	10411(2)	3110(2)	1573(1)	21(1)
Cl(1)	8093(2)	-1401(2)	2412(1)	29(1)
Cl(2)	11406(2)	1913(2)	2588(1)	29(1)
C(1)	10033(8)	3175(8)	3411(2)	32(1)
C(2)	10885(7)	2210(8)	3586(2)	33(1)
C(3)	7794(8)	-874(8)	1413(2)	32(1)
C(4)	6832(7)	-28(8)	1588(2)	30(1)
C(5)	6293(7)	-2768(7)	3455(2)	26(1)
C(6)	5228(8)	-3855(7)	3031(2)	31(1)
C(7)	7986(8)	-3016(8)	3512(2)	35(1)
C(8)	5311(9)	-3444(8)	3842(2)	37(1)
C(9)	4976(7)	-23(7)	3196(2)	24(1)
C(10)	3295(7)	-1034(8)	3375(2)	32(1)
C(11)	5431(8)	1909(7)	3311(2)	30(1)
C(12)	4710(8)	-383(8)	2691(2)	30(1)
C(13)	7439(7)	523(7)	4018(2)	23(1)
C(14)	6124(7)	435(7)	4344(2)	26(1)
C(15)	7034(7)	1398(7)	4792(2)	29(1)
C(16)	7335(8)	3115(8)	4896(2)	32(1)
C(17)	8142(9)	3964(8)	5313(2)	39(1)
C(18)	8672(8)	3121(8)	5619(2)	37(1)
C(19)	8424(8)	1460(8)	5513(2)	36(1)
C(20)	7620(7)	571(8)	5105(2)	30(1)
C(21)	7388(9)	-1269(8)	5016(2)	36(1)
C(22)	6800(10)	4086(9)	4568(2)	45(2)
C(23)	12767(7)	3704(8)	1546(2)	29(1)
C(24)	13867(7)	4768(8)	1968(2)	31(1)
C(25)	13027(7)	2024(8)	1487(2)	36(1)
C(26)	13449(7)	4702(9)	1158(2)	36(1)
C(27)	10013(7)	5019(7)	1801(2)	25(1)
C(28)	11045(8)	6705(7)	1624(2)	34(1)
C(29)	8103(7)	4594(8)	1692(2)	31(1)
C(30)	10383(8)	5291(8)	2307(2)	31(1)
C(31)	9478(7)	2561(7)	981(2)	25(1)
C(32)	9563(7)	3873(7)	656(2)	29(1)
C(33)	8604(7)	2960(7)	208(2)	28(1)
C(34)	9435(8)	2381(8)	-106(2)	31(1)
C(35)	8542(8)	1575(8)	-515(2)	35(1)
C(36)	6877(9)	1339(9)	-618(2)	40(2)
C(37)	6037(8)	1848(9)	-313(2)	41(2)
C(38)	6895(8)	2673(9)	109(2)	36(1)
C(39)	5904(9)	3190(11)	429(2)	49(2)
C(40)	11267(8)	2610(9)	-18(2)	40(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **20**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Rh(1)	23(1)	20(1)	16(1)	0(1)	0(1)	6(1)

Rh(2)	24(1)	21(1)	16(1)	0(1)	-1(1)	6(1)
P(1)	24(1)	17(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	6(1)
P(2)	22(1)	22(1)	16(1)	0(1)	0(1)	6(1)
Cl(1)	42(1)	21(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	8(1)
Cl(2)	23(1)	40(1)	21(1)	5(1)	0(1)	8(1)
C(1)	31(3)	22(3)	29(3)	-4(2)	4(2)	-3(3)
C(2)	24(3)	40(4)	24(3)	-5(2)	-5(2)	6(3)
C(3)	39(3)	28(3)	20(2)	-4(2)	-6(2)	6(3)
C(4)	24(3)	35(3)	25(3)	2(2)	-7(2)	7(3)
C(5)	33(3)	16(3)	23(2)	2(2)	-5(2)	4(2)
C(6)	37(3)	20(3)	28(3)	2(2)	-4(2)	4(3)
C(7)	40(3)	28(3)	37(3)	3(2)	-8(2)	15(3)
C(8)	52(4)	23(3)	29(3)	8(2)	0(3)	6(3)
C(9)	25(3)	25(3)	21(2)	4(2)	-1(2)	9(2)
C(10)	23(3)	42(4)	30(3)	5(2)	-1(2)	14(3)
C(11)	36(3)	28(3)	28(3)	4(2)	1(2)	16(3)
C(12)	36(3)	31(3)	21(3)	1(2)	-5(2)	14(3)
C(13)	23(2)	23(3)	19(2)	1(2)	-2(2)	5(2)
C(14)	27(3)	28(3)	20(2)	4(2)	2(2)	9(3)
C(15)	29(3)	29(3)	22(3)	1(2)	6(2)	5(3)
C(16)	33(3)	33(3)	27(3)	2(2)	3(2)	10(3)
C(17)	46(4)	28(4)	36(3)	-6(2)	3(3)	9(3)
C(18)	40(3)	41(4)	22(3)	-5(2)	-3(2)	11(3)
C(19)	39(3)	42(4)	25(3)	5(2)	1(2)	16(3)
C(20)	28(3)	37(4)	21(3)	4(2)	3(2)	11(3)
C(21)	46(4)	37(4)	28(3)	6(2)	0(2)	20(3)
C(22)	66(5)	34(4)	33(3)	1(3)	-1(3)	19(4)
C(23)	22(3)	36(3)	24(3)	-3(2)	3(2)	7(3)
C(24)	21(3)	35(4)	29(3)	-5(2)	0(2)	3(3)
C(25)	25(3)	48(4)	34(3)	-9(3)	2(2)	17(3)
C(26)	28(3)	45(4)	25(3)	0(2)	6(2)	5(3)
C(27)	28(3)	26(3)	20(2)	-2(2)	2(2)	10(2)
C(28)	44(3)	23(3)	32(3)	2(2)	6(2)	11(3)
C(29)	31(3)	34(3)	33(3)	1(2)	4(2)	19(3)
C(30)	38(3)	33(3)	21(3)	-3(2)	2(2)	15(3)
C(31)	29(3)	22(3)	17(2)	0(2)	1(2)	5(2)
C(32)	32(3)	25(3)	21(2)	1(2)	-1(2)	4(3)
C(33)	30(3)	26(3)	19(2)	6(2)	-2(2)	2(3)
C(34)	40(3)	29(3)	21(3)	6(2)	4(2)	8(3)
C(35)	46(4)	33(4)	24(3)	1(2)	1(2)	14(3)
C(36)	47(4)	39(4)	23(3)	-2(2)	-7(2)	9(3)
C(37)	31(3)	45(4)	35(3)	2(3)	-8(2)	7(3)
C(38)	38(3)	40(4)	27(3)	7(2)	4(2)	12(3)
C(39)	34(3)	67(5)	41(4)	1(3)	2(3)	18(4)
C(40)	42(3)	46(4)	31(3)	3(3)	7(2)	18(3)

Kristallographische Daten von

$[\text{RhCl}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\{2,6\text{-Me-C}_6\text{H}_3\}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PtBu}_2\text{-}\kappa\text{-P})(\mu\text{-Cl})]_2$ (21)

Summenformel: $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{Cl}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$

Molekulargewicht: 962.54

Kristallgröße: 0.18 x 0.15 x 0.10 mm

Zellkonstanten: mit 5357 Reflexen, $2.428 < \theta < 28.183^\circ$

	$a = 10.0093(6) \text{ \AA}$
	$b = 15.4273(9) \text{ \AA} \quad \beta = 92.7580(10)^\circ$
	$c = 14.0090(8) \text{ \AA}$
	$V = 2160.7(2) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$ (No. 14), $Z = 2$
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.479 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 1.112 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	$T = 193(2) \text{ K}$, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 52.74^\circ$, 28637 Reflexe gemessen, 4412 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0370$], 4084 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	226 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	19.52
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0311 \quad wR_2 = 0.0709$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0349 \quad wR_2 = 0.0726$
Restelektronendichte:	$+0.635/-0.267 \text{ e\AA}^{-3}$

In der asymmetrischen Einheit befindet sich eine halbe Einheit des Komplexes. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **21**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7060(3)	394(2)	9419(2)	28(1)
C(2)	6941(3)	-73(3)	10334(2)	49(1)
C(3)	10128(3)	1244(2)	7051(2)	22(1)
C(4)	9820(3)	530(2)	6311(2)	30(1)
C(5)	11330(3)	946(2)	7689(2)	33(1)
C(6)	10503(3)	2051(2)	6493(2)	30(1)
C(7)	8707(3)	2534(2)	8368(2)	22(1)
C(8)	10105(3)	2797(2)	8786(2)	26(1)
C(9)	8260(3)	3207(2)	7608(2)	28(1)
C(10)	7733(3)	2575(2)	9188(2)	27(1)
C(11)	7232(2)	1347(2)	6997(2)	21(1)
C(12)	5789(3)	1521(2)	7284(2)	25(1)
C(13)	4831(3)	1376(2)	6426(2)	25(1)

C(14)	4318(3)	543(2)	6234(2)	30(1)
C(15)	3504(3)	415(2)	5408(2)	38(1)
C(16)	3198(3)	1079(3)	4785(2)	44(1)
C(17)	3684(3)	1896(2)	4982(2)	40(1)
C(18)	4508(3)	2066(2)	5798(2)	33(1)
C(19)	5002(4)	2972(2)	5984(3)	47(1)
C(20)	4600(3)	-210(2)	6901(2)	37(1)
Cl(1)	8053(1)	-714(1)	7813(1)	27(1)
Cl(2)	10035(1)	1006(1)	10196(1)	25(1)
P(1)	8681(1)	1393(1)	7864(1)	17(1)
Rh(1)	8944(1)	271(1)	8907(1)	18(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **21**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	24(1)	29(2)	32(1)	4(1)	7(1)	2(1)
C(2)	26(2)	81(3)	42(2)	28(2)	5(1)	3(2)
C(3)	21(1)	22(1)	22(1)	1(1)	3(1)	3(1)
C(4)	33(2)	29(2)	28(1)	-5(1)	8(1)	2(1)
C(5)	23(1)	47(2)	30(1)	4(1)	2(1)	10(1)
C(6)	32(2)	33(2)	26(1)	5(1)	8(1)	-2(1)
C(7)	27(1)	16(1)	22(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(8)	32(2)	22(1)	24(1)	1(1)	-4(1)	-5(1)
C(9)	33(2)	19(1)	32(1)	2(1)	-4(1)	3(1)
C(10)	32(2)	21(1)	26(1)	-5(1)	3(1)	3(1)
C(11)	23(1)	21(1)	19(1)	1(1)	-4(1)	1(1)
C(12)	21(1)	29(2)	23(1)	1(1)	-2(1)	1(1)
C(13)	17(1)	37(2)	23(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
C(14)	18(1)	40(2)	31(1)	-5(1)	2(1)	3(1)
C(15)	22(1)	52(2)	39(2)	-16(2)	-1(1)	1(1)
C(16)	24(2)	78(3)	28(2)	-13(2)	-7(1)	9(2)
C(17)	29(2)	62(2)	30(2)	9(2)	-5(1)	10(2)
C(18)	23(1)	43(2)	33(2)	4(1)	0(1)	4(1)
C(19)	47(2)	40(2)	52(2)	15(2)	-11(2)	2(2)
C(20)	27(2)	35(2)	48(2)	-2(1)	0(1)	-4(1)
Cl(1)	34(1)	21(1)	26(1)	-2(1)	-8(1)	-2(1)
Cl(2)	37(1)	17(1)	20(1)	-1(1)	-8(1)	2(1)
P(1)	18(1)	16(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
Rh(1)	21(1)	16(1)	16(1)	1(1)	-1(1)	2(1)

Kristallographische Daten von

[RhCl(CO)₂(2,6-Me₂C₆H₃CH₂CH₂PtBu₂-κ-P)] (22)

Summenformel:	C ₂₀ H ₃₁ ClO ₂ PRh
Molekulargewicht:	472.78
Kristallgröße:	0.35 x 0.16 x 0.16 mm
Zellkonstanten:	mit 6959 Reflexen, 2.400 < θ < 28.135°

	$a = 7.9221(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90.0310(10)^\circ$
	$b = 8.6663(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90.6400(10)^\circ$
	$c = 16.9724(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 111.7650(10)^\circ$
	$V = 1082.10(9) \text{ \AA}^3$	
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), $Z = 2$	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.451 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 0.997 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 52.74^\circ$, 17545 Reflexe gemessen, 4416 unabhängig [R(int) = 0.0183], 4309 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	234 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	18.87	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0210$	$wR_2 = 0.0542$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0216$	$wR_2 = 0.0546$
Restelektronendichte:	$+0.596/-0.342 \text{ e\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **22**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	992(3)	3478(3)	4581(1)	47(1)
C(2)	-1828(3)	728(2)	4442(1)	39(1)
C(3)	4492(2)	3092(2)	3043(1)	30(1)
C(4)	4974(3)	3214(3)	3925(1)	43(1)
C(5)	6160(2)	4183(3)	2581(1)	43(1)
C(6)	4016(3)	1273(2)	2791(1)	41(1)
C(7)	2983(2)	5941(2)	2934(1)	29(1)
C(8)	1164(2)	6196(2)	3003(1)	34(1)
C(9)	3971(2)	6852(2)	2197(1)	35(1)
C(10)	4168(3)	6738(2)	3658(1)	39(1)
C(11)	1845(2)	3019(2)	1834(1)	25(1)
C(12)	309(2)	3410(2)	1419(1)	26(1)
C(13)	-12(2)	2745(2)	578(1)	27(1)
C(14)	-1526(2)	1302(2)	384(1)	32(1)
C(15)	-1765(3)	726(2)	-394(1)	38(1)

C(16)	-567(3)	1541(3)	-973(1)	43(1)
C(17)	898(3)	2967(3)	-785(1)	39(1)
C(18)	1192(2)	3597(2)	-18(1)	31(1)
C(19)	2767(3)	5218(2)	137(1)	36(1)
C(20)	-2933(3)	382(3)	977(1)	42(1)
Cl(1)	-1057(1)	-186(1)	2863(1)	44(1)
O(1)	1470(3)	4255(3)	5136(1)	83(1)
O(2)	-2991(2)	26(2)	4828(1)	68(1)
P(1)	2411(1)	3620(1)	2878(1)	22(1)
Rh(1)	102(1)	2004(1)	3769(1)	27(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **22**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	37(1)	54(1)	36(1)	-6(1)	8(1)	-2(1)
C(2)	33(1)	43(1)	36(1)	7(1)	3(1)	9(1)
C(3)	23(1)	29(1)	38(1)	1(1)	-2(1)	9(1)
C(4)	37(1)	48(1)	45(1)	2(1)	-12(1)	18(1)
C(5)	23(1)	45(1)	60(1)	5(1)	7(1)	12(1)
C(6)	35(1)	33(1)	59(1)	-3(1)	-6(1)	18(1)
C(7)	28(1)	22(1)	35(1)	-2(1)	0(1)	6(1)
C(8)	36(1)	29(1)	41(1)	-5(1)	1(1)	15(1)
C(9)	33(1)	23(1)	44(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(10)	39(1)	28(1)	44(1)	-8(1)	-7(1)	5(1)
C(11)	24(1)	25(1)	25(1)	0(1)	2(1)	9(1)
C(12)	24(1)	29(1)	27(1)	-1(1)	1(1)	11(1)
C(13)	30(1)	32(1)	27(1)	0(1)	-1(1)	19(1)
C(14)	36(1)	33(1)	32(1)	-3(1)	-5(1)	19(1)
C(15)	48(1)	35(1)	38(1)	-8(1)	-12(1)	22(1)
C(16)	66(1)	47(1)	28(1)	-6(1)	-5(1)	36(1)
C(17)	54(1)	47(1)	29(1)	5(1)	7(1)	33(1)
C(18)	36(1)	37(1)	29(1)	4(1)	2(1)	23(1)
C(19)	34(1)	43(1)	36(1)	11(1)	8(1)	18(1)
C(20)	32(1)	42(1)	43(1)	-3(1)	-4(1)	5(1)
Cl(1)	43(1)	33(1)	39(1)	-5(1)	4(1)	-5(1)
O(1)	68(1)	93(1)	50(1)	-33(1)	13(1)	-13(1)
O(2)	51(1)	78(1)	60(1)	26(1)	21(1)	7(1)
P(1)	19(1)	20(1)	25(1)	0(1)	0(1)	5(1)
Rh(1)	23(1)	28(1)	26(1)	1(1)	2(1)	4(1)

Kristallographische Daten von**[Rh(η^4 -C₈H₁₂)(κ^2 -O,*P*-PhOCH₂CH₂PtBu₂)] [BF₄] (23)**

Summenformel:	C ₂₄ H ₃₉ BF ₄ OPRh
Molekulargewicht:	564.24
Kristallgröße:	0.51 x 0.50 x 0.31 mm
Zellkonstanten:	mit 7995 Reflexen, $2.389 < \theta < 28.195^\circ$

	$a = 10.3339(5) \text{ \AA}$
	$b = 14.3202(7) \text{ \AA} \quad \beta = 96.4800(10)^\circ$
	$c = 17.1647(9) \text{ \AA}$
	$V = 2523.9(2) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$ (No. 14), $Z = 4$
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.485 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.784 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	$T = 173(2) \text{ K}$, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 56.18^\circ$, 41750 Reflexe gemessen, 5874 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0189$], 5766 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)
Verfeinerung:	295 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	19.91
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0249 \quad wR_2 = 0.0635$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0256 \quad wR_2 = 0.0640$
Restelektronendichte:	$+0.514/-0.502 \text{ e\AA}^{-3}$

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **23**.

	x	y	z	U(eq)
B(1)	2018(2)	135(2)	7971(2)	40(1)
C(1)	977(2)	8211(1)	4856(1)	31(1)
C(2)	1339(2)	9191(2)	4585(1)	40(1)
C(3)	634(2)	7601(2)	4121(1)	47(1)
C(4)	-223(2)	8296(2)	5304(2)	45(1)
C(5)	2062(2)	6623(1)	5996(1)	35(1)
C(6)	1263(2)	5945(2)	5444(2)	55(1)
C(7)	1346(2)	6797(2)	6724(2)	48(1)
C(8)	3386(2)	6156(2)	6258(1)	44(1)
C(9)	2645(2)	8629(1)	6286(1)	27(1)
C(10)	3925(2)	8533(1)	6799(1)	30(1)
C(11)	6221(2)	8447(1)	6692(1)	24(1)
C(12)	6789(2)	9322(1)	6790(1)	32(1)
C(13)	8060(2)	9382(2)	7157(1)	37(1)
C(14)	8725(2)	8587(2)	7424(1)	35(1)

C(15)	8137(2)	7722(1)	7325(1)	32(1)
C(16)	6870(2)	7645(1)	6951(1)	26(1)
C(17)	6576(2)	7406(2)	4958(1)	32(1)
C(18)	6403(2)	8338(2)	4812(1)	31(1)
C(19)	6150(2)	8788(2)	4013(1)	36(1)
C(20)	5152(2)	8239(1)	3461(1)	33(1)
C(21)	4099(2)	7787(1)	3883(1)	28(1)
C(22)	4142(2)	6865(1)	4165(1)	31(1)
C(23)	5263(2)	6195(1)	4136(1)	39(1)
C(24)	6606(2)	6648(2)	4344(1)	39(1)
F(1)	3254(1)	369(1)	7794(1)	59(1)
F(2)	1934(1)	-837(1)	8026(1)	50(1)
F(3)	1124(2)	433(1)	7359(1)	76(1)
F(4)	1788(2)	569(2)	8652(1)	87(1)
O(1)	4954(1)	8379(1)	6287(1)	27(1)
P(1)	2431(1)	7751(1)	5495(1)	21(1)
Rh(1)	4520(1)	7797(1)	5116(1)	20(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **23**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
B(1)	39(1)	37(1)	44(1)	-2(1)	10(1)	2(1)
C(1)	17(1)	40(1)	35(1)	0(1)	-2(1)	3(1)
C(2)	34(1)	44(1)	41(1)	12(1)	0(1)	11(1)
C(3)	29(1)	66(1)	43(1)	-10(1)	-10(1)	-1(1)
C(4)	20(1)	57(1)	59(1)	4(1)	6(1)	7(1)
C(5)	31(1)	27(1)	50(1)	8(1)	16(1)	2(1)
C(6)	48(1)	31(1)	86(2)	-5(1)	16(1)	-11(1)
C(7)	46(1)	44(1)	61(1)	19(1)	31(1)	7(1)
C(8)	44(1)	34(1)	55(1)	17(1)	19(1)	14(1)
C(9)	21(1)	30(1)	30(1)	-6(1)	4(1)	4(1)
C(10)	24(1)	44(1)	23(1)	-7(1)	5(1)	4(1)
C(11)	20(1)	34(1)	18(1)	-4(1)	0(1)	0(1)
C(12)	35(1)	30(1)	31(1)	-4(1)	-2(1)	2(1)
C(13)	38(1)	40(1)	32(1)	-8(1)	-1(1)	-12(1)
C(14)	23(1)	57(1)	25(1)	-3(1)	-2(1)	-4(1)
C(15)	26(1)	46(1)	24(1)	4(1)	1(1)	6(1)
C(16)	25(1)	32(1)	22(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
C(17)	16(1)	54(1)	25(1)	-3(1)	5(1)	7(1)
C(18)	19(1)	49(1)	25(1)	-4(1)	6(1)	-7(1)
C(19)	34(1)	44(1)	32(1)	2(1)	10(1)	-6(1)
C(20)	36(1)	42(1)	22(1)	1(1)	5(1)	6(1)
C(21)	26(1)	39(1)	19(1)	-7(1)	0(1)	5(1)
C(22)	30(1)	36(1)	26(1)	-10(1)	4(1)	-2(1)
C(23)	47(1)	35(1)	37(1)	-8(1)	7(1)	9(1)
C(24)	37(1)	47(1)	35(1)	-3(1)	9(1)	17(1)
F(1)	49(1)	44(1)	86(1)	-9(1)	25(1)	-6(1)
F(2)	50(1)	40(1)	56(1)	13(1)	-3(1)	-6(1)
F(3)	74(1)	54(1)	94(1)	15(1)	-25(1)	8(1)
F(4)	106(2)	93(1)	68(1)	-27(1)	43(1)	-5(1)
O(1)	18(1)	40(1)	21(1)	-6(1)	1(1)	3(1)
P(1)	16(1)	22(1)	25(1)	0(1)	3(1)	1(1)
Rh(1)	16(1)	26(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	1(1)

**Kristallographische Daten von
Aqua-chloro-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (24)**

Summenformel:	C ₂₈ H ₄₀ ClN ₃ NiO	
Molekulargewicht:	528.79	
Kristallgröße:	0.20 x 0.16 x 0.12 mm	
Zellkonstanten:	mit 6635 Reflexen, 2.313 < θ < 27.417°	
	a = 13.5240(8) Å	
	b = 18.8187(11) Å β = 106.2280(10)°	
	c = 11.6553(7) Å	
	V = 2848.1(3) Å ³	
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4	
Dichte:	d _{ber.} = 1.233 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 0.799 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 39984 Reflexe gemessen, 5014 unabhängig [R(int) = 0.0545], 4705 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Patterson Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	321 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.62	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	R ₁ = 0.0493	wR ₂ = 0.1064
R indices (all data):	R ₁ = 0.0535	wR ₂ = 0.1083
Restelektronendichte:	+0.411/-0.383 eÅ ⁻³	

Die Wasserstoffatome H29A und H29B konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit festgelegtem Temperaturfaktor U_{eq} verfeinert werden. Die Positionen aller anderen Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **24**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1484(3)	8479(2)	-642(3)	35(1)
C(2)	2326(2)	7958(2)	-553(2)	26(1)
C(3)	3251(2)	8070(2)	-919(2)	26(1)
C(4)	3773(2)	7443(2)	-750(2)	25(1)
C(5)	3174(2)	6954(2)	-269(2)	23(1)
C(6)	3423(2)	6271(2)	103(2)	23(1)
C(7)	2866(2)	5790(1)	611(2)	23(1)
C(8)	3185(2)	5089(2)	1030(2)	24(1)
C(9)	2396(2)	4801(2)	1404(2)	24(1)
C(10)	1613(2)	5332(2)	1209(2)	23(1)
C(11)	639(2)	5264(2)	1446(2)	25(1)
C(12)	-115(2)	5760(2)	1296(2)	25(1)
C(13)	-1105(2)	5679(2)	1550(2)	30(1)
C(14)	-1616(2)	6299(2)	1234(3)	31(1)
C(15)	-948(2)	6757(2)	797(3)	29(1)
C(16)	-1187(2)	7493(2)	347(3)	36(1)
C(17)	3570(2)	8770(2)	-1306(3)	35(1)
C(18)	4059(3)	9242(2)	-238(4)	64(1)
C(19)	4751(2)	7276(2)	-1061(3)	36(1)
C(20)	4565(3)	7041(2)	-2350(3)	52(1)
C(21)	4198(2)	4753(2)	1057(3)	30(1)
C(22)	5111(2)	5048(2)	2020(3)	40(1)
C(23)	2344(2)	4075(2)	1924(3)	30(1)
C(24)	2680(4)	4063(2)	3271(3)	62(1)
C(25)	-1432(2)	5030(2)	2087(3)	39(1)
C(26)	-969(4)	4994(3)	3431(4)	73(1)
C(27)	-2682(2)	6491(2)	1289(3)	41(1)
C(28)	-2694(3)	6881(2)	2425(4)	60(1)
Cl(1)	162(1)	6765(1)	-1763(1)	35(1)
O(1)	1473(2)	7518(1)	1761(2)	35(1)
N(1)	2283(2)	7298(1)	-169(2)	23(1)
N(2)	1912(2)	5931(1)	740(2)	22(1)
N(3)	-69(2)	6443(1)	834(2)	25(1)
Ni(1)	1110(1)	6814(1)	267(1)	22(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **24**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	45(2)	26(2)	38(2)	2(1)	17(2)	7(1)
C(2)	30(2)	25(2)	20(1)	-1(1)	5(1)	-3(1)
C(3)	29(2)	27(2)	23(1)	3(1)	5(1)	-6(1)
C(4)	23(1)	30(2)	22(1)	4(1)	5(1)	-3(1)
C(5)	22(1)	25(2)	23(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
C(6)	18(1)	29(2)	25(1)	-2(1)	8(1)	2(1)
C(7)	24(1)	23(1)	22(1)	0(1)	8(1)	1(1)
C(8)	24(1)	25(2)	22(1)	-2(1)	7(1)	1(1)
C(9)	22(1)	25(2)	24(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)
C(10)	22(1)	25(2)	23(1)	0(1)	7(1)	-4(1)
C(11)	27(2)	29(2)	21(1)	2(1)	8(1)	-3(1)
C(12)	22(1)	34(2)	20(1)	1(1)	9(1)	-2(1)

C(13)	25(2)	44(2)	23(1)	-5(1)	9(1)	-7(1)
C(14)	24(2)	43(2)	27(2)	-10(1)	8(1)	-3(1)
C(15)	25(2)	37(2)	24(2)	-3(1)	5(1)	1(1)
C(16)	29(2)	42(2)	36(2)	1(1)	8(1)	8(1)
C(17)	37(2)	29(2)	36(2)	9(1)	6(1)	-7(1)
C(18)	75(3)	40(2)	60(3)	9(2)	-7(2)	-28(2)
C(19)	25(2)	38(2)	46(2)	12(2)	14(1)	-1(1)
C(20)	52(2)	62(3)	52(2)	11(2)	31(2)	16(2)
C(21)	30(2)	27(2)	38(2)	4(1)	16(1)	4(1)
C(22)	27(2)	50(2)	43(2)	6(2)	9(1)	8(2)
C(23)	26(2)	23(2)	44(2)	6(1)	12(1)	0(1)
C(24)	85(3)	48(2)	46(2)	21(2)	4(2)	-16(2)
C(25)	33(2)	47(2)	45(2)	0(2)	22(2)	-10(2)
C(26)	100(4)	75(3)	48(2)	21(2)	31(2)	-17(3)
C(27)	25(2)	55(2)	44(2)	-5(2)	15(1)	-1(2)
C(28)	51(2)	75(3)	64(3)	-17(2)	33(2)	5(2)
Cl(1)	31(1)	46(1)	26(1)	5(1)	6(1)	-10(1)
O(1)	32(1)	48(1)	28(1)	-9(1)	11(1)	3(1)
N(1)	25(1)	21(1)	23(1)	0(1)	9(1)	-1(1)
N(2)	21(1)	23(1)	24(1)	2(1)	9(1)	1(1)
N(3)	20(1)	31(1)	23(1)	3(1)	8(1)	2(1)
Ni(1)	21(1)	24(1)	23(1)	2(1)	9(1)	2(1)

Kristallographische Daten von

Bromo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (25)

Summenformel:	C ₂₈ H ₃₈ BrN ₃ Ni
Molekulargewicht:	555.23
Kristallgröße:	0.20 x 0.20 x 0.10 mm
Zellkonstanten:	mit 7605 Reflexen, 2.462 < θ < 28.298° a = 11.4039(6) Å b = 20.7216(11) Å β = 92.4160(10)° c = 11.5191(6) Å V = 2719.6(2) Å ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4
Dichte:	d _{ber.} = 1.356 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 2.202 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 49.98°, 32189 Reflexe gemessen, 4773 unabhängig [R(int) = 0.0251], 4432 beobachtet [I > 2 σ (I)]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)

Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	306 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.60	
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.0274$	$wR_2 = 0.0701$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0296$	$wR_2 = 0.0711$
Restelektronendichte:	$+0.407/-0.198 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **25**.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	12228(1)	965(1)	7244(1)	34(1)
C(1)	12583(2)	629(1)	10536(2)	34(1)
C(2)	11399(2)	935(1)	10415(2)	27(1)
C(3)	10937(2)	1430(1)	11149(2)	28(1)
C(4)	9837(2)	1565(1)	10718(2)	28(1)
C(5)	9626(2)	1154(1)	9706(2)	27(1)
C(6)	8646(2)	1131(1)	8990(2)	27(1)
C(7)	8431(2)	732(1)	7999(2)	26(1)
C(8)	7382(2)	688(1)	7289(2)	27(1)
C(9)	7591(2)	231(1)	6437(2)	26(1)
C(10)	8763(2)	10(1)	6664(2)	24(1)
C(11)	9368(2)	-467(1)	6024(2)	25(1)
C(12)	10457(2)	-717(1)	6277(2)	24(1)
C(13)	11065(2)	-1208(1)	5623(2)	26(1)
C(14)	12140(2)	-1288(1)	6167(2)	26(1)
C(15)	12186(2)	-852(1)	7152(2)	26(1)
C(16)	13205(2)	-755(1)	7983(2)	36(1)
C(17)	11585(2)	1719(1)	12193(2)	35(1)
C(18)	12627(2)	2134(1)	11914(2)	53(1)
C(19)	8978(2)	2050(1)	11157(2)	34(1)
C(20)	9088(2)	2709(1)	10600(2)	51(1)
C(21)	6261(2)	1058(1)	7464(2)	35(1)
C(22)	5537(2)	796(1)	8437(2)	54(1)
C(23)	6772(2)	-9(1)	5479(2)	32(1)
C(24)	6185(2)	-644(1)	5760(2)	49(1)
C(25)	10567(2)	-1546(1)	4564(2)	31(1)
C(26)	9798(2)	-2124(1)	4825(2)	49(1)
C(27)	13132(2)	-1720(1)	5836(2)	32(1)
C(28)	13117(2)	-2383(1)	6407(2)	49(1)
N(1)	10632(1)	771(1)	9570(1)	26(1)
N(2)	9258(1)	315(1)	7610(1)	25(1)
N(3)	11198(1)	-521(1)	7220(1)	25(1)
Ni(1)	10889(1)	252(1)	8165(1)	24(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **25**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Br(1)	35(1)	30(1)	37(1)	0(1)	4(1)	-7(1)
C(1)	35(1)	35(1)	33(1)	-1(1)	-4(1)	2(1)
C(2)	32(1)	25(1)	25(1)	3(1)	4(1)	-3(1)
C(3)	37(1)	26(1)	22(1)	1(1)	4(1)	-6(1)
C(4)	33(1)	24(1)	27(1)	0(1)	9(1)	-4(1)
C(5)	29(1)	24(1)	29(1)	1(1)	7(1)	0(1)
C(6)	27(1)	25(1)	30(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
C(7)	24(1)	24(1)	30(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(8)	26(1)	26(1)	30(1)	4(1)	3(1)	2(1)
C(9)	26(1)	23(1)	30(1)	4(1)	0(1)	0(1)
C(10)	23(1)	23(1)	27(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(11)	27(1)	22(1)	26(1)	0(1)	0(1)	-4(1)
C(12)	28(1)	21(1)	24(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
C(13)	31(1)	21(1)	26(1)	2(1)	6(1)	0(1)
C(14)	30(1)	20(1)	29(1)	2(1)	6(1)	1(1)
C(15)	25(1)	23(1)	30(1)	2(1)	4(1)	-2(1)
C(16)	30(1)	35(1)	42(1)	-6(1)	-4(1)	5(1)
C(17)	45(1)	36(1)	24(1)	-3(1)	-1(1)	-3(1)
C(18)	67(2)	51(2)	40(1)	1(1)	-7(1)	-24(1)
C(19)	37(1)	33(1)	33(1)	-6(1)	10(1)	-2(1)
C(20)	55(2)	32(1)	68(2)	1(1)	22(1)	9(1)
C(21)	29(1)	36(1)	40(1)	-3(1)	-3(1)	8(1)
C(22)	28(1)	73(2)	61(2)	4(1)	10(1)	11(1)
C(23)	30(1)	33(1)	34(1)	-2(1)	-7(1)	5(1)
C(24)	41(1)	48(1)	56(2)	2(1)	-14(1)	-12(1)
C(25)	38(1)	29(1)	27(1)	-4(1)	3(1)	4(1)
C(26)	65(2)	43(1)	40(1)	-10(1)	1(1)	-18(1)
C(27)	31(1)	32(1)	34(1)	-3(1)	7(1)	3(1)
C(28)	57(2)	38(1)	53(2)	8(1)	17(1)	22(1)
N(1)	29(1)	24(1)	25(1)	-1(1)	1(1)	1(1)
N(2)	22(1)	24(1)	27(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
N(3)	25(1)	22(1)	28(1)	-1(1)	2(1)	0(1)
Ni(1)	22(1)	23(1)	27(1)	-4(1)	1(1)	0(1)

Kristallographische Daten von**Iodo-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (26)**

Summenformel:	$\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{IN}_3\text{Ni}$
Molekulargewicht:	602.22
Kristallgröße:	0.40 x 0.40 x 0.32 mm
Zellkonstanten:	mit 7561 Reflexen, $2.780 < \theta < 30.486^\circ$
	$a = 10.4639(2) \text{ \AA}$ $\alpha = 110.2630(10)^\circ$
	$b = 11.5821(2) \text{ \AA}$ $\beta = 95.8150(10)^\circ$
	$c = 12.4548(2) \text{ \AA}$ $\gamma = 102.2130(10)^\circ$

	$V = 1358.6(4) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), $Z = 2$
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.472 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 1.870 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	$T = 173(2) \text{ K}$, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 22548 Reflexe gemessen, 4792 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0221$], 4687 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	306 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.66
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0232$ $wR_2 = 0.0579$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0238$ $wR_2 = 0.0583$
Restelektronendichte:	$+0.387/-0.586 \text{ e\AA}^{-3}$

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **26**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4948(2)	10430(2)	2177(2)	26(1)
C(2)	5961(2)	10968(2)	3214(2)	26(1)
C(3)	6027(2)	9999(2)	3593(2)	25(1)
C(4)	5060(2)	8870(2)	2764(2)	23(1)
C(5)	4836(2)	7656(2)	2753(2)	23(1)
C(6)	3927(2)	6537(2)	1935(2)	21(1)
C(7)	3821(2)	5251(2)	1829(2)	22(1)
C(8)	2800(2)	4484(2)	898(2)	22(1)
C(9)	2317(2)	5323(2)	444(2)	21(1)
C(10)	1337(2)	4971(2)	-568(2)	22(1)
C(11)	1023(2)	5745(2)	-1111(2)	21(1)
C(12)	149(2)	5358(2)	-2219(2)	25(1)
C(13)	219(2)	6430(2)	-2463(2)	25(1)
C(14)	1098(2)	7474(2)	-1485(2)	25(1)
C(15)	4502(3)	11121(2)	1462(2)	37(1)
C(16)	6746(2)	12347(2)	3763(2)	32(1)
C(17)	6005(3)	13190(2)	4528(2)	43(1)
C(18)	6929(2)	10046(2)	4624(2)	31(1)
C(19)	8147(3)	9580(3)	4309(2)	50(1)
C(20)	4749(2)	4838(2)	2537(2)	25(1)
C(21)	6050(2)	4791(3)	2101(2)	39(1)

C(22)	2326(2)	3053(2)	382(2)	26(1)
C(23)	2967(3)	2455(2)	-642(2)	38(1)
C(24)	-610(2)	4011(2)	-2964(2)	30(1)
C(25)	276(3)	3216(2)	-3593(2)	35(1)
C(26)	-444(2)	6542(2)	-3538(2)	30(1)
C(27)	-1776(2)	6850(3)	-3447(2)	39(1)
C(28)	1443(2)	8847(2)	-1324(2)	32(1)
I(1)	1097(1)	9121(1)	2010(1)	34(1)
N(1)	4413(2)	9194(2)	1907(2)	24(1)
N(2)	3013(2)	6558(2)	1080(1)	22(1)
N(3)	1594(2)	7075(2)	-695(2)	23(1)
Ni	2735(1)	8066(1)	849(1)	22(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **26**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	25(1)	22(1)	29(1)	8(1)	4(1)	7(1)
C(2)	23(1)	23(1)	29(1)	6(1)	4(1)	5(1)
C(3)	21(1)	24(1)	27(1)	5(1)	4(1)	7(1)
C(4)	20(1)	23(1)	23(1)	6(1)	2(1)	7(1)
C(5)	22(1)	26(1)	22(1)	9(1)	2(1)	9(1)
C(6)	22(1)	21(1)	22(1)	8(1)	3(1)	8(1)
C(7)	22(1)	22(1)	23(1)	10(1)	5(1)	8(1)
C(8)	24(1)	22(1)	23(1)	9(1)	7(1)	8(1)
C(9)	23(1)	20(1)	22(1)	8(1)	5(1)	8(1)
C(10)	22(1)	21(1)	22(1)	7(1)	5(1)	6(1)
C(11)	20(1)	22(1)	20(1)	6(1)	4(1)	6(1)
C(12)	22(1)	29(1)	22(1)	8(1)	4(1)	8(1)
C(13)	24(1)	31(1)	23(1)	11(1)	5(1)	10(1)
C(14)	24(1)	29(1)	24(1)	12(1)	4(1)	10(1)
C(15)	42(1)	25(1)	42(1)	16(1)	-4(1)	6(1)
C(16)	31(1)	23(1)	33(1)	7(1)	1(1)	1(1)
C(17)	55(2)	29(1)	37(1)	4(1)	9(1)	11(1)
C(18)	29(1)	29(1)	27(1)	6(1)	-3(1)	6(1)
C(19)	35(1)	60(2)	44(2)	6(1)	-7(1)	23(1)
C(20)	27(1)	24(1)	28(1)	13(1)	3(1)	9(1)
C(21)	28(1)	48(2)	57(2)	33(1)	10(1)	17(1)
C(22)	32(1)	19(1)	27(1)	10(1)	3(1)	6(1)
C(23)	53(2)	23(1)	36(1)	6(1)	12(1)	12(1)
C(24)	27(1)	29(1)	26(1)	6(1)	-5(1)	4(1)
C(25)	42(1)	33(1)	25(1)	5(1)	3(1)	9(1)
C(26)	28(1)	40(1)	24(1)	15(1)	2(1)	10(1)
C(27)	35(1)	51(2)	35(1)	17(1)	1(1)	17(1)
C(28)	38(1)	28(1)	32(1)	15(1)	0(1)	9(1)
I(1)	34(1)	33(1)	36(1)	9(1)	6(1)	15(1)
N(1)	24(1)	21(1)	27(1)	8(1)	1(1)	7(1)
N(2)	22(1)	19(1)	22(1)	7(1)	1(1)	7(1)
N(3)	25(1)	23(1)	23(1)	9(1)	2(1)	8(1)
Ni	24(1)	17(1)	23(1)	6(1)	-3(1)	7(1)

Kristallographische Daten von
(η^2 -Nitrate)-(3,8,9,14-tetraethyl-2,4,13,15-tetramethyltripyrinatonicke(II) (27)

Summenformel:	C ₂₆ H ₃₄ N ₄ NiO ₃	
Molekulargewicht:	509.28	
Kristallgröße:	0.45 x 0.44 x 0.30 mm	
Zellkonstanten:	mit 9097 Reflexen, 2.401 < θ < 28.116°	
	a = 9.1422(6) Å	α = 102.080(10)°
	b = 12.0333(8) Å	β = 100.6710(10)°
	c = 12.3961(8) Å	γ = 106.0900(10)°
	V = 1237.56(14) Å ³	
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2	
Dichte:	d _{ber.} = 1.367 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 0.819 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 52.72°, 22513 Reflexe gemessen, 5049 unabhängig [R(int) = 0.0162], 4920 beobachtet [I > 2 σ (I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	315 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	16.03	
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	R ₁ = 0.0300	wR ₂ = 0.0786
R indices (all data):	R ₁ = 0.0306	wR ₂ = 0.0790
Restelektronendichte:	+0.349/-0.282 eÅ ⁻³	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Die asymmetrische Einheit enthält neben dem mononuclearen Fragment ein fehlgeordnetes Toluolmolekül, das im Zentrum ein Inversionszentrum besitzt, so daß die zweite Besetzung auf der ersten zu liegen kommt. Die beiden Lagen wurden mit einer Besetzung von 50 : 50 ohne Restriktionen verfeinert. Die Wasserstoffatome des Toluols konnten wegen der komplizierten Situation nicht berechnet werden.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **27**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-2253(2)	8737(2)	5587(2)	38(1)
C(2)	-2334(2)	7453(1)	5318(1)	27(1)
C(3)	-3528(2)	6483(2)	4427(1)	27(1)
C(4)	-3169(2)	5461(1)	4461(1)	26(1)
C(5)	-1795(2)	5803(1)	5419(1)	24(1)
C(6)	-1165(2)	5045(1)	5878(1)	24(1)
C(7)	-2(2)	5352(1)	6930(1)	23(1)
C(8)	608(2)	4553(1)	7442(1)	24(1)
C(9)	1662(2)	5258(1)	8471(1)	25(1)
C(10)	1674(2)	6464(1)	8559(1)	24(1)
C(11)	2554(2)	7508(1)	9467(1)	25(1)
C(12)	2574(2)	8670(1)	9559(1)	25(1)
C(13)	3376(2)	9698(1)	10542(1)	27(1)
C(14)	3012(2)	10652(1)	10273(1)	29(1)
C(15)	1985(2)	10201(1)	9139(1)	28(1)
C(16)	1213(2)	10916(2)	8525(2)	38(1)
C(17)	-4905(2)	6624(2)	3660(1)	32(1)
C(18)	-4502(2)	7121(2)	2683(2)	50(1)
C(19)	-4013(2)	4218(2)	3695(1)	32(1)
C(20)	146(2)	3215(1)	6938(1)	29(1)
C(21)	-1253(2)	2495(2)	7289(2)	38(1)
C(22)	2624(2)	4869(2)	9350(1)	32(1)
C(23)	1942(3)	4730(2)	10365(2)	48(1)
C(24)	4371(2)	9689(2)	11642(1)	35(1)
C(25)	3518(2)	11926(2)	11002(2)	34(1)
C(26)	2253(2)	12164(2)	11565(2)	42(1)
N(1)	-1308(2)	7059(1)	5898(1)	25(1)
N(2)	657(2)	6497(1)	7618(1)	24(1)
N(3)	1743(2)	9036(1)	8701(1)	26(1)
N(4)	2450(2)	8859(1)	5980(1)	33(1)
Ni(1)	637(1)	7950(1)	7141(1)	25(1)
O(1)	2343(2)	7902(1)	6299(1)	36(1)
O(2)	1512(2)	9399(1)	6255(1)	39(1)
O(3)	3405(2)	9214(1)	5457(1)	54(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **27**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	45(1)	30(1)	37(1)	11(1)	0(1)	17(1)
C(2)	30(1)	28(1)	24(1)	10(1)	6(1)	11(1)
C(3)	26(1)	32(1)	23(1)	9(1)	5(1)	10(1)
C(4)	24(1)	29(1)	22(1)	7(1)	5(1)	7(1)
C(5)	24(1)	23(1)	22(1)	5(1)	5(1)	6(1)
C(6)	26(1)	21(1)	24(1)	6(1)	7(1)	7(1)
C(7)	26(1)	20(1)	24(1)	8(1)	7(1)	8(1)
C(8)	27(1)	22(1)	28(1)	10(1)	9(1)	10(1)
C(9)	28(1)	26(1)	27(1)	11(1)	9(1)	12(1)
C(10)	26(1)	25(1)	24(1)	10(1)	7(1)	9(1)
C(11)	23(1)	29(1)	23(1)	10(1)	4(1)	9(1)
C(12)	23(1)	26(1)	24(1)	7(1)	3(1)	6(1)

C(13)	23(1)	28(1)	26(1)	5(1)	4(1)	4(1)
C(14)	27(1)	26(1)	29(1)	3(1)	5(1)	4(1)
C(15)	30(1)	22(1)	29(1)	6(1)	6(1)	7(1)
C(16)	51(1)	25(1)	36(1)	6(1)	1(1)	15(1)
C(17)	27(1)	40(1)	31(1)	12(1)	4(1)	13(1)
C(18)	38(1)	80(2)	40(1)	32(1)	8(1)	25(1)
C(19)	30(1)	30(1)	29(1)	3(1)	1(1)	6(1)
C(20)	34(1)	23(1)	32(1)	9(1)	9(1)	13(1)
C(21)	35(1)	27(1)	50(1)	12(1)	10(1)	8(1)
C(22)	37(1)	32(1)	31(1)	12(1)	4(1)	18(1)
C(23)	61(1)	58(1)	34(1)	25(1)	10(1)	26(1)
C(24)	33(1)	37(1)	28(1)	5(1)	-1(1)	6(1)
C(25)	34(1)	27(1)	33(1)	0(1)	4(1)	5(1)
C(26)	45(1)	37(1)	41(1)	4(1)	16(1)	11(1)
N(1)	30(1)	22(1)	22(1)	7(1)	3(1)	9(1)
N(2)	27(1)	21(1)	23(1)	7(1)	2(1)	7(1)
N(3)	28(1)	21(1)	25(1)	6(1)	2(1)	6(1)
N(4)	36(1)	32(1)	31(1)	13(1)	5(1)	9(1)
Ni(1)	30(1)	19(1)	22(1)	6(1)	0(1)	7(1)
O(1)	42(1)	30(1)	42(1)	17(1)	13(1)	14(1)
O(2)	47(1)	32(1)	41(1)	16(1)	11(1)	16(1)
O(3)	56(1)	60(1)	62(1)	37(1)	29(1)	20(1)

**Kristallographische Daten von
(μ^2 -oxalato- κ^4)-bis-[(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II)] (28)**

Summenformel:	$C_{58}H_{76}N_4Ni_2O_4 \cdot C_7H_8$
Molekulargewicht:	1158.77
Kristallgröße:	0.25 x 0.11 x 0.13 mm
Zellkonstanten:	mit 7461 Reflexen, $2.395 < \theta < 27.869^\circ$ $a = 9.9912(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 110.5270(10)^\circ$ $b = 12.5319(11) \text{ \AA}$ $\beta = 91.617(2)^\circ$ $c = 12.8861(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 103.264(2)^\circ$ $V = 1460.2(2) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 1
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.277 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.697 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.70^\circ$, 18243 Reflexe gemessen, 5321 unabhängig [R(int) = 0.0260], 4823 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Patterson (SHELXS 97)

Verfeinerung:	370 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.39	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0360$	$wR_2 = 0.0981$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0398$	$wR_2 = 0.1009$
Restelektronendichte:	$+0.440/-0.302 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der Zelle befinden

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **28**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5177(2)	7120(2)	-2961(2)	34(1)
C(2)	6673(2)	7536(2)	-2510(2)	26(1)
C(3)	7808(2)	7600(2)	-3171(2)	27(1)
C(4)	8997(2)	8042(2)	-2451(2)	26(1)
C(5)	8584(2)	8222(2)	-1350(2)	23(1)
C(6)	9471(2)	8599(2)	-382(2)	23(1)
C(7)	9117(2)	8614(2)	677(2)	22(1)
C(8)	10026(2)	8816(2)	1634(2)	24(1)
C(9)	9192(2)	8536(2)	2389(2)	25(1)
C(10)	7806(2)	8162(2)	1862(2)	23(1)
C(11)	6607(2)	7554(2)	2186(2)	25(1)
C(12)	5377(2)	6926(2)	1532(2)	24(1)
C(13)	4298(2)	6076(2)	1768(2)	26(1)
C(14)	3376(2)	5513(2)	824(2)	26(1)
C(15)	3869(2)	6058(2)	35(2)	25(1)
C(16)	3188(2)	5734(2)	-1108(2)	31(1)
C(17)	7645(3)	7216(2)	-4420(2)	37(1)
C(18)	7403(3)	5893(3)	-5011(2)	55(1)
C(19)	10465(2)	8266(2)	-2717(2)	31(1)
C(20)	11081(3)	7222(3)	-2902(3)	60(1)
C(21)	11578(2)	9197(2)	1755(2)	27(1)
C(22)	12252(3)	8179(2)	1340(2)	45(1)
C(23)	9644(2)	8570(2)	3524(2)	34(1)
C(24)	10054(4)	7479(3)	3508(3)	65(1)
C(25)	4267(2)	5840(2)	2829(2)	32(1)
C(26)	3747(3)	6737(2)	3757(2)	45(1)
C(27)	2128(2)	4496(2)	602(2)	33(1)
C(28)	906(3)	4809(2)	1192(3)	50(1)
C(29)	4322(2)	9549(2)	-315(2)	22(1)
N(1)	7118(2)	7897(1)	-1431(1)	23(1)
N(2)	7777(2)	8248(1)	845(1)	21(1)
N(3)	5042(2)	6887(1)	445(1)	23(1)
Ni(1)	6115(1)	8202(1)	-54(1)	21(1)
O(1)	4311(1)	8480(1)	-602(1)	26(1)
O(2)	6661(1)	10045(1)	487(1)	27(1)
C(30)	6044(3)	-81(3)	5415(3)	66(1)
C(31)	6728(7)	185(6)	4497(7)	75(2)
C(32)	6067(5)	383(3)	3694(4)	87(1)
C(33)	4688(7)	332(5)	3710(7)	70(2)

C(34) 4645(8) -97(5) 5421(6) 71(2)

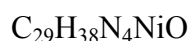
Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **28**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	30(1)	42(1)	28(1)	14(1)	-2(1)	7(1)
C(2)	27(1)	24(1)	26(1)	11(1)	0(1)	6(1)
C(3)	31(1)	26(1)	25(1)	11(1)	3(1)	7(1)
C(4)	27(1)	24(1)	30(1)	12(1)	5(1)	7(1)
C(5)	21(1)	22(1)	27(1)	11(1)	3(1)	5(1)
C(6)	20(1)	20(1)	30(1)	11(1)	4(1)	5(1)
C(7)	19(1)	18(1)	27(1)	8(1)	1(1)	5(1)
C(8)	22(1)	21(1)	28(1)	8(1)	1(1)	6(1)
C(9)	23(1)	25(1)	26(1)	9(1)	0(1)	7(1)
C(10)	23(1)	23(1)	23(1)	8(1)	2(1)	8(1)
C(11)	24(1)	28(1)	27(1)	13(1)	5(1)	10(1)
C(12)	22(1)	25(1)	28(1)	13(1)	6(1)	9(1)
C(13)	23(1)	25(1)	34(1)	14(1)	7(1)	10(1)
C(14)	21(1)	22(1)	37(1)	12(1)	7(1)	8(1)
C(15)	22(1)	22(1)	32(1)	9(1)	5(1)	9(1)
C(16)	28(1)	29(1)	33(1)	10(1)	1(1)	3(1)
C(17)	36(1)	49(1)	27(1)	16(1)	4(1)	10(1)
C(18)	66(2)	53(2)	31(1)	3(1)	-1(1)	10(1)
C(19)	27(1)	39(1)	28(1)	15(1)	7(1)	5(1)
C(20)	37(2)	57(2)	92(2)	30(2)	23(2)	21(1)
C(21)	19(1)	30(1)	30(1)	11(1)	-1(1)	6(1)
C(22)	32(1)	44(1)	67(2)	25(1)	20(1)	17(1)
C(23)	26(1)	49(1)	27(1)	17(1)	-1(1)	5(1)
C(24)	77(2)	108(3)	52(2)	54(2)	31(2)	64(2)
C(25)	30(1)	35(1)	39(1)	23(1)	6(1)	8(1)
C(26)	52(2)	51(2)	33(1)	18(1)	8(1)	14(1)
C(27)	31(1)	25(1)	41(1)	13(1)	4(1)	2(1)
C(28)	30(1)	44(1)	66(2)	13(1)	12(1)	-3(1)
C(29)	20(1)	26(1)	24(1)	11(1)	4(1)	7(1)
N(1)	21(1)	23(1)	26(1)	11(1)	1(1)	5(1)
N(2)	20(1)	22(1)	24(1)	10(1)	2(1)	7(1)
N(3)	19(1)	23(1)	28(1)	11(1)	4(1)	6(1)
Ni(1)	17(1)	22(1)	25(1)	11(1)	2(1)	6(1)
O(1)	21(1)	23(1)	34(1)	10(1)	-1(1)	6(1)
O(2)	21(1)	24(1)	35(1)	11(1)	-2(1)	7(1)
C(30)	56(2)	45(2)	82(2)	5(2)	-23(2)	16(1)
C(31)	55(4)	49(4)	94(6)	-14(4)	-16(4)	27(3)
C(32)	103(3)	51(2)	93(3)	11(2)	12(3)	15(2)
C(33)	50(4)	47(3)	95(5)	20(3)	-24(4)	-11(3)
C(34)	95(6)	22(3)	82(5)	4(3)	4(4)	13(3)

Kristallographische Daten von

Isocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (29)

Summenformel:



Molekulargewicht:	517.34
Kristallgröße:	0.40 x 0.40 x 0.20 mm
Zellkonstanten:	mit 8198 Reflexen, $2.517 < \theta < 28.128^\circ$ $a = 11.0457(8) \text{ \AA}$ $\alpha = 93.8260(10)^\circ$ $b = 11.0884(8) \text{ \AA}$ $\beta = 112.6370(10)^\circ$ $c = 11.8603(9) \text{ \AA}$ $\gamma = 90.9870(10)^\circ$ $V = 1336.29(17) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.286 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.754 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 25671 Reflexe gemessen, 4690 unabhängig [R(int) = 0.0228], 4460 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	324 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.48
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0310$ $wR_2 = 0.0796$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0324$ $wR_2 = 0.0804$
Restelektronendichte:	+0.491/-0.238 $e\text{\AA}^{-3}$

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **29**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1607(2)	-491(2)	-1736(2)	35(1)
C(2)	2118(2)	-294(2)	-375(2)	29(1)
C(3)	3104(2)	-991(2)	477(2)	30(1)
C(4)	3263(2)	-516(2)	1617(2)	31(1)
C(5)	2378(2)	466(2)	1456(2)	29(1)
C(6)	2185(2)	1187(2)	2346(2)	29(1)
C(7)	1310(2)	2138(2)	2192(2)	27(1)
C(8)	1075(2)	2841(2)	3134(2)	29(1)
C(9)	156(2)	3668(2)	2552(2)	28(1)

C(10)	-152(2)	3441(2)	1272(2)	26(1)
C(11)	-1070(2)	4051(2)	312(2)	26(1)
C(12)	-1446(2)	3777(2)	-919(2)	26(1)
C(13)	-2394(2)	4390(2)	-1903(2)	28(1)
C(14)	-2427(2)	3819(2)	-2975(2)	30(1)
C(15)	-1510(2)	2871(2)	-2637(2)	31(1)
C(16)	-1194(2)	2023(2)	-3504(2)	41(1)
C(17)	3786(2)	-2026(2)	128(2)	36(1)
C(18)	4800(2)	-1647(2)	-372(2)	46(1)
C(19)	4178(2)	-901(2)	2833(2)	39(1)
C(20)	5504(2)	-234(2)	3327(2)	57(1)
C(21)	1660(2)	2641(2)	4477(2)	36(1)
C(22)	1032(2)	1544(2)	4802(2)	44(1)
C(23)	-449(2)	4608(2)	3119(2)	34(1)
C(24)	-1763(2)	4190(2)	3121(2)	51(1)
C(25)	-3176(2)	5435(2)	-1749(2)	32(1)
C(26)	-4521(2)	5057(2)	-1818(3)	70(1)
C(27)	-3207(2)	4108(2)	-4269(2)	39(1)
C(28)	-4397(2)	3258(2)	-4947(2)	59(1)
C(29)	2420(2)	2736(2)	-1728(2)	35(1)
N(1)	1691(1)	559(1)	193(1)	30(1)
N(2)	553(1)	2509(1)	1068(1)	26(1)
N(3)	-936(1)	2836(1)	-1435(1)	30(1)
N(4)	1779(2)	2662(2)	-1172(2)	45(1)
Ni(1)	624(1)	1953(1)	-489(1)	27(1)
O(1)	3095(2)	2842(2)	-2308(2)	66(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **29**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	31(1)	38(1)	33(1)	0(1)	10(1)	4(1)
C(2)	23(1)	33(1)	34(1)	4(1)	12(1)	1(1)
C(3)	24(1)	29(1)	38(1)	7(1)	13(1)	1(1)
C(4)	25(1)	34(1)	36(1)	10(1)	13(1)	5(1)
C(5)	23(1)	36(1)	30(1)	9(1)	11(1)	5(1)
C(6)	24(1)	37(1)	26(1)	8(1)	8(1)	3(1)
C(7)	25(1)	32(1)	25(1)	3(1)	9(1)	1(1)
C(8)	28(1)	33(1)	25(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
C(9)	28(1)	29(1)	27(1)	0(1)	11(1)	0(1)
C(10)	24(1)	29(1)	26(1)	1(1)	11(1)	1(1)
C(11)	22(1)	27(1)	31(1)	3(1)	12(1)	2(1)
C(12)	21(1)	29(1)	30(1)	5(1)	11(1)	4(1)
C(13)	23(1)	29(1)	31(1)	7(1)	10(1)	2(1)
C(14)	28(1)	34(1)	30(1)	8(1)	11(1)	5(1)
C(15)	28(1)	39(1)	27(1)	5(1)	12(1)	7(1)
C(16)	40(1)	53(1)	30(1)	2(1)	12(1)	17(1)
C(17)	34(1)	27(1)	46(1)	4(1)	16(1)	4(1)
C(18)	45(1)	39(1)	65(1)	4(1)	32(1)	11(1)
C(19)	40(1)	44(1)	35(1)	15(1)	14(1)	17(1)
C(20)	44(1)	72(2)	42(1)	10(1)	0(1)	7(1)
C(21)	39(1)	41(1)	23(1)	0(1)	7(1)	6(1)
C(22)	47(1)	58(1)	29(1)	11(1)	16(1)	7(1)
C(23)	39(1)	34(1)	27(1)	-3(1)	12(1)	5(1)
C(24)	47(1)	55(1)	58(1)	-11(1)	31(1)	4(1)
C(25)	30(1)	28(1)	34(1)	5(1)	9(1)	6(1)
C(26)	47(1)	36(1)	143(3)	2(1)	53(2)	9(1)
C(27)	45(1)	44(1)	29(1)	12(1)	12(1)	13(1)

C(28)	56(1)	57(1)	38(1)	11(1)	-11(1)	9(1)
C(29)	30(1)	40(1)	36(1)	7(1)	12(1)	3(1)
N(1)	24(1)	39(1)	29(1)	7(1)	11(1)	7(1)
N(2)	24(1)	31(1)	24(1)	3(1)	9(1)	5(1)
N(3)	27(1)	37(1)	27(1)	6(1)	13(1)	10(1)
N(4)	38(1)	56(1)	51(1)	22(1)	25(1)	16(1)
Ni(1)	23(1)	36(1)	24(1)	6(1)	10(1)	9(1)
O(1)	54(1)	98(1)	58(1)	7(1)	37(1)	-7(1)

**Kristallographische Daten von
Thiocyanato-(3,4,8,9,13,14-hexaethyl-2,15-dimethyltripyrinato)nickel(II) (30)**

Summenformel:	C ₂₉ H ₃₈ N ₄ NiS	
Molekulargewicht:	533.40	
Kristallgröße:	0.22 x 0.22 x 0.19 mm	
Zellkonstanten:	mit 8932 Reflexen, 2.347 < θ < 28.124° a = 13.5213(6) Å b = 19.5377(9) Å β = 104.5450(10)° c = 11.3302(5) Å V = 2897.2(2) Å ³	
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4	
Dichte:	d _{ber.} = 1.223 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 0.765 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 27423 Reflexe gemessen, 5082 unabhängig [R(int) = 0.0328], 4761 beobachtet [I > 2 σ (I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	324 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.69	
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	R ₁ = 0.0415	wR ₂ = 0.0945
R indices (all data):	R ₁ = 0.0448	wR ₂ = 0.0961
Restelektronendichte:	+0.356/-0.289 eÅ ⁻³	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Die Verbindung kristallisiert in unendlichen Ketten.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **30**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	6280(2)	7431(1)	9829(3)	38(1)
C(2)	6034(2)	6729(1)	9319(2)	28(1)
C(3)	6709(2)	6296(1)	8860(2)	29(1)
C(4)	6184(2)	5707(1)	8475(2)	28(1)
C(5)	5186(2)	5790(1)	8715(2)	25(1)
C(6)	4405(2)	5325(1)	8481(2)	25(1)
C(7)	3422(2)	5394(1)	8697(2)	23(1)
C(8)	2645(2)	4882(1)	8500(2)	24(1)
C(9)	1848(2)	5155(1)	8906(2)	24(1)
C(10)	2152(2)	5831(1)	9325(2)	23(1)
C(11)	1579(2)	6300(1)	9840(2)	24(1)
C(12)	1808(2)	6961(1)	10196(2)	24(1)
C(13)	1190(2)	7437(1)	10682(2)	26(1)
C(14)	1696(2)	8043(1)	10826(2)	27(1)
C(15)	2633(2)	7935(1)	10453(2)	26(1)
C(16)	3456(2)	8450(1)	10513(3)	37(1)
C(17)	7787(2)	6473(2)	8850(3)	39(1)
C(18)	7874(3)	6910(2)	7764(3)	63(1)
C(19)	6533(2)	5095(1)	7896(3)	42(1)
C(20)	6172(4)	5113(2)	6526(3)	87(1)
C(21)	2705(2)	4183(1)	7965(2)	31(1)
C(22)	2451(3)	4181(2)	6588(3)	65(1)
C(23)	844(2)	4824(1)	8908(2)	30(1)
C(24)	-68(2)	5091(2)	7936(3)	39(1)
C(25)	219(2)	7262(1)	11014(2)	37(1)
C(26)	402(3)	6993(2)	12307(3)	51(1)
C(27)	1368(2)	8717(1)	11231(2)	36(1)
C(28)	894(3)	9177(2)	10146(3)	59(1)
C(29)	4153(2)	7152(1)	12597(2)	26(1)
N(1)	5139(1)	6434(1)	9242(2)	24(1)
N(2)	3102(1)	5970(1)	9177(2)	21(1)
N(3)	2698(1)	7300(1)	10082(2)	23(1)
N(4)	3782(2)	7509(1)	13174(2)	31(1)
Ni(1)	3870(1)	6833(1)	9619(1)	21(1)
S(2)	4745(1)	6659(1)	11802(1)	33(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **30**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	28(1)	42(2)	42(2)	-8(1)	6(1)	-10(1)
C(2)	23(1)	35(1)	24(1)	2(1)	4(1)	-4(1)
C(3)	22(1)	41(1)	24(1)	6(1)	5(1)	0(1)
C(4)	23(1)	37(1)	26(1)	3(1)	8(1)	3(1)

C(5)	22(1)	30(1)	23(1)	0(1)	7(1)	3(1)
C(6)	26(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	7(1)	3(1)
C(7)	23(1)	24(1)	21(1)	0(1)	6(1)	1(1)
C(8)	24(1)	24(1)	24(1)	1(1)	6(1)	2(1)
C(9)	22(1)	25(1)	24(1)	2(1)	6(1)	-1(1)
C(10)	23(1)	25(1)	21(1)	1(1)	7(1)	1(1)
C(11)	20(1)	30(1)	24(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(12)	21(1)	27(1)	22(1)	0(1)	5(1)	4(1)
C(13)	24(1)	33(1)	20(1)	-3(1)	2(1)	7(1)
C(14)	29(1)	28(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	8(1)
C(15)	31(1)	26(1)	20(1)	2(1)	5(1)	3(1)
C(16)	46(2)	26(1)	42(2)	0(1)	15(1)	-2(1)
C(17)	22(1)	49(2)	45(2)	5(1)	9(1)	-3(1)
C(18)	43(2)	79(2)	76(3)	28(2)	29(2)	-5(2)
C(19)	30(1)	41(2)	60(2)	-4(1)	21(1)	5(1)
C(20)	124(4)	85(3)	59(2)	-29(2)	35(2)	18(3)
C(21)	26(1)	25(1)	42(2)	-5(1)	10(1)	0(1)
C(22)	94(3)	48(2)	46(2)	-20(2)	3(2)	16(2)
C(23)	26(1)	28(1)	40(2)	-2(1)	14(1)	-4(1)
C(24)	27(1)	48(2)	41(2)	-5(1)	8(1)	-10(1)
C(25)	27(1)	43(2)	43(2)	-13(1)	13(1)	4(1)
C(26)	54(2)	55(2)	54(2)	-5(2)	30(2)	-11(2)
C(27)	40(1)	33(1)	32(1)	-5(1)	6(1)	11(1)
C(28)	78(2)	39(2)	51(2)	-3(1)	0(2)	30(2)
C(29)	27(1)	29(1)	22(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
N(1)	21(1)	29(1)	24(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
N(2)	20(1)	23(1)	21(1)	-2(1)	6(1)	0(1)
N(3)	25(1)	23(1)	23(1)	1(1)	7(1)	2(1)
N(4)	34(1)	33(1)	27(1)	-4(1)	10(1)	2(1)
Ni(1)	22(1)	22(1)	22(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
S(2)	35(1)	39(1)	26(1)	-4(1)	7(1)	13(1)

**Kristallographische Daten von
Chloro-(3,3',4,4',8,8',9,9'-octaethyl-2,2'-bidipyrinato)mangan(III) (31)**

Summenformel:	C ₃₄ H ₄₄ ClMnN ₄
Molekulargewicht:	599.12
Kristallgröße:	0.16 x 0.12 x 0.12 mm
Zellkonstanten:	mit 6355 Reflexen, 2.168 < θ < 28.174° a = 26.175(3) Å b = 10.0859(11) Å β = 99.795(2)° c = 24.346(3) Å V = 6333.6(12) Å ³
Raumgruppe:	monoklin, C2/c (No. 15), Z = 8
Dichte:	d _{ber.} = 1.257 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 0.530 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 29070 Reflexe

	gemessen, 5572 unabhängig [R(int) = 0.0642], 4678 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	369 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis: 15.10		
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0843$	$wR_2 = 0.1754$
R indices (all data):	$R_1 = 0.1006$	$wR_2 = 0.1816$
Restelektronendichte:	+1.195/-0.807 $e\text{\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. Die beiden höchsten Restelektronendichten liegen im Abstand von weniger als 1 Å vom Metall entfernt.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **31**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7924(2)	1487(5)	5551(2)	26(1)
C(2)	7432(2)	1408(5)	5716(2)	27(1)
C(3)	7188(2)	347(4)	5430(2)	23(1)
C(4)	7530(2)	-203(4)	5095(2)	21(1)
C(5)	7409(2)	-1135(4)	4683(2)	21(1)
C(6)	7712(2)	-1444(4)	4282(2)	23(1)
C(7)	7586(2)	-2147(4)	3776(2)	25(1)
C(8)	7992(2)	-1983(5)	3482(2)	26(1)
C(9)	8362(2)	-1171(4)	3822(2)	21(1)
C(10)	8855(2)	-528(5)	3809(2)	22(1)
C(11)	9194(2)	-280(4)	3422(2)	22(1)
C(12)	9587(2)	529(5)	3700(2)	24(1)
C(13)	9482(2)	765(4)	4244(2)	21(1)
C(14)	9745(2)	1534(4)	4676(2)	22(1)
C(15)	9598(2)	1711(4)	5194(2)	20(1)
C(16)	9866(2)	2430(4)	5662(2)	21(1)
C(17)	9599(2)	2223(4)	6101(2)	23(1)
C(18)	9178(2)	1389(4)	5888(2)	23(1)
C(19)	7220(2)	2350(5)	6097(2)	37(1)
C(20)	7606(2)	3320(6)	6397(2)	46(2)
C(21)	6639(2)	-94(5)	5416(2)	30(1)
C(22)	6275(2)	501(5)	4913(2)	39(1)
C(23)	7075(2)	-2833(5)	3581(2)	31(1)
C(24)	6663(2)	-1861(6)	3317(3)	47(2)
C(25)	8025(2)	-2615(5)	2930(2)	35(1)
C(26)	8310(3)	-3923(6)	2985(3)	60(2)
C(27)	9131(2)	-716(5)	2833(2)	32(1)
C(28)	8756(3)	122(7)	2442(2)	54(2)

C(29)	10026(2)	1125(5)	3461(2)	34(1)
C(30)	9910(3)	2510(6)	3236(3)	66(2)
C(31)	10347(2)	3247(4)	5677(2)	25(1)
C(32)	10262(2)	4703(5)	5786(3)	41(1)
C(33)	9702(2)	2748(5)	6680(2)	32(1)
C(34)	9327(2)	3811(6)	6795(2)	48(2)
Cl	8856(1)	-1976(1)	5433(1)	27(1)
Mn	8639(1)	-34(1)	4903(1)	20(1)
N(1)	7993(1)	532(4)	5193(2)	21(1)
N(2)	8185(1)	-878(4)	4297(2)	21(1)
N(3)	9037(1)	94(4)	4298(2)	22(1)
N(4)	9163(1)	1096(4)	5352(2)	22(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **31**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	19(2)	25(3)	34(3)	-2(2)	6(2)	-5(2)
C(2)	21(2)	26(3)	35(3)	3(2)	7(2)	0(2)
C(3)	17(2)	20(2)	34(3)	2(2)	6(2)	0(2)
C(4)	19(2)	13(2)	30(3)	5(2)	6(2)	-2(2)
C(5)	11(2)	20(2)	32(3)	2(2)	1(2)	0(2)
C(6)	18(2)	21(2)	30(3)	1(2)	1(2)	-3(2)
C(7)	20(2)	20(2)	32(3)	1(2)	-1(2)	-1(2)
C(8)	22(2)	30(3)	26(2)	2(2)	0(2)	-1(2)
C(9)	22(2)	18(2)	22(2)	0(2)	1(2)	2(2)
C(10)	17(2)	26(2)	23(2)	-3(2)	5(2)	1(2)
C(11)	19(2)	18(2)	30(3)	2(2)	4(2)	5(2)
C(12)	18(2)	22(2)	33(3)	5(2)	5(2)	4(2)
C(13)	15(2)	19(2)	31(3)	1(2)	8(2)	-1(2)
C(14)	13(2)	20(2)	33(3)	4(2)	4(2)	-3(2)
C(15)	14(2)	17(2)	29(3)	5(2)	2(2)	2(2)
C(16)	15(2)	20(2)	28(3)	2(2)	3(2)	4(2)
C(17)	18(2)	20(2)	31(3)	2(2)	1(2)	-2(2)
C(18)	21(2)	22(2)	28(3)	2(2)	7(2)	-4(2)
C(19)	33(3)	31(3)	50(3)	-10(2)	17(3)	-5(2)
C(20)	51(4)	41(3)	45(3)	-8(3)	10(3)	-1(3)
C(21)	22(2)	30(3)	39(3)	2(2)	10(2)	-4(2)
C(22)	21(3)	32(3)	65(4)	12(3)	9(3)	0(2)
C(23)	27(3)	32(3)	33(3)	-11(2)	4(2)	-11(2)
C(24)	30(3)	47(4)	57(4)	3(3)	-11(3)	-6(3)
C(25)	35(3)	42(3)	29(3)	-11(2)	5(2)	-8(2)
C(26)	90(5)	43(4)	50(4)	-17(3)	17(4)	7(4)
C(27)	24(3)	42(3)	32(3)	-2(2)	9(2)	1(2)
C(28)	71(4)	54(4)	33(3)	7(3)	-6(3)	-3(3)
C(29)	25(3)	45(3)	34(3)	-5(2)	13(2)	-10(2)
C(30)	88(6)	42(4)	80(5)	8(3)	49(4)	-12(4)
C(31)	14(2)	23(2)	39(3)	-3(2)	7(2)	-3(2)
C(32)	28(3)	24(3)	74(4)	-6(3)	20(3)	-9(2)
C(33)	30(3)	35(3)	29(3)	-2(2)	2(2)	-12(2)
C(34)	48(4)	60(4)	40(3)	-19(3)	14(3)	-1(3)
Cl	17(1)	23(1)	41(1)	4(1)	4(1)	-5(1)
Mn	14(1)	22(1)	25(1)	-3(1)	5(1)	-6(1)
N(1)	13(2)	22(2)	30(2)	-4(2)	7(2)	-5(2)
N(2)	15(2)	24(2)	24(2)	-5(2)	4(2)	-10(2)
N(3)	18(2)	23(2)	27(2)	0(2)	8(2)	-2(2)
N(4)	16(2)	23(2)	25(2)	2(2)	3(2)	-5(2)

**Kristallographische Daten von
(3,3',8,8',9,9'-Hexaethyl-4,4'-dimethyl-2,2'-bidipyrinato)nickel(II) (32)**

Summenformel:	C ₃₂ H ₄₀ N ₄ Ni	
Molekulargewicht:	539.39	
Kristallgröße:	0.40 x 0.30 x 0.30 mm	
Zellkonstanten:	mit 7546 Reflexen, 2.356 < θ < 24.089°	
	a = 14.4640(8) Å	
	b = 22.2896(12) Å β = 107.7340(10)°	
	c = 9.0159(5) Å	
	V = 2768.6(3) Å ³	
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4	
Dichte:	d _{ber.} = 1.294 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 0.728 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 32752 Reflexe gemessen, 4875 unabhängig [R(int) = 0.0199], 4654 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	342 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.25	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	R ₁ = 0.0303	wR ₂ = 0.0824
R indices (all data):	R ₁ = 0.0315	wR ₂ = 0.0832
Restelektronendichte:	+0.275/-0.194 eÅ ⁻³	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **32**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2265(1)	8502(1)	10261(2)	30(1)
C(2)	1445(1)	8269(1)	10608(2)	32(1)
C(3)	686(1)	8312(1)	9242(2)	30(1)
C(4)	1068(1)	8572(1)	8092(2)	28(1)
C(5)	546(1)	8771(1)	6610(2)	30(1)
C(6)	923(1)	9132(1)	5679(2)	28(1)
C(7)	475(1)	9417(1)	4202(2)	30(1)
C(8)	1165(1)	9782(1)	3881(2)	29(1)
C(9)	2034(1)	9710(1)	5163(2)	28(1)
C(10)	3036(1)	9909(1)	5672(2)	27(1)
C(11)	3638(1)	10367(1)	5335(2)	28(1)
C(12)	4539(1)	10315(1)	6455(2)	28(1)
C(13)	4479(1)	9822(1)	7439(2)	26(1)
C(14)	5172(1)	9555(1)	8692(2)	26(1)
C(15)	5007(1)	9049(1)	9475(2)	26(1)
C(16)	5720(1)	8678(1)	10530(2)	28(1)
C(17)	5245(1)	8169(1)	10791(2)	31(1)
C(18)	4260(1)	8246(1)	9916(2)	30(1)
C(19)	1418(1)	8061(1)	12181(2)	44(1)
C(20)	2347(2)	8141(1)	13484(2)	56(1)
C(21)	-360(1)	8159(1)	9035(2)	36(1)
C(22)	-639(2)	7520(1)	8527(3)	59(1)
C(23)	-554(1)	9321(1)	3200(2)	37(1)
C(24)	1028(1)	10162(1)	2455(2)	33(1)
C(25)	1418(2)	9872(1)	1232(2)	45(1)
C(26)	3351(1)	10821(1)	4047(2)	33(1)
C(27)	2823(2)	11361(1)	4434(2)	40(1)
C(28)	5414(1)	10703(1)	6635(2)	33(1)
C(29)	6790(1)	8803(1)	11119(2)	33(1)
C(30)	7344(1)	8508(1)	10126(2)	46(1)
C(31)	5649(1)	7630(1)	11793(2)	44(1)
C(32)	4991(2)	7103(1)	11529(3)	51(1)
N(1)	2064(1)	8671(1)	8770(2)	28(1)
N(2)	1870(1)	9322(1)	6205(2)	28(1)
N(3)	3558(1)	9590(1)	6921(2)	27(1)
N(4)	4097(1)	8772(1)	9161(2)	27(1)
Ni(1)	2908(1)	9062(1)	7833(1)	24(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **32**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	25(1)	28(1)	37(1)	3(1)	10(1)	1(1)
C(2)	30(1)	26(1)	43(1)	3(1)	16(1)	1(1)
C(3)	26(1)	22(1)	45(1)	0(1)	15(1)	1(1)
C(4)	22(1)	24(1)	40(1)	-1(1)	11(1)	1(1)
C(5)	21(1)	26(1)	41(1)	-5(1)	8(1)	0(1)
C(6)	20(1)	26(1)	35(1)	-4(1)	6(1)	0(1)
C(7)	26(1)	28(1)	33(1)	-3(1)	5(1)	3(1)
C(8)	28(1)	27(1)	31(1)	-3(1)	6(1)	3(1)
C(9)	27(1)	26(1)	31(1)	0(1)	9(1)	2(1)

C(10)	27(1)	28(1)	27(1)	0(1)	9(1)	1(1)
C(11)	29(1)	29(1)	28(1)	-2(1)	13(1)	-2(1)
C(12)	29(1)	29(1)	30(1)	-5(1)	13(1)	-3(1)
C(13)	24(1)	27(1)	30(1)	-5(1)	12(1)	-3(1)
C(14)	22(1)	28(1)	29(1)	-8(1)	9(1)	-2(1)
C(15)	21(1)	28(1)	29(1)	-6(1)	8(1)	0(1)
C(16)	23(1)	34(1)	27(1)	-5(1)	7(1)	2(1)
C(17)	26(1)	32(1)	33(1)	0(1)	6(1)	4(1)
C(18)	25(1)	28(1)	36(1)	1(1)	9(1)	1(1)
C(19)	41(1)	46(1)	48(1)	10(1)	21(1)	-2(1)
C(20)	56(1)	69(2)	43(1)	17(1)	17(1)	1(1)
C(21)	27(1)	34(1)	52(1)	5(1)	18(1)	1(1)
C(22)	37(1)	47(1)	100(2)	-14(1)	28(1)	-14(1)
C(23)	27(1)	38(1)	39(1)	-3(1)	1(1)	-1(1)
C(24)	33(1)	29(1)	33(1)	2(1)	3(1)	3(1)
C(25)	60(1)	41(1)	32(1)	1(1)	10(1)	3(1)
C(26)	35(1)	36(1)	29(1)	2(1)	12(1)	-6(1)
C(27)	51(1)	31(1)	35(1)	3(1)	10(1)	-2(1)
C(28)	31(1)	33(1)	38(1)	-3(1)	14(1)	-7(1)
C(29)	24(1)	44(1)	28(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
C(30)	25(1)	72(1)	42(1)	-4(1)	11(1)	2(1)
C(31)	35(1)	39(1)	50(1)	10(1)	1(1)	6(1)
C(32)	52(1)	40(1)	54(1)	17(1)	6(1)	4(1)
N(1)	22(1)	26(1)	35(1)	2(1)	9(1)	0(1)
N(2)	22(1)	29(1)	32(1)	1(1)	7(1)	0(1)
N(3)	23(1)	28(1)	30(1)	1(1)	9(1)	-2(1)
N(4)	22(1)	27(1)	32(1)	0(1)	8(1)	1(1)
Ni(1)	18(1)	25(1)	29(1)	2(1)	7(1)	0(1)

Kristallographische Daten von

[3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-6-(3,4-diethyl-2-pyrryl)-2,2'-bidipyrinato]nickel(II) (33)

Summenformel:	2 x C ₄₄ H ₅₅ N ₅ Ni x C ₅ H ₁₂
Molekulargewicht:	1449.39
Kristallgröße:	0.52 x 0.30 x 0.23 mm
Zellkonstanten:	mit 7794 Reflexen, 2.892 θ <math>< 27.445^\circ</math> a = 12.1266(11) Å α = 84.0160(10)° b = 18.0996(16) Å β = 84.4180(10)° c = 18.5009(16) Å γ = 87.2790(10)° V = 4016.6(6) Å ³
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	d _{ber.} = 1.198 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 0.520 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 47885 Reflexe

	gemessen, 13720 unabhängig [$R(\text{int}) = 0.0349$], 12632 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	1010 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	13.58	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0834$	$wR_2 = 0.1578$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0887$	$wR_2 = 0.1604$
Restelektronendichte:	+0.737/-0.488 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$	

In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei zueinander enantiomere Moleküle. Die Methylgruppen C74 und C88 sind lagefehlgeordnet. Die jeweiligen unabhängigen Lagen konnten mit den Besetzungsfaktoren $C74 : C74' = 66.979 : 33.021$ und $C88 : C88' = 54.263 : 45.737$ anisotrop verfeinert werden. Weiterhin befindet sich ein lagefehlgeordnetes Molekül Pentan in der asymmetrischen Einheit. Beide Lagen konnten mit Besetzungsfaktoren von $C93-C97 : C93'-C97' = 70.527 : 29.473$ frei verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **33**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	388(4)	9957(3)	7280(2)	33(1)
C(2)	175(4)	10734(3)	7253(3)	33(1)
C(3)	617(4)	10969(3)	7845(3)	31(1)
C(4)	1088(4)	10311(2)	8241(2)	28(1)
C(5)	1462(4)	10232(2)	8939(2)	26(1)
C(6)	1603(3)	9536(2)	9361(2)	27(1)
C(7)	2049(4)	9337(3)	10049(3)	30(1)
C(8)	1971(4)	8568(3)	10195(2)	29(1)
C(9)	1511(4)	8314(3)	9597(2)	28(1)
C(10)	1274(4)	7613(2)	9327(2)	26(1)
C(11)	1081(4)	6856(3)	9594(3)	31(1)
C(12)	869(4)	6505(3)	8989(3)	32(1)
C(13)	943(4)	7048(2)	8375(3)	28(1)
C(14)	914(4)	7002(3)	7628(2)	28(1)
C(15)	1096(4)	7583(3)	7087(3)	29(1)
C(16)	1259(4)	7526(3)	6319(3)	32(1)
C(17)	1589(4)	8209(3)	5996(3)	35(1)
C(18)	1599(4)	8662(3)	6576(3)	34(1)
C(19)	1676(4)	10903(3)	9282(2)	28(1)

C(20)	2546(4)	11376(3)	9158(2)	31(1)
C(21)	2384(4)	11891(3)	9699(3)	35(1)
C(22)	1428(4)	11714(3)	10118(3)	35(1)
C(23)	-506(5)	11171(3)	6701(3)	42(1)
C(24)	-1755(5)	11127(3)	6910(3)	50(1)
C(25)	479(4)	11756(3)	8045(3)	37(1)
C(26)	1329(5)	12274(3)	7639(3)	53(2)
C(27)	2548(4)	9827(3)	10535(3)	35(1)
C(28)	1817(5)	9961(3)	11232(3)	43(1)
C(29)	2433(4)	8088(3)	10821(3)	39(1)
C(30)	3454(4)	7630(3)	10575(3)	47(1)
C(31)	1070(4)	6497(3)	10367(3)	40(1)
C(32)	-45(6)	6539(4)	10798(3)	62(2)
C(33)	598(4)	5709(3)	8963(3)	39(1)
C(34)	-597(5)	5592(3)	8853(4)	60(2)
C(35)	1107(4)	6843(3)	5949(3)	36(1)
C(36)	-110(5)	6702(4)	5882(4)	59(2)
C(37)	1932(5)	8440(3)	5205(3)	48(1)
C(38)	2096(7)	9257(4)	5028(3)	73(2)
C(39)	3527(4)	11321(3)	8601(3)	42(1)
C(40)	4518(4)	10905(3)	8906(3)	52(2)
C(41)	3115(5)	12518(3)	9782(4)	57(2)
C(42)	2673(6)	13016(4)	10343(5)	83(3)
C(51)	5385(4)	7669(3)	5302(3)	33(1)
C(52)	5719(4)	7759(3)	4544(3)	36(1)
C(53)	5141(4)	7260(3)	4233(3)	33(1)
C(54)	4442(4)	6871(3)	4813(2)	29(1)
C(55)	3856(4)	6215(2)	4793(2)	27(1)
C(56)	3481(4)	5757(2)	5423(2)	27(1)
C(57)	2821(4)	5098(3)	5540(2)	30(1)
C(58)	2690(4)	4895(3)	6275(3)	32(1)
C(59)	3240(4)	5413(2)	6619(2)	27(1)
C(60)	3339(4)	5597(2)	7349(3)	29(1)
C(61)	3272(4)	5276(3)	8086(3)	31(1)
C(62)	3539(4)	5818(3)	8513(3)	32(1)
C(63)	3762(4)	6478(3)	8024(2)	29(1)
C(64)	3952(4)	7207(3)	8144(3)	30(1)
C(65)	4096(4)	7788(3)	7613(3)	31(1)
C(66)	4150(4)	8566(3)	7725(3)	34(1)
C(67)	4156(4)	8954(3)	7046(3)	36(1)
C(68)	4123(4)	8422(3)	6538(3)	34(1)
C(69)	3676(4)	5974(3)	4079(2)	29(1)
C(70)	2940(4)	6227(3)	3582(3)	33(1)
C(71)	3106(4)	5761(3)	2995(3)	36(1)
C(72)	3924(4)	5249(3)	3163(3)	36(1)
C(73)	6624(5)	8265(3)	4190(3)	52(2)
C(74)	7762(8)	8024(8)	4394(6)	64(4)
C(74')	7160(30)	8660(20)	4589(15)	120(20)
C(75)	5313(4)	7149(3)	3430(3)	39(1)
C(76)	4623(5)	7697(3)	2953(3)	53(2)
C(77)	2315(4)	4711(3)	4971(3)	35(1)
C(78)	2895(5)	3972(3)	4814(3)	45(1)
C(79)	1946(4)	4301(3)	6660(3)	38(1)
C(80)	884(4)	4638(3)	7021(3)	47(1)
C(81)	2981(4)	4485(3)	8357(3)	37(1)
C(82)	3891(6)	3924(3)	8143(4)	61(2)
C(83)	3620(4)	5770(3)	9317(3)	39(1)
C(84)	4792(5)	5887(3)	9517(3)	52(2)
C(85)	4175(4)	8864(3)	8444(3)	41(1)
C(86)	5327(5)	8848(4)	8696(4)	62(2)
C(87)	4199(5)	9787(3)	6842(3)	49(1)
C(88)	5320(50)	10070(30)	6660(50)	112(19)
C(88')	5200(50)	10010(30)	6330(40)	88(16)

C(89)	2061(4)	6833(3)	3665(3)	39(1)
C(90)	921(4)	6539(3)	3934(3)	52(2)
C(91)	2500(5)	5838(4)	2314(3)	57(2)
C(92)	3007(6)	5400(4)	1719(3)	67(2)
N(1)	942(3)	9698(2)	7850(2)	30(1)
N(2)	1297(3)	8899(2)	9100(2)	25(1)
N(3)	1173(3)	7715(2)	8611(2)	27(1)
N(4)	1281(3)	8308(2)	7225(2)	28(1)
N(5)	1011(4)	11113(2)	9870(2)	32(1)
N(6)	4611(3)	7163(2)	5466(2)	29(1)
N(7)	3711(3)	5924(2)	6103(2)	26(1)
N(8)	3656(3)	6317(2)	7328(2)	27(1)
N(9)	4108(3)	7729(2)	6861(2)	30(1)
N(10)	4258(4)	5374(2)	3821(2)	34(1)
Ni(1)	1180(1)	8676(1)	8154(1)	25(1)
Ni(2)	4037(1)	6824(1)	6423(1)	25(1)
C(93)	1556(19)	1086(12)	3686(15)	90(6)
C(94)	1935(11)	1302(7)	2875(10)	72(4)
C(95)	2108(10)	2103(9)	2597(8)	78(4)
C(96)	2913(10)	2465(9)	2967(9)	78(5)
C(97)	3040(20)	3293(19)	2576(19)	134(13)
C(93')	1590(80)	1240(60)	3860(60)	240(70)
C(94')	1810(60)	1370(60)	3230(40)	250(70)
C(95')	2430(30)	2033(16)	3205(18)	69(10)
C(96')	2460(30)	2610(17)	2456(15)	72(10)
C(97')	3150(30)	3240(30)	2680(30)	54(10)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **33**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	43(3)	32(3)	24(2)	-2(2)	-8(2)	-1(2)
C(2)	41(3)	28(3)	30(3)	0(2)	-4(2)	1(2)
C(3)	35(3)	24(2)	32(3)	1(2)	1(2)	1(2)
C(4)	31(2)	22(2)	31(2)	-4(2)	5(2)	-4(2)
C(5)	24(2)	25(2)	29(2)	-3(2)	5(2)	-5(2)
C(6)	22(2)	28(2)	29(2)	-5(2)	1(2)	0(2)
C(7)	20(2)	39(3)	31(2)	-9(2)	2(2)	5(2)
C(8)	29(2)	35(3)	22(2)	-3(2)	1(2)	1(2)
C(9)	23(2)	29(2)	30(2)	0(2)	4(2)	2(2)
C(10)	25(2)	25(2)	26(2)	1(2)	-3(2)	-2(2)
C(11)	31(2)	27(2)	33(3)	1(2)	1(2)	-3(2)
C(12)	32(2)	25(2)	36(3)	4(2)	1(2)	-1(2)
C(13)	28(2)	22(2)	34(3)	-2(2)	-1(2)	0(2)
C(14)	28(2)	26(2)	32(2)	-6(2)	-6(2)	0(2)
C(15)	22(2)	29(2)	36(3)	-7(2)	-4(2)	3(2)
C(16)	30(2)	33(3)	35(3)	-11(2)	-10(2)	4(2)
C(17)	46(3)	32(3)	29(3)	-4(2)	-9(2)	3(2)
C(18)	39(3)	29(3)	34(3)	0(2)	-1(2)	-1(2)
C(19)	28(2)	28(2)	29(2)	-5(2)	-2(2)	2(2)
C(20)	36(3)	28(2)	28(2)	-6(2)	3(2)	-5(2)
C(21)	40(3)	27(3)	40(3)	-5(2)	-7(2)	-5(2)
C(22)	38(3)	31(3)	37(3)	-13(2)	0(2)	-1(2)
C(23)	58(3)	32(3)	35(3)	2(2)	-8(2)	6(2)
C(24)	57(4)	52(4)	40(3)	3(3)	-13(3)	9(3)
C(25)	49(3)	28(3)	33(3)	1(2)	-3(2)	3(2)
C(26)	77(4)	29(3)	50(3)	3(2)	3(3)	-9(3)
C(27)	35(3)	35(3)	39(3)	-7(2)	-10(2)	-3(2)

C(28)	55(3)	46(3)	31(3)	-9(2)	-7(2)	-6(3)
C(29)	46(3)	37(3)	36(3)	-4(2)	-9(2)	1(2)
C(30)	42(3)	42(3)	56(4)	5(3)	-15(3)	2(2)
C(31)	51(3)	30(3)	38(3)	6(2)	-5(2)	-6(2)
C(32)	79(5)	59(4)	39(3)	11(3)	15(3)	21(3)
C(33)	43(3)	25(3)	46(3)	0(2)	3(2)	-3(2)
C(34)	53(4)	34(3)	93(5)	-11(3)	2(3)	-14(3)
C(35)	35(3)	38(3)	36(3)	-10(2)	-5(2)	2(2)
C(36)	47(3)	70(4)	65(4)	-28(3)	-8(3)	-8(3)
C(37)	67(4)	46(3)	32(3)	-7(2)	-7(3)	-1(3)
C(38)	124(7)	59(4)	34(3)	5(3)	-6(4)	-19(4)
C(39)	40(3)	42(3)	44(3)	-9(2)	9(2)	-12(2)
C(40)	37(3)	59(4)	63(4)	-24(3)	4(3)	-3(3)
C(41)	64(4)	47(4)	62(4)	-18(3)	0(3)	-24(3)
C(42)	64(4)	66(5)	133(7)	-61(5)	-22(5)	-5(4)
C(51)	37(3)	27(3)	36(3)	-4(2)	-3(2)	-6(2)
C(52)	37(3)	29(3)	40(3)	2(2)	2(2)	-4(2)
C(53)	35(3)	31(3)	32(3)	-2(2)	-1(2)	2(2)
C(54)	31(2)	27(2)	28(2)	-2(2)	-4(2)	5(2)
C(55)	24(2)	26(2)	30(2)	-4(2)	-4(2)	8(2)
C(56)	25(2)	28(2)	28(2)	-10(2)	0(2)	4(2)
C(57)	31(2)	29(3)	30(2)	-11(2)	4(2)	2(2)
C(58)	35(3)	24(2)	35(3)	-5(2)	-2(2)	0(2)
C(59)	25(2)	23(2)	31(2)	-6(2)	1(2)	0(2)
C(60)	30(2)	23(2)	32(2)	-3(2)	3(2)	-7(2)
C(61)	30(2)	30(3)	32(3)	-4(2)	2(2)	-1(2)
C(62)	29(2)	33(3)	33(3)	-2(2)	1(2)	1(2)
C(63)	28(2)	33(3)	25(2)	-3(2)	0(2)	-1(2)
C(64)	30(2)	32(3)	29(2)	-8(2)	-5(2)	0(2)
C(65)	28(2)	30(3)	37(3)	-9(2)	-2(2)	0(2)
C(66)	33(3)	33(3)	37(3)	-13(2)	-2(2)	-4(2)
C(67)	35(3)	26(3)	47(3)	-8(2)	-2(2)	-4(2)
C(68)	37(3)	29(3)	36(3)	1(2)	-7(2)	-1(2)
C(69)	31(2)	27(2)	29(2)	-1(2)	-1(2)	3(2)
C(70)	34(3)	33(3)	32(3)	-4(2)	-4(2)	0(2)
C(71)	36(3)	42(3)	32(3)	-5(2)	-4(2)	2(2)
C(72)	36(3)	39(3)	35(3)	-14(2)	-3(2)	4(2)
C(73)	54(4)	43(3)	56(4)	4(3)	5(3)	-14(3)
C(74)	55(6)	71(9)	63(7)	8(6)	3(5)	-34(6)
C(74')	170(40)	120(30)	71(17)	25(18)	-34(19)	-120(30)
C(75)	41(3)	42(3)	31(3)	-1(2)	8(2)	-2(2)
C(76)	64(4)	56(4)	34(3)	10(3)	2(3)	-6(3)
C(77)	32(3)	35(3)	41(3)	-9(2)	-10(2)	-2(2)
C(78)	54(3)	31(3)	54(3)	-15(2)	-11(3)	1(2)
C(79)	45(3)	32(3)	40(3)	-8(2)	-3(2)	-13(2)
C(80)	40(3)	53(4)	49(3)	-6(3)	4(3)	-18(3)
C(81)	50(3)	30(3)	31(3)	1(2)	1(2)	-6(2)
C(82)	76(4)	35(3)	64(4)	2(3)	19(3)	6(3)
C(83)	44(3)	40(3)	31(3)	-1(2)	-2(2)	-3(2)
C(84)	55(4)	58(4)	44(3)	0(3)	-16(3)	2(3)
C(85)	45(3)	30(3)	49(3)	-12(2)	-4(2)	-3(2)
C(86)	62(4)	73(5)	58(4)	-27(3)	-17(3)	-2(3)
C(87)	64(4)	28(3)	55(4)	-5(2)	-6(3)	-1(3)
C(88)	88(16)	46(14)	200(50)	10(20)	-10(30)	-19(11)
C(88')	70(20)	18(11)	160(40)	11(17)	30(20)	-9(11)
C(89)	39(3)	39(3)	41(3)	-6(2)	-8(2)	10(2)
C(90)	38(3)	58(4)	60(4)	-14(3)	-5(3)	9(3)
C(91)	53(4)	78(5)	42(3)	-15(3)	-17(3)	11(3)
C(92)	69(4)	93(5)	45(4)	-24(4)	-20(3)	3(4)
N(1)	36(2)	26(2)	27(2)	-3(2)	-1(2)	-2(2)
N(2)	30(2)	19(2)	25(2)	1(2)	0(2)	-4(2)
N(3)	30(2)	21(2)	28(2)	-2(2)	1(2)	4(2)
N(4)	30(2)	24(2)	31(2)	-5(2)	-6(2)	-1(2)

N(5)	29(2)	32(2)	35(2)	-6(2)	5(2)	-2(2)
N(6)	32(2)	23(2)	30(2)	-5(2)	-2(2)	0(2)
N(7)	28(2)	21(2)	27(2)	-2(2)	1(2)	0(2)
N(8)	29(2)	23(2)	28(2)	-7(2)	1(2)	-4(2)
N(9)	31(2)	28(2)	31(2)	-5(2)	-2(2)	-5(2)
N(10)	35(2)	34(2)	34(2)	-5(2)	-9(2)	9(2)
Ni(1)	29(1)	21(1)	24(1)	-2(1)	-2(1)	0(1)
Ni(2)	28(1)	21(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	-2(1)
C(93)	80(10)	92(12)	110(15)	-75(11)	-4(11)	-2(8)
C(94)	62(7)	68(8)	93(11)	-20(7)	-20(7)	-10(5)
C(95)	57(7)	100(13)	75(9)	-5(8)	1(6)	7(7)
C(96)	53(7)	82(11)	101(11)	-19(8)	-9(7)	-2(7)
C(97)	130(20)	94(19)	170(30)	16(18)	-8(18)	-17(16)
C(93')	230(80)	180(70)	360(150)	-210(90)	-170(90)	110(60)
C(94')	120(50)	550(180)	140(60)	-240(90)	-50(50)	0(60)
C(95')	66(17)	59(18)	90(20)	-13(16)	-43(16)	-7(15)
C(96')	100(20)	54(19)	52(16)	8(13)	3(16)	8(17)
C(97')	17(11)	70(30)	73(19)	-10(16)	14(11)	-2(12)

**Kristallographische Daten von
(3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-6-phenyl-6'-*para*-nitrophenyl-2,2'-
bidipyrinato)nickel(II) (34)**

Summenformel:	C ₄₈ H ₅₅ N ₅ NiO ₂
Molekulargewicht:	792.68
Kristallgröße:	0.1 x 0.1 x 0.1 mm
Zellkonstanten:	mit 5000 Reflexen, 2.51 < θ < 25.00° a = 12.911(3) Å α = 106.85(3)° b = 13.442(3) Å β = 105.43(3)° c = 14.264(3) Å γ = 106.38(3)° V = 2103.8(7) Å ³
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2
Dichte:	d _{ber.} = 1.251 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 0.506 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, ϕ -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 22070 Reflexe gemessen, 6950 unabhängig [R(int) = 0.1171], 3924 beobachtet [I > 2 σ (I)]
Korrekturen:	LP-Korrektur
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	542 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	12.82

R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.0487$	$wR_2 = 0.0920$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0985$	$wR_2 = 0.1013$
Restelektronendichte:	$+0.371/-0.355 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Die Nitrogruppen sind lagefehlgeordnet (Besetzungsfaktoren $N5O1O2 : N5'O1'O2' = 80 : 20$). Die zweite Lage konnte mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **34**.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	925(1)	3365(1)	637(1)	29(1)
N(1)	1439(3)	4542(2)	216(2)	34(1)
N(2)	1691(3)	4338(2)	2037(2)	32(1)
N(3)	208(3)	2423(2)	1185(2)	31(1)
N(4)	396(3)	2113(2)	-657(2)	34(1)
C(1)	968(3)	4607(3)	-714(2)	32(1)
C(2)	1733(3)	5529(3)	-817(3)	35(1)
C(3)	2724(3)	6088(3)	122(3)	37(1)
C(4)	2517(3)	5503(3)	801(3)	33(1)
C(5)	3083(3)	5858(3)	1905(3)	34(1)
C(6)	2655(3)	5324(3)	2525(2)	31(1)
C(7)	3037(3)	5576(3)	3638(2)	33(1)
C(8)	2292(3)	4717(3)	3784(2)	35(1)
C(9)	1453(3)	3939(3)	2764(2)	30(1)
C(10)	488(3)	2841(3)	2253(2)	32(1)
C(11)	-304(3)	2082(3)	2489(2)	33(1)
C(12)	-1105(3)	1206(3)	1530(3)	32(1)
C(13)	-759(3)	1445(3)	710(3)	31(1)
C(14)	-1210(3)	850(3)	-419(3)	31(1)
C(15)	-646(4)	1176(3)	-1067(2)	35(1)
C(16)	-836(4)	529(3)	-2160(3)	41(1)
C(17)	103(4)	1074(3)	-2342(2)	40(1)
C(18)	885(3)	2041(3)	-1388(2)	34(1)
C(19)	-242(3)	3834(3)	-1491(2)	38(1)
C(20)	1492(4)	5774(3)	-1797(3)	44(1)
C(21)	1624(5)	4920(4)	-2701(3)	65(1)
C(22)	3782(4)	7029(4)	266(3)	53(1)
C(23)	4680(4)	6624(5)	-22(4)	76(2)
C(24)	4178(4)	6905(3)	2468(3)	35(1)
C(25)	5260(4)	6827(4)	2632(3)	43(1)
C(26)	6267(4)	7795(4)	3148(3)	57(1)
C(28)	5148(5)	8936(4)	3352(3)	65(1)
C(29)	4126(4)	7951(3)	2836(3)	51(1)
C(30)	4022(4)	6604(3)	4551(3)	44(1)
C(31)	3611(5)	7506(3)	5025(3)	66(1)
C(32)	2392(4)	4579(3)	4814(2)	47(1)
C(33)	3072(5)	3848(4)	5003(3)	73(2)
C(34)	-340(4)	2229(3)	3573(3)	44(1)
C(35)	-789(4)	3121(4)	3997(3)	56(1)

C(36)	-2121(4)	242(3)	1428(3)	42(1)
C(37)	-3200(4)	497(4)	1385(3)	59(1)
C(38)	-2265(3)	-213(3)	-916(2)	33(1)
C(39)	-3346(4)	-186(3)	-1298(3)	41(1)
C(40)	-4329(4)	-1182(4)	-1787(3)	46(1)
C(42)	-3126(4)	-2236(3)	-1520(3)	48(1)
C(43)	-2159(4)	-1237(3)	-1019(3)	45(1)
C(44)	-1881(4)	-510(4)	-3006(3)	55(1)
C(45)	-2837(5)	-219(4)	-3574(3)	73(2)
C(46)	366(4)	782(3)	-3341(3)	50(1)
C(47)	99(6)	1478(4)	-3967(3)	84(2)
C(48)	2084(3)	2775(3)	-1182(3)	39(1)
C(27)	6202(5)	8841(5)	3492(3)	65(1)
N(5)	-5239(5)	-3234(4)	-2421(3)	53(1)
O(1)	-6175(4)	-3144(4)	-2662(3)	76(1)
O(2)	-5090(4)	-4110(3)	-2565(3)	76(1)
C(41)	-4194(4)	-2176(4)	-1898(3)	45(1)
N(5')	7049(19)	9687(18)	3929(14)	60(5)
O(1')	7980(16)	9607(15)	4346(14)	88(5)
O(2')	6999(16)	10589(14)	4007(13)	86(5)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **34**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Ni(1)	32(1)	35(1)	21(1)	11(1)	13(1)	13(1)
N(1)	42(2)	42(2)	21(1)	12(1)	13(1)	18(2)
N(2)	37(2)	41(2)	23(1)	14(1)	14(1)	16(2)
N(3)	39(2)	33(2)	23(1)	11(1)	14(1)	13(2)
N(4)	38(2)	37(2)	27(1)	12(1)	16(1)	13(2)
C(1)	40(3)	40(2)	31(2)	21(2)	19(2)	24(2)
C(2)	43(3)	37(2)	36(2)	20(2)	20(2)	21(2)
C(3)	34(3)	44(2)	36(2)	19(2)	16(2)	14(2)
C(4)	33(3)	33(2)	34(2)	15(2)	16(2)	9(2)
C(5)	40(3)	42(2)	32(2)	19(2)	18(2)	22(2)
C(6)	28(3)	32(2)	30(2)	11(2)	10(2)	9(2)
C(7)	34(3)	36(2)	24(2)	10(2)	8(2)	11(2)
C(8)	41(3)	44(2)	21(2)	11(2)	11(2)	21(2)
C(9)	33(3)	37(2)	24(2)	14(2)	14(2)	15(2)
C(10)	39(3)	42(2)	26(2)	17(2)	17(2)	21(2)
C(11)	39(3)	43(2)	30(2)	22(2)	19(2)	21(2)
C(12)	36(3)	33(2)	39(2)	22(2)	21(2)	16(2)
C(13)	34(3)	35(2)	32(2)	19(2)	19(2)	13(2)
C(14)	32(3)	34(2)	31(2)	15(2)	14(2)	14(2)
C(15)	38(3)	33(2)	23(2)	5(2)	8(2)	10(2)
C(16)	44(3)	39(2)	34(2)	9(2)	13(2)	15(2)
C(17)	56(3)	39(2)	27(2)	9(2)	22(2)	22(2)
C(18)	43(3)	39(2)	29(2)	14(2)	20(2)	19(2)
C(19)	42(3)	47(2)	29(2)	15(2)	14(2)	22(2)
C(20)	50(3)	55(2)	43(2)	31(2)	21(2)	26(2)
C(21)	89(4)	81(3)	42(2)	33(2)	32(2)	42(3)
C(22)	51(3)	57(3)	42(2)	28(2)	12(2)	4(2)
C(23)	42(4)	117(4)	61(3)	41(3)	23(2)	9(3)
C(24)	38(3)	35(2)	29(2)	15(2)	11(2)	7(2)
C(25)	37(3)	55(3)	38(2)	22(2)	14(2)	14(2)
C(26)	43(3)	81(4)	44(2)	28(2)	18(2)	14(3)
C(28)	77(5)	40(3)	59(3)	9(2)	26(3)	5(3)
C(29)	51(3)	47(3)	53(2)	19(2)	19(2)	17(2)

C(30)	38(3)	51(2)	31(2)	12(2)	10(2)	6(2)
C(31)	78(4)	43(3)	54(3)	2(2)	29(2)	5(3)
C(32)	53(3)	53(3)	20(2)	12(2)	9(2)	7(2)
C(33)	89(4)	77(3)	58(3)	42(3)	17(3)	35(3)
C(34)	55(3)	51(2)	32(2)	24(2)	23(2)	17(2)
C(35)	60(3)	78(3)	40(2)	22(2)	30(2)	31(3)
C(36)	50(3)	43(2)	39(2)	24(2)	21(2)	15(2)
C(37)	49(3)	64(3)	64(3)	21(2)	31(2)	16(3)
C(38)	36(3)	41(2)	27(2)	13(2)	17(2)	18(2)
C(39)	39(3)	43(2)	44(2)	16(2)	16(2)	19(2)
C(40)	32(3)	58(3)	50(2)	19(2)	15(2)	21(2)
C(42)	55(3)	41(2)	46(2)	17(2)	17(2)	20(2)
C(43)	37(3)	45(3)	52(2)	18(2)	12(2)	19(2)
C(44)	62(3)	49(3)	37(2)	3(2)	22(2)	11(2)
C(45)	63(4)	78(4)	46(3)	20(2)	3(2)	5(3)
C(46)	74(4)	45(2)	37(2)	14(2)	32(2)	22(2)
C(47)	161(6)	83(4)	44(2)	37(2)	57(3)	65(4)
C(48)	45(3)	46(2)	37(2)	18(2)	23(2)	23(2)
C(27)	54(4)	75(4)	44(2)	19(2)	17(2)	1(3)
N(5)	45(4)	47(3)	37(2)	7(2)	12(2)	-8(3)
O(1)	31(3)	71(3)	77(3)	10(2)	4(2)	-12(2)
O(2)	73(4)	31(2)	90(3)	6(2)	22(2)	-3(2)
C(41)	35(3)	42(3)	39(2)	9(2)	13(2)	-3(2)
N(5')	39(10)	50(8)	54(9)	-6(8)	30(8)	-18(10)
O(1')	41(11)	84(10)	87(11)	-13(9)	30(8)	-4(9)
O(2')	74(12)	50(8)	85(10)	-8(9)	33(8)	-12(9)

Kristallographische Daten von
[3,3',4,4'-Tetraethyl-8,8'-dimethyl-9,9',10,10'-di(1,4-butadiyl)-2,2'-
bidipyrinato]nickel(II) (35)

Summenformel:	C ₃₆ H ₄₄ N ₄ Ni
Molekulargewicht:	591.46
Kristallgröße:	0.10 x 0.10 x 0.10 mm
Zellkonstanten:	mit 5267 Reflexen, 2.761 < θ < 27.924° a = 9.3193(6) Å b = 9.3193(6) Å c = 35.095(3) Å V = 3048.0(4) Å ³
Raumgruppe:	tetragonal, P4 ₃ 2 ₁ 2 (No. 96), Z = 4
Dichte:	d _{ber.} = 1.289 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 0.668 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 21613 Reflexe

	gemessen, 2687 unabhängig [R(int) = 0.0365], 2639 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)
Verfeinerung:	189 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.22
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0564$ $wR_2 = 0.1391$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0571$ $wR_2 = 0.1394$
Restelektronendichte:	+0.555/-0.322 $e\text{\AA}^{-3}$

Eine racemische Zwillingsverfeinerung wurde mit der Matrix (-1 0 0 0 -1 0 0 0 -1) durchgeführt. Die asymmetrische Einheit enthält nur eine halbe Einheit des Komplexes. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **35**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-248(7)	5345(6)	488(2)	65(2)
C(2)	-898(9)	5012(6)	105(2)	84(2)
C(3)	-292(8)	5752(7)	-215(2)	79(2)
C(4)	-213(6)	7364(5)	-192(1)	52(1)
C(5)	227(5)	7840(5)	196(1)	45(1)
C(6)	241(6)	6890(5)	512(1)	52(1)
C(7)	816(6)	7617(5)	813(1)	51(1)
C(8)	1181(5)	9021(5)	677(1)	43(1)
C(9)	2092(5)	9990(5)	851(1)	41(1)
C(10)	2689(4)	11202(5)	676(1)	38(1)
C(11)	3739(5)	12207(5)	799(1)	43(1)
C(12)	3979(5)	13149(5)	498(1)	45(1)
C(13)	3088(5)	12674(5)	194(1)	42(1)
C(14)	1099(8)	7044(6)	1210(1)	73(2)
C(15)	4454(5)	12224(5)	1184(1)	49(1)
C(16)	3681(5)	13033(6)	1491(1)	59(1)
C(17)	4957(6)	14433(6)	496(2)	67(2)
C(18)	4117(9)	15820(6)	545(2)	91(2)
N(1)	721(4)	9132(4)	294(1)	42(1)
N(2)	2336(4)	11507(4)	307(1)	42(1)
Ni(1)	855(1)	10855(1)	0	37(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **35**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	86(4)	49(3)	59(3)	7(2)	9(3)	-16(3)
C(2)	122(6)	47(3)	82(4)	1(3)	-3(4)	-18(4)
C(3)	107(5)	70(4)	60(3)	-10(3)	-8(3)	-12(4)
C(4)	69(3)	43(3)	45(2)	0(2)	5(2)	3(2)
C(5)	46(2)	42(2)	46(2)	5(2)	2(2)	-8(2)
C(6)	65(3)	40(2)	51(3)	-1(2)	8(2)	3(2)
C(7)	65(3)	46(2)	41(2)	3(2)	9(2)	-2(2)
C(8)	48(2)	42(2)	37(2)	-1(2)	8(2)	8(2)
C(9)	46(2)	44(2)	33(2)	-1(2)	3(2)	8(2)
C(10)	32(2)	47(3)	35(2)	-3(2)	3(2)	5(2)
C(11)	38(2)	48(2)	44(2)	-2(2)	0(2)	7(2)
C(12)	38(2)	46(2)	52(2)	-3(2)	-7(2)	-1(2)
C(13)	39(2)	42(2)	44(2)	-1(2)	2(2)	-3(2)
C(14)	117(5)	57(3)	45(3)	12(2)	5(3)	-6(3)
C(15)	40(3)	59(3)	48(2)	-2(2)	-7(2)	0(2)
C(16)	48(3)	72(3)	57(3)	-13(3)	-4(2)	6(2)
C(17)	70(3)	73(4)	59(3)	5(3)	-18(3)	-25(3)
C(18)	135(6)	53(3)	84(4)	-12(3)	6(4)	-35(4)
N(1)	41(2)	44(2)	40(2)	4(2)	4(2)	-7(2)
N(2)	44(2)	46(2)	35(2)	1(2)	-4(2)	-2(2)
Ni(1)	39(1)	39(1)	34(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)

Kristallographische Daten von**(3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-2,2'-bidipyrinato)palladium(II) (36)**

Summenformel:	$\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{Pd}$
Molekulargewicht:	643.18
Kristallgröße:	0.40 x 0.40 x 0.24 mm
Zellkonstanten:	mit 6643 Reflexen, $2.603 < \theta < 28.068^\circ$ $a = 12.6786(19) \text{ \AA}$ $b = 19.954(3) \text{ \AA}$ $\beta = 108.546(3)^\circ$ $c = 13.3074(19) \text{ \AA}$ $V = 3191.8(8) \text{ \AA}^3$
Raumgruppe:	monoklin, $P2_1/c$ (No. 14), $Z = 4$
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.338 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.612 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	$T = 173(2) \text{ K}$, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 45066 Reflexe

	gemessen, 5603 unabhängig [R(int) = 0.0490], 5351 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	380 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis: 14.75		
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	$R_1 = 0.0456$	$wR_2 = 0.0997$
R indices (all data):	$R_1 = 0.0484$	$wR_2 = 0.1012$
Restelektronendichte:	+0.872/-0.900 $e\text{\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **36**.

	x	y	z	U(eq)
Pd	2537(1)	3284(1)	2672(1)	21(1)
N(1)	1489(2)	2614(1)	1681(2)	26(1)
N(2)	1641(2)	4016(1)	1843(2)	24(1)
N(3)	3479(2)	4059(1)	3250(2)	24(1)
N(4)	3529(2)	2725(1)	3898(2)	25(1)
C(1)	1678(3)	1990(2)	1415(3)	28(1)
C(2)	692(3)	1710(2)	681(3)	32(1)
C(3)	-111(3)	2197(2)	491(3)	33(1)
C(4)	391(3)	2778(2)	1085(3)	27(1)
C(5)	-44(3)	3422(2)	977(3)	28(1)
C(6)	514(3)	4018(2)	1340(3)	25(1)
C(7)	146(3)	4699(2)	1270(3)	26(1)
C(8)	1069(3)	5095(2)	1747(3)	27(1)
C(9)	1993(3)	4651(2)	2121(2)	23(1)
C(10)	3146(3)	4669(2)	2824(3)	24(1)
C(11)	4075(3)	5116(2)	3141(3)	26(1)
C(12)	4974(3)	4739(2)	3742(3)	26(1)
C(13)	4584(3)	4075(2)	3802(3)	25(1)
C(14)	5114(3)	3513(2)	4368(3)	27(1)
C(15)	4634(3)	2905(2)	4453(3)	27(1)
C(16)	5077(3)	2416(2)	5279(3)	29(1)
C(17)	4232(3)	1987(2)	5255(3)	30(1)
C(18)	3281(3)	2195(2)	4396(3)	27(1)
C(19)	2783(3)	1657(2)	1795(3)	39(1)
C(20)	592(3)	1014(2)	215(3)	38(1)
C(21)	1082(4)	954(2)	-681(4)	52(1)
C(22)	-1283(3)	2150(2)	-239(4)	48(1)
C(23)	-1371(5)	2277(3)	-1356(4)	81(2)
C(24)	-1047(3)	4911(2)	847(3)	33(1)
C(25)	-1596(3)	4928(2)	1714(3)	44(1)

C(26)	1090(3)	5842(2)	1879(3)	33(1)
C(27)	1199(4)	6059(2)	3003(3)	45(1)
C(28)	4095(3)	5851(2)	2877(3)	35(1)
C(29)	4227(4)	5991(2)	1808(3)	51(1)
C(30)	6164(3)	4954(2)	4215(3)	33(1)
C(31)	6880(3)	4705(2)	3571(4)	49(1)
C(32)	6232(3)	2408(2)	6057(3)	38(1)
C(33)	6899(4)	1797(2)	5958(4)	52(1)
C(34)	4232(4)	1411(2)	5985(3)	45(1)
C(35)	4340(4)	732(2)	5534(4)	60(1)
C(36)	2146(3)	1904(2)	4125(3)	38(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **36**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd	20(1)	19(1)	23(1)	0(1)	6(1)	0(1)
N(1)	23(1)	21(2)	31(2)	-3(1)	5(1)	-2(1)
N(2)	22(1)	23(2)	25(2)	0(1)	6(1)	2(1)
N(3)	24(1)	23(2)	23(2)	-1(1)	6(1)	-4(1)
N(4)	25(1)	24(2)	26(2)	3(1)	7(1)	1(1)
C(1)	27(2)	26(2)	31(2)	-3(2)	11(2)	-1(1)
C(2)	34(2)	32(2)	30(2)	-3(2)	11(2)	-5(2)
C(3)	29(2)	38(2)	32(2)	-3(2)	8(2)	-5(2)
C(4)	22(2)	29(2)	28(2)	-1(2)	5(1)	-3(1)
C(5)	25(2)	31(2)	27(2)	-1(1)	7(1)	1(1)
C(6)	27(2)	30(2)	18(2)	0(1)	8(1)	7(1)
C(7)	31(2)	32(2)	19(2)	4(1)	12(1)	7(2)
C(8)	35(2)	28(2)	20(2)	4(1)	11(1)	3(2)
C(9)	30(2)	22(2)	17(2)	0(1)	9(1)	-1(1)
C(10)	31(2)	24(2)	20(2)	-2(1)	11(1)	-1(1)
C(11)	35(2)	25(2)	21(2)	-4(1)	12(1)	-5(2)
C(12)	33(2)	26(2)	21(2)	-4(1)	12(1)	-5(1)
C(13)	25(2)	29(2)	21(2)	-5(1)	7(1)	-5(1)
C(14)	21(2)	33(2)	27(2)	-4(2)	6(1)	0(1)
C(15)	25(2)	30(2)	26(2)	1(2)	7(1)	4(1)
C(16)	30(2)	29(2)	27(2)	-2(2)	8(2)	7(2)
C(17)	34(2)	30(2)	28(2)	5(2)	12(2)	8(2)
C(18)	28(2)	26(2)	30(2)	1(2)	12(2)	4(1)
C(19)	34(2)	27(2)	51(3)	-8(2)	9(2)	5(2)
C(20)	42(2)	34(2)	38(2)	-5(2)	12(2)	-6(2)
C(21)	61(3)	55(3)	42(3)	-11(2)	21(2)	-3(2)
C(22)	36(2)	43(3)	56(3)	-10(2)	0(2)	-2(2)
C(23)	85(4)	77(4)	55(3)	9(3)	-16(3)	13(3)
C(24)	34(2)	37(2)	30(2)	5(2)	12(2)	11(2)
C(25)	35(2)	56(3)	45(2)	6(2)	22(2)	13(2)
C(26)	40(2)	22(2)	39(2)	4(2)	12(2)	6(2)
C(27)	62(3)	32(2)	49(3)	-9(2)	29(2)	-2(2)
C(28)	45(2)	24(2)	34(2)	-4(2)	12(2)	-5(2)
C(29)	82(3)	29(2)	43(3)	7(2)	23(2)	-7(2)
C(30)	32(2)	34(2)	34(2)	-5(2)	9(2)	-13(2)
C(31)	37(2)	56(3)	59(3)	-10(2)	23(2)	-11(2)
C(32)	37(2)	41(2)	28(2)	-1(2)	0(2)	8(2)
C(33)	36(2)	52(3)	63(3)	-8(2)	9(2)	6(2)
C(34)	46(2)	51(3)	42(2)	22(2)	21(2)	12(2)
C(35)	76(3)	32(2)	69(3)	17(2)	17(3)	-4(2)
C(36)	33(2)	37(2)	46(2)	10(2)	15(2)	-2(2)

Kristallographische Daten von
[3,3'-(1,4-Butadiyl)-4,4'-diethyl-8,8',9,9',10,10'-hexamethyl-2,2'-
bidipyrinato]palladium(II) (37)

Summenformel:	C ₃₂ H ₃₈ N ₄ Pd		
Molekulargewicht:	585.06		
Kristallgröße:	0.40 x 0.40 x 0.30 mm		
Zellkonstanten:	mit 9274 Reflexen, 2.325 < θ < 26.378°		
	a = 8.8497(10) Å		
	b = 24.160(3) Å	β = 98.421(2)°	
	c = 12.8685(14) Å		
	V = 2721.7(5) Å ³		
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /n (No. 14), Z = 4		
Dichte:	d _{ber.} = 1.428 gcm ⁻³		
Absorption:	μ = 0.710 mm ⁻¹		
Messung:	T = 193(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 31431 Reflexe gemessen, 4798 unabhängig [R(int) = 0.0412], 4620 beobachtet [I > 2 σ (I)]		
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)		
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)		
Verfeinerung:	342 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)		
Reflex/Parameter-Verhältnis:	14.03		
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	R ₁ = 0.0326	wR ₂ = 0.0819	
R indices (all data):	R ₁ = 0.0340	wR ₂ = 0.0827	
Restelektronendichte:	+0.724/-0.328 eÅ ⁻³		

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter (x 10⁴) und isotrope Temperaturfaktoren (Å² x 10³) von **37**.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	7030(1)	8446(1)	5711(1)	25(1)

N(1)	6950(2)	8128(1)	7188(2)	27(1)
N(2)	7020(3)	9193(1)	6309(2)	28(1)
N(3)	7401(3)	8906(1)	4516(2)	29(1)
N(4)	6741(2)	7765(1)	4726(2)	28(1)
C(1)	7335(3)	7633(1)	7610(2)	30(1)
C(2)	6831(3)	7575(1)	8610(2)	34(1)
C(3)	6169(3)	8068(1)	8823(2)	32(1)
C(4)	6288(3)	8427(1)	7947(2)	29(1)
C(5)	6079(3)	8994(1)	7932(2)	29(1)
C(6)	6456(3)	9370(1)	7188(2)	30(1)
C(7)	6278(3)	9954(1)	7123(2)	32(1)
C(8)	6703(3)	10124(1)	6179(2)	32(1)
C(9)	7149(3)	9634(1)	5668(2)	29(1)
C(10)	7544(3)	9463(1)	4655(2)	30(1)
C(11)	8173(3)	9690(1)	3782(2)	32(1)
C(12)	8435(3)	9246(1)	3145(2)	33(1)
C(13)	7943(3)	8756(1)	3616(2)	30(1)
C(14)	7906(3)	8203(1)	3291(2)	32(1)
C(15)	7322(3)	7753(1)	3764(2)	30(1)
C(16)	6972(3)	7224(1)	3277(2)	32(1)
C(17)	6134(3)	6935(1)	3907(2)	32(1)
C(18)	5998(3)	7283(1)	4783(2)	29(1)
C(19)	8284(3)	7221(1)	7134(2)	36(1)
C(20)	7006(4)	7062(1)	9262(2)	46(1)
C(21)	5482(4)	8215(1)	9777(2)	42(1)
C(22)	5675(3)	10310(1)	7927(2)	38(1)
C(23)	6891(4)	10548(2)	8751(3)	60(1)
C(24)	6628(3)	10711(1)	5797(2)	36(1)
C(25)	6846(3)	10777(1)	4656(2)	35(1)
C(26)	8494(3)	10671(1)	4476(2)	38(1)
C(27)	8604(3)	10279(1)	3575(2)	38(1)
C(28)	9207(4)	9270(1)	2181(2)	42(1)
C(29)	8220(5)	9476(2)	1196(3)	65(1)
C(30)	7365(4)	7042(1)	2239(2)	44(1)
C(31)	5439(4)	6368(1)	3734(2)	41(1)
C(32)	5061(3)	7144(1)	5618(2)	35(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **37**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Pd(1)	34(1)	22(1)	21(1)	0(1)	8(1)	2(1)
N(1)	35(1)	26(1)	22(1)	0(1)	7(1)	1(1)
N(2)	38(1)	24(1)	25(1)	-2(1)	8(1)	2(1)
N(3)	39(1)	26(1)	25(1)	2(1)	9(1)	1(1)
N(4)	36(1)	27(1)	23(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
C(1)	37(1)	26(1)	26(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
C(2)	46(2)	31(1)	24(1)	1(1)	3(1)	-3(1)
C(3)	40(2)	29(1)	25(1)	0(1)	5(1)	-3(1)
C(4)	34(1)	30(1)	25(1)	-1(1)	7(1)	0(1)
C(5)	32(1)	32(1)	24(1)	-4(1)	6(1)	2(1)
C(6)	36(1)	27(1)	26(1)	-3(1)	5(1)	2(1)
C(7)	34(1)	29(1)	33(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
C(8)	36(1)	28(1)	32(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(9)	36(1)	25(1)	28(1)	1(1)	3(1)	-2(1)
C(10)	34(1)	28(1)	27(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(11)	33(1)	33(1)	31(1)	4(1)	6(1)	-1(1)
C(12)	35(1)	36(2)	28(1)	3(1)	7(1)	1(1)

C(13)	35(1)	33(1)	25(1)	1(1)	10(1)	0(1)
C(14)	36(1)	35(2)	25(1)	-2(1)	9(1)	4(1)
C(15)	36(1)	30(1)	24(1)	-1(1)	8(1)	3(1)
C(16)	38(1)	31(1)	27(1)	-3(1)	7(1)	4(1)
C(17)	39(2)	28(1)	28(1)	-1(1)	4(1)	4(1)
C(18)	34(1)	28(1)	26(1)	1(1)	5(1)	1(1)
C(19)	47(2)	30(1)	31(1)	-2(1)	3(1)	6(1)
C(20)	73(2)	33(2)	31(2)	3(1)	8(1)	-1(2)
C(21)	57(2)	41(2)	31(2)	-1(1)	16(1)	-2(1)
C(22)	46(2)	30(2)	40(2)	-4(1)	12(1)	4(1)
C(23)	68(2)	65(2)	48(2)	-26(2)	10(2)	7(2)
C(24)	44(2)	24(1)	38(2)	0(1)	4(1)	0(1)
C(25)	44(2)	24(1)	36(2)	3(1)	-2(1)	1(1)
C(26)	42(2)	29(1)	43(2)	4(1)	1(1)	-6(1)
C(27)	44(2)	33(2)	38(2)	7(1)	10(1)	-4(1)
C(28)	51(2)	39(2)	40(2)	3(1)	23(1)	-1(1)
C(29)	78(3)	90(3)	31(2)	7(2)	21(2)	7(2)
C(30)	60(2)	41(2)	33(2)	-10(1)	15(1)	1(1)
C(31)	51(2)	31(2)	40(2)	-6(1)	7(1)	-4(1)
C(32)	42(2)	35(2)	30(1)	-1(1)	10(1)	-6(1)

Kristallographische Daten von

(3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-dimethyl-2,2'-bidipyrinato)kupfer(II) (38)

Summenformel:	C ₃₆ H ₄₈ CuN ₄
Molekulargewicht:	600.32
Kristallgröße:	0.40 x 0.40 x 0.20 mm
Zellkonstanten:	mit 5705 Reflexen, 2.189 θ <math>< 25.569^\circ</math> a = 12.580(3) Å b = 20.030(4) Å β = 108.721(4)° c = 13.316(3) Å V = 3177.8(11) Å ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /c (No. 14), Z = 4
Dichte:	d _{ber.} = 1.255 gcm ⁻³
Absorption:	μ = 0.718 mm ⁻¹
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 44776 Reflexe gemessen, 5576 unabhängig [R(int) = 0.0505], 5019 beobachtet [I > 2 σ (I)]
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)
Verfeinerung:	380 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)

Reflex/Parameter-Verhältnis: 14.67

R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$: $R_1 = 0.0379$ $wR_2 = 0.0942$

R indices (all data): $R_1 = 0.0425$ $wR_2 = 0.0964$

Restelektronendichte: $+0.438/-0.207 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **38**.

	x	y	z	U(eq)
Cu	7526(1)	8290(1)	7659(1)	22(1)
N(1)	6557(1)	7658(1)	6624(1)	24(1)
N(2)	6618(1)	9014(1)	6880(1)	25(1)
N(3)	8495(1)	9042(1)	8196(1)	25(1)
N(4)	8422(1)	7769(1)	8906(1)	26(1)
C(1)	6747(2)	7036(1)	6369(2)	27(1)
C(2)	5751(2)	6738(1)	5671(2)	29(1)
C(3)	4924(2)	7211(1)	5497(2)	30(1)
C(4)	5425(2)	7799(1)	6066(2)	26(1)
C(5)	4936(2)	8429(1)	5982(2)	27(1)
C(6)	5490(2)	9025(1)	6358(2)	25(1)
C(7)	5124(2)	9704(1)	6275(2)	27(1)
C(8)	6060(2)	10095(1)	6742(2)	26(1)
C(9)	6984(2)	9645(1)	7126(2)	24(1)
C(10)	8161(2)	9655(1)	7798(2)	25(1)
C(11)	9098(2)	10104(1)	8138(2)	27(1)
C(12)	10001(2)	9725(1)	8746(2)	28(1)
C(13)	9600(2)	9063(1)	8788(2)	25(1)
C(14)	10091(2)	8506(1)	9388(2)	27(1)
C(15)	9546(2)	7916(1)	9476(2)	27(1)
C(16)	9961(2)	7420(1)	10285(2)	29(1)
C(17)	9079(2)	6996(1)	10224(2)	29(1)
C(18)	8147(2)	7229(1)	9364(2)	26(1)
C(19)	7877(2)	6720(1)	6754(2)	35(1)
C(20)	5671(2)	6045(1)	5221(2)	37(1)
C(21)	6110(2)	5987(1)	4289(2)	48(1)
C(22)	3726(2)	7140(1)	4807(2)	45(1)
C(23)	3559(3)	7281(2)	3656(2)	74(1)
C(24)	3919(2)	9920(1)	5852(2)	34(1)
C(25)	3373(2)	9926(2)	6723(2)	51(1)
C(26)	6090(2)	10840(1)	6859(2)	34(1)
C(27)	6173(2)	11069(1)	7975(2)	48(1)
C(28)	9119(2)	10836(1)	7891(2)	34(1)
C(29)	9230(3)	10984(1)	6812(2)	50(1)
C(30)	11198(2)	9935(1)	9249(2)	35(1)
C(31)	11945(2)	9681(2)	8635(2)	52(1)
C(32)	11115(2)	7389(1)	11084(2)	36(1)
C(33)	11804(2)	6802(2)	10942(3)	56(1)
C(34)	9041(2)	6416(1)	10915(2)	41(1)
C(35)	9227(3)	5748(1)	10468(3)	61(1)
C(36)	6993(2)	6946(1)	9036(2)	35(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **38**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cu	21(1)	20(1)	22(1)	1(1)	4(1)	0(1)
N(1)	24(1)	22(1)	26(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
N(2)	26(1)	23(1)	24(1)	-1(1)	6(1)	3(1)
N(3)	26(1)	24(1)	23(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
N(4)	26(1)	24(1)	24(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(1)	30(1)	25(1)	26(1)	0(1)	10(1)	-2(1)
C(2)	34(1)	29(1)	26(1)	-2(1)	11(1)	-5(1)
C(3)	28(1)	33(1)	28(1)	0(1)	6(1)	-5(1)
C(4)	22(1)	32(1)	22(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(5)	23(1)	33(1)	25(1)	2(1)	7(1)	1(1)
C(6)	26(1)	29(1)	20(1)	3(1)	8(1)	7(1)
C(7)	32(1)	31(1)	20(1)	4(1)	11(1)	8(1)
C(8)	36(1)	24(1)	21(1)	3(1)	13(1)	7(1)
C(9)	31(1)	23(1)	20(1)	0(1)	11(1)	1(1)
C(10)	32(1)	22(1)	20(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(11)	34(1)	25(1)	23(1)	-4(1)	13(1)	-5(1)
C(12)	33(1)	31(1)	22(1)	-5(1)	12(1)	-7(1)
C(13)	25(1)	27(1)	22(1)	-4(1)	7(1)	-5(1)
C(14)	22(1)	34(1)	25(1)	-4(1)	5(1)	-1(1)
C(15)	26(1)	29(1)	25(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
C(16)	32(1)	29(1)	23(1)	0(1)	6(1)	6(1)
C(17)	36(1)	30(1)	24(1)	3(1)	11(1)	6(1)
C(18)	30(1)	25(1)	26(1)	0(1)	11(1)	1(1)
C(19)	31(1)	29(1)	42(1)	-6(1)	9(1)	4(1)
C(20)	42(1)	32(1)	36(1)	-6(1)	13(1)	-8(1)
C(21)	61(2)	48(2)	38(1)	-12(1)	19(1)	-1(1)
C(22)	32(1)	43(2)	49(2)	-6(1)	-2(1)	-6(1)
C(23)	72(2)	73(2)	50(2)	10(2)	-17(2)	-1(2)
C(24)	32(1)	38(1)	31(1)	7(1)	11(1)	12(1)
C(25)	39(1)	71(2)	50(2)	13(1)	24(1)	19(1)
C(26)	46(1)	24(1)	35(1)	5(1)	15(1)	8(1)
C(27)	70(2)	34(1)	49(2)	-9(1)	31(1)	0(1)
C(28)	45(1)	24(1)	33(1)	-4(1)	12(1)	-6(1)
C(29)	77(2)	34(1)	39(1)	7(1)	18(1)	-10(1)
C(30)	32(1)	37(1)	36(1)	-5(1)	10(1)	-11(1)
C(31)	39(1)	62(2)	60(2)	-10(1)	24(1)	-12(1)
C(32)	36(1)	38(1)	27(1)	0(1)	1(1)	7(1)
C(33)	33(1)	62(2)	67(2)	-14(2)	7(1)	7(1)
C(34)	41(1)	49(2)	37(1)	19(1)	16(1)	9(1)
C(35)	75(2)	34(2)	74(2)	17(1)	23(2)	-2(1)
C(36)	33(1)	37(1)	36(1)	7(1)	11(1)	-3(1)

Kristallographische Daten von

Bis-[(3,3'-(1,4-butadiyl)-4,4'-diethyl-8,8',9,9',10,10'-hexamethyl-2,2'-bidipyrinato}kupfer(II)] (39)

Summenformel: $\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{Cu}_2\text{N}_8 \times \frac{1}{3} \text{C}_6\text{H}_{14}$

Molekulargewicht: 1113.13

Kristallgröße:	0.27 x 0.17 x 0.15 mm	
Zellkonstanten:	mit 9207 Reflexen, $2.169 < \theta < 28.244^\circ$	
	a = 30.3691(19) Å	
	b = 25.1323(16) Å	
	c = 22.6084(14) Å	
	V = 17255.8(19) Å ³	
Raumgruppe:	orthorhombisch, Pbcn (No. 60), Z = 12	
Dichte:	$d_{\text{ber.}} = 1.285 \text{ gcm}^{-3}$	
Absorption:	$\mu = 0.788 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 49.42^\circ$, 106725 Reflexe gemessen, 14714 unabhängig [R(int) = 0.0631], 12161 beobachtet [I > 2 σ (I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	1103 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	13.34	
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	R ₁ = 0.1130	wR ₂ = 0.2340
R indices (all data):	R ₁ = 0.1273	wR ₂ = 0.2403
Restelektronendichte:	+1.012/-0.708 eÅ ⁻³	

In der asymmetrischen Einheit befindet sich neben einer dimeren Einheit noch eine halbe Einheit des Komplexes. Die Methylgruppe C59 ist lagefehlgeordnet (Besetzungsfaktoren C59 : C59' = 63.262 : 36.738). Die Methyleninheit C62 ist ebenfalls lagefehlgeordnet. Unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) konnten zwei unabhängige Positionen mit der Besetzung C62 : C62' = 84.175 : 15.825 frei verfeinert werden. Weiterhin befindet sich in der asymmetrischen Einheit eine halbe Einheit Hexan, welche lagefehlgeordnet ist. Es konnten zwei unabhängige geometrische Positionen gefunden werden, die unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) verfeinert werden konnten (Besetzungsfaktoren C100-C102 : C103-C105 = 58.414 : 41.586). Die Kohlenstoffatome C8, C22, C23, C24, C25, C63, und C78 wurden ebenfalls mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) belegt. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **39**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	863(3)	1631(4)	869(4)	56(2)
C(2)	992(3)	1117(3)	1154(3)	44(2)
C(3)	962(3)	610(4)	903(4)	59(3)
C(4)	1071(4)	254(4)	1340(5)	74(3)
C(5)	1176(3)	548(3)	1856(4)	50(2)
C(6)	1269(4)	384(3)	2418(4)	66(3)
C(7)	1357(3)	672(3)	2929(4)	61(3)
C(8)	1426(5)	486(5)	3514(5)	106(4)
C(9)	1495(4)	928(4)	3864(4)	74(3)
C(10)	1502(3)	1367(4)	3475(3)	53(2)
C(11)	1635(3)	1908(3)	3582(3)	53(2)
C(12)	1497(3)	2291(4)	4006(4)	61(3)
C(13)	1701(3)	2763(4)	3854(4)	56(2)
C(14)	1957(3)	2662(3)	3342(3)	43(2)
C(15)	2216(3)	3014(3)	3021(4)	51(2)
C(16)	2490(3)	2911(3)	2559(4)	43(2)
C(17)	2760(3)	3282(3)	2251(4)	56(2)
C(18)	3021(3)	2999(4)	1878(4)	55(2)
C(19)	2912(3)	2452(3)	1968(3)	45(2)
C(20)	3142(3)	1993(4)	1700(4)	57(2)
C(21)	813(4)	486(4)	283(4)	80(3)
C(22)	1063(6)	-336(4)	1297(7)	138(7)
C(23)	1436(5)	-90(5)	3696(5)	116(4)
C(24)	1896(5)	-308(5)	3745(6)	121(4)
C(25)	1601(4)	962(6)	4543(5)	111(5)
C(26)	1241(5)	1328(5)	4890(5)	95(4)
C(27)	1288(5)	1891(6)	4973(6)	111(5)
C(28)	1169(4)	2204(5)	4501(5)	92(4)
C(29)	1653(4)	3291(4)	4164(4)	79(3)
C(30)	1259(5)	3575(5)	3955(6)	109(5)
C(31)	2753(4)	3873(4)	2337(5)	85(3)
C(32)	3360(3)	3187(5)	1444(5)	80(3)
C(33)	422(3)	1738(4)	3212(4)	68(3)
C(34)	594(3)	2247(3)	2962(4)	52(2)
C(35)	420(3)	2766(4)	3078(4)	56(2)
C(36)	640(3)	3104(3)	2718(4)	53(2)
C(37)	947(3)	2797(3)	2385(3)	45(2)
C(38)	1197(3)	2967(3)	1916(4)	47(2)
C(39)	1494(3)	2675(3)	1578(3)	42(2)
C(40)	1728(3)	2838(3)	1070(4)	49(2)
C(41)	1992(3)	2409(3)	895(3)	47(2)
C(42)	1903(3)	2002(3)	1303(3)	40(2)
C(43)	2126(3)	1494(3)	1358(3)	40(2)
C(44)	2217(3)	1116(3)	921(4)	56(2)
C(45)	2422(3)	685(3)	1208(4)	63(3)
C(46)	2441(3)	824(3)	1812(4)	49(2)
C(47)	2630(3)	533(3)	2269(4)	61(3)
C(48)	2686(3)	673(3)	2857(4)	59(2)
C(49)	2916(4)	368(3)	3305(5)	71(3)
C(50)	2927(4)	687(4)	3795(5)	71(3)
C(51)	2705(3)	1166(4)	3655(4)	61(3)
C(52)	2664(3)	1637(4)	4051(4)	61(3)
C(53)	71(3)	2873(4)	3524(4)	68(3)
C(54)	590(4)	3692(4)	2656(5)	71(3)
C(55)	1699(3)	3379(3)	781(4)	59(2)
C(56)	2037(4)	3722(4)	1031(6)	88(4)
C(57)	2321(3)	2391(4)	396(4)	64(3)

C(58)	2193(5)	2095(5)	-130(5)	104(5)
C(59)	2362(5)	1457(7)	-74(6)	61(5)
C(59')	1908(9)	1579(10)	-24(9)	54(8)
C(60)	2109(5)	1144(4)	271(4)	83(4)
C(61)	2543(6)	174(5)	934(6)	95(4)
C(62)	2159(6)	-192(5)	871(7)	108(7)
C(62')	2960(30)	240(20)	660(30)	80(30)
C(63)	3121(5)	-167(4)	3212(6)	114(5)
C(64)	3147(5)	571(4)	4382(5)	101(5)
C(65)	3632(3)	1843(4)	3164(4)	61(2)
C(66)	3875(3)	2315(3)	2943(4)	52(2)
C(67)	3779(3)	2861(4)	3084(5)	60(2)
C(68)	4046(3)	3168(4)	2749(5)	68(3)
C(69)	4306(3)	2820(3)	2402(4)	53(2)
C(70)	4590(3)	2952(3)	1951(4)	57(2)
C(71)	4848(3)	2603(3)	1613(4)	50(2)
C(72)	5123(3)	2742(3)	1124(4)	60(3)
C(73)	5328(3)	2261(3)	948(4)	51(2)
C(74)	5189(3)	1869(3)	1359(3)	45(2)
C(75)	3436(4)	3022(5)	3538(6)	89(4)
C(76)	4065(4)	3762(4)	2743(7)	106(5)
C(77)	5192(4)	3286(4)	862(6)	87(4)
C(78)	4890(5)	3398(7)	391(8)	167(9)
C(79)	5661(3)	2191(4)	465(4)	69(3)
C(80)	4165(3)	1619(4)	845(4)	59(2)
C(81)	4176(3)	1122(3)	1191(3)	48(2)
C(82)	4027(4)	599(4)	991(4)	71(3)
C(83)	4062(4)	260(4)	1446(4)	66(3)
C(84)	4233(3)	562(3)	1936(4)	52(2)
C(85)	4295(3)	381(3)	2505(4)	51(2)
C(86)	4425(3)	665(3)	3002(3)	44(2)
C(87)	4454(3)	494(3)	3598(4)	51(2)
C(88)	4586(3)	925(3)	3939(3)	51(2)
C(89)	4647(3)	1339(3)	3541(3)	41(2)
C(90)	3847(5)	491(5)	378(4)	105(5)
C(91)	3935(5)	-323(4)	1462(5)	89(4)
C(92)	4400(4)	-75(3)	3810(4)	68(3)
C(93)	4828(4)	-368(4)	3861(5)	86(4)
C(94)	4695(3)	928(4)	4589(4)	62(3)
C(95)	4399(4)	1243(4)	4988(4)	71(3)
C(96)	4480(4)	1842(5)	5051(4)	76(3)
Cu(1)	1300(1)	1684(1)	2250(1)	42(1)
Cu(2)	2270(1)	1741(1)	2617(1)	42(1)
Cu(3)	4532(1)	1655(1)	2281(1)	43(1)
N(1)	1136(2)	1094(2)	1717(3)	38(2)
N(2)	1411(2)	1214(3)	2917(3)	45(2)
N(3)	1913(2)	2133(3)	3181(3)	42(2)
N(4)	2593(2)	2392(2)	2359(3)	43(2)
N(5)	908(2)	2261(2)	2561(3)	46(2)
N(6)	1602(2)	2156(2)	1710(3)	38(2)
N(7)	2255(2)	1320(2)	1895(3)	40(2)
N(8)	2554(2)	1165(2)	3096(3)	47(2)
N(9)	4200(2)	2292(3)	2544(3)	45(2)
N(10)	4889(2)	2077(2)	1746(3)	40(2)
N(11)	4304(2)	1081(2)	1754(3)	43(2)
N(12)	4553(2)	1191(2)	2980(3)	41(2)
C(100)	9838(12)	-15(18)	1050(15)	154(17)
C(101)	9883(12)	282(14)	1610(20)	124(14)
C(102)	9972(15)	-33(14)	2200(19)	170(20)
C(103)	9916(11)	331(15)	2276(18)	82(13)
C(105)	9730(14)	415(16)	1180(20)	111(16)
C(104)	9770(20)	0(30)	1730(30)	150(30)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **39**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	52(5)	60(6)	54(5)	16(4)	-10(4)	6(4)
C(2)	46(5)	44(5)	40(4)	2(4)	1(4)	18(4)
C(3)	67(6)	61(6)	50(5)	-16(4)	-16(5)	25(5)
C(4)	99(8)	50(6)	74(7)	-24(5)	-40(6)	20(5)
C(5)	81(6)	20(4)	51(5)	-2(3)	-21(5)	-1(4)
C(6)	102(8)	30(4)	65(6)	10(4)	-33(6)	-13(5)
C(7)	96(7)	37(5)	49(5)	18(4)	-32(5)	-29(5)
C(8)	168(10)	73(6)	79(6)	50(5)	-67(7)	-74(6)
C(9)	100(8)	82(7)	41(5)	17(5)	-14(5)	-47(6)
C(10)	68(6)	61(6)	32(4)	4(4)	-1(4)	-26(5)
C(11)	70(6)	52(5)	36(4)	-7(4)	2(4)	-15(4)
C(12)	74(7)	78(7)	32(4)	-18(4)	5(4)	-10(5)
C(13)	62(6)	61(6)	46(5)	-21(4)	3(4)	-15(5)
C(14)	62(5)	31(4)	36(4)	-9(3)	-6(4)	-3(4)
C(15)	69(6)	37(4)	48(5)	-7(4)	-14(4)	0(4)
C(16)	47(5)	32(4)	50(5)	-1(3)	-9(4)	2(3)
C(17)	67(6)	39(5)	62(6)	5(4)	-12(5)	-15(4)
C(18)	50(5)	52(5)	62(6)	12(4)	-4(4)	-24(4)
C(19)	47(5)	47(5)	41(4)	0(4)	-8(4)	-6(4)
C(20)	41(5)	70(6)	61(6)	-10(5)	5(4)	-1(4)
C(21)	102(9)	81(8)	58(6)	-21(6)	-26(6)	24(7)
C(22)	211(17)	54(7)	150(13)	-42(8)	-115(13)	36(9)
C(23)	185(9)	79(6)	84(6)	57(5)	-75(7)	-77(7)
C(24)	205(11)	62(6)	97(8)	34(6)	-56(10)	-55(7)
C(25)	109(10)	161(13)	64(7)	67(8)	-6(7)	-56(10)
C(26)	132(12)	96(10)	57(7)	-22(6)	10(7)	-24(8)
C(27)	127(12)	118(12)	90(10)	-17(9)	7(9)	-5(10)
C(28)	114(10)	114(10)	47(6)	-28(7)	22(6)	-34(8)
C(29)	103(9)	83(8)	52(6)	-35(6)	11(6)	9(7)
C(30)	120(11)	98(10)	109(10)	-55(8)	-10(9)	37(9)
C(31)	113(9)	38(5)	103(9)	-1(5)	1(8)	-23(6)
C(32)	70(7)	93(8)	79(7)	18(6)	7(6)	-31(6)
C(33)	82(7)	54(6)	67(6)	-8(5)	20(5)	-23(5)
C(34)	68(6)	43(5)	44(5)	-6(4)	14(4)	-9(4)
C(35)	70(6)	52(5)	46(5)	-8(4)	13(5)	6(5)
C(36)	64(6)	39(4)	56(5)	-11(4)	6(5)	9(4)
C(37)	59(5)	34(4)	43(4)	-2(3)	12(4)	2(4)
C(38)	67(6)	25(4)	48(5)	3(3)	6(4)	2(4)
C(39)	58(5)	27(4)	40(4)	4(3)	5(4)	-2(4)
C(40)	61(5)	40(4)	44(5)	12(4)	14(4)	9(4)
C(41)	60(6)	42(4)	40(4)	15(4)	10(4)	7(4)
C(42)	62(5)	25(4)	33(4)	2(3)	3(4)	-3(3)
C(43)	52(5)	28(4)	40(4)	0(3)	1(4)	10(3)
C(44)	81(7)	40(5)	48(5)	-14(4)	-16(5)	15(4)
C(45)	83(7)	44(5)	63(6)	-18(4)	-23(5)	18(5)
C(46)	67(6)	29(4)	50(5)	-6(4)	-13(4)	13(4)
C(47)	80(7)	34(4)	68(6)	-8(4)	-23(5)	10(4)
C(48)	71(6)	44(5)	62(6)	7(4)	-28(5)	-10(4)
C(49)	94(8)	33(5)	85(7)	5(5)	-47(6)	-6(5)
C(50)	88(8)	48(5)	78(7)	19(5)	-48(6)	-24(5)
C(51)	75(7)	62(6)	48(5)	9(4)	-18(5)	-26(5)
C(52)	70(6)	69(6)	45(5)	-3(4)	-8(4)	-23(5)
C(53)	72(7)	66(6)	66(6)	-5(5)	32(5)	0(5)
C(54)	91(8)	51(5)	73(7)	-3(5)	28(6)	13(5)
C(55)	80(7)	41(5)	56(5)	14(4)	19(5)	-3(5)
C(56)	84(8)	52(6)	128(10)	18(7)	-10(8)	-5(6)
C(57)	80(7)	54(5)	59(6)	17(5)	30(5)	3(5)

C(58)	146(13)	105(10)	60(7)	18(7)	40(8)	-11(9)
C(59)	52(10)	88(12)	44(8)	-5(8)	16(7)	-2(8)
C(59')	78(19)	65(16)	19(10)	-7(10)	-11(11)	28(14)
C(60)	142(11)	56(6)	51(6)	-6(5)	-19(7)	23(7)
C(61)	133(12)	70(8)	81(8)	-23(6)	-26(9)	58(8)
C(62)	165(17)	38(7)	120(12)	-41(7)	-62(12)	22(8)
C(62')	130(80)	40(30)	70(50)	-10(30)	-30(50)	20(40)
C(63)	152(13)	45(6)	146(12)	11(7)	-90(10)	13(7)
C(64)	137(11)	67(7)	100(9)	21(7)	-70(9)	-19(7)
C(65)	55(6)	63(6)	63(6)	-3(5)	-11(5)	3(5)
C(66)	53(5)	38(4)	64(6)	2(4)	-23(5)	9(4)
C(67)	46(5)	54(6)	79(7)	-3(5)	-14(5)	14(4)
C(68)	58(6)	45(5)	102(8)	3(5)	-17(6)	14(5)
C(69)	43(5)	36(4)	79(6)	9(4)	-15(5)	10(4)
C(70)	48(5)	28(4)	95(7)	20(4)	-18(5)	5(4)
C(71)	52(5)	29(4)	68(6)	13(4)	-14(4)	1(4)
C(72)	58(6)	40(5)	81(7)	31(5)	-12(5)	1(4)
C(73)	51(5)	45(5)	57(5)	16(4)	-8(4)	-6(4)
C(74)	57(5)	39(4)	38(4)	5(3)	-17(4)	4(4)
C(75)	78(8)	78(8)	112(10)	-3(7)	0(7)	31(6)
C(76)	100(10)	55(7)	164(13)	-2(8)	19(9)	25(6)
C(77)	68(7)	71(7)	121(10)	57(7)	12(7)	19(6)
C(78)	91(11)	162(15)	250(20)	146(16)	-7(12)	-22(10)
C(79)	56(6)	87(7)	63(6)	31(6)	-2(5)	-4(5)
C(80)	64(6)	73(6)	40(5)	15(4)	-13(4)	17(5)
C(81)	61(5)	50(5)	33(4)	3(4)	-12(4)	-6(4)
C(82)	106(9)	67(6)	39(5)	1(5)	-25(5)	-21(6)
C(83)	101(8)	50(5)	45(5)	-9(4)	-18(5)	-20(5)
C(84)	77(6)	36(4)	43(5)	6(4)	-18(4)	-10(4)
C(85)	78(6)	31(4)	46(5)	4(4)	-17(4)	-11(4)
C(86)	64(6)	30(4)	38(4)	2(3)	-9(4)	-6(4)
C(87)	68(6)	43(5)	43(5)	11(4)	-13(4)	-18(4)
C(88)	65(6)	55(5)	32(4)	1(4)	-11(4)	-6(4)
C(89)	46(5)	39(4)	38(4)	-5(3)	-9(4)	-2(3)
C(90)	183(14)	83(8)	50(6)	-1(6)	-52(8)	-44(9)
C(91)	158(12)	47(6)	63(6)	-2(5)	-32(7)	-37(7)
C(92)	120(9)	40(5)	43(5)	21(4)	-21(5)	-15(5)
C(93)	137(11)	44(5)	78(7)	15(5)	-51(7)	-10(6)
C(94)	75(7)	76(7)	35(5)	7(4)	-16(4)	-12(5)
C(95)	88(8)	82(7)	43(5)	-1(5)	-11(5)	-10(6)
C(96)	78(7)	102(9)	47(5)	-20(6)	-12(5)	-1(7)
Cu(1)	67(1)	28(1)	32(1)	1(1)	7(1)	0(1)
Cu(2)	63(1)	30(1)	32(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
Cu(3)	63(1)	30(1)	36(1)	3(1)	-12(1)	-4(1)
N(1)	56(4)	28(3)	30(3)	-1(3)	-2(3)	5(3)
N(2)	65(5)	39(4)	31(3)	6(3)	0(3)	-15(3)
N(3)	53(4)	41(4)	32(3)	1(3)	4(3)	-10(3)
N(4)	50(4)	35(3)	44(4)	6(3)	0(3)	-1(3)
N(5)	56(4)	40(4)	42(4)	0(3)	13(3)	-1(3)
N(6)	56(4)	25(3)	34(3)	3(3)	8(3)	9(3)
N(7)	55(4)	31(3)	34(3)	-2(3)	-2(3)	4(3)
N(8)	65(5)	33(3)	42(4)	3(3)	-15(3)	-9(3)
N(9)	47(4)	42(4)	47(4)	6(3)	-9(3)	1(3)
N(10)	48(4)	27(3)	45(4)	6(3)	-12(3)	1(3)
N(11)	58(4)	34(3)	36(3)	-2(3)	-13(3)	-9(3)
N(12)	56(4)	35(3)	32(3)	3(3)	-12(3)	-6(3)
C(100)	160(30)	160(40)	140(30)	-20(30)	-30(20)	-60(30)
C(101)	100(20)	70(20)	200(50)	30(30)	-10(20)	10(17)
C(102)	160(30)	66(19)	270(70)	60(20)	50(50)	50(20)
C(103)	70(20)	50(20)	130(40)	34(19)	-23(19)	3(15)
C(105)	110(30)	60(20)	160(50)	-40(30)	-20(30)	20(20)
C(104)	120(40)	90(40)	230(80)	110(50)	30(40)	70(30)

**Kristallographische Daten von
3,3',4,4',8,8',9,9'-Octaethyl-10,10'-diformyl-6,6'-diphenyl-2,2'-dibipyrin (40)**

Summenformel:	C ₄₈ H ₅₄ N ₄ O ₂	
Molekulargewicht:	718.96	
Kristallgröße:	0.40 x 0.40 x 0.20 mm	
Zellkonstanten:	mit 5547 Reflexen, 2.302 < θ < 27.949°	
	a = 10.2181(7) Å	α = 66.8060(10)°
	b = 10.9103(7) Å	β = 65.8020(10)°
	c = 11.0752(8) Å	γ = 64.8730(10)°
	V = 982.85(12) Å ³	
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 1	
Dichte:	d _{ber.} = 1.215 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 0.074 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.00°, 11869 Reflexe gemessen, 3449 unabhängig [R(int) = 0.0219], 3132 beobachtet [I > 2 σ (I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	256 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	13.47	
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	R ₁ = 0.0426	wR ₂ = 0.1020
R indices (all data):	R ₁ = 0.0468	wR ₂ = 0.1044
Restelektronendichte:	+0.225/-0.132 eÅ ⁻³	

In der asymmetrischen Einheit befindet sich nur eine halbe Einheit der Verbindung. Die Wasserstoffatome H1 und H2 konnten in einer Differenz-Fourier-Synthese gefunden und mit freiem Temperaturfaktor U_{eq} verfeinert werden. Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **40**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1372(2)	5240(2)	-2099(2)	41(1)
C(2)	2015(2)	4839(2)	-1000(2)	33(1)
C(3)	3024(2)	3568(2)	-483(2)	33(1)
C(4)	3276(2)	3719(2)	602(2)	31(1)
C(5)	2400(2)	5103(1)	723(2)	29(1)
C(6)	2166(2)	5835(1)	1678(1)	28(1)
C(7)	1435(2)	7256(1)	1535(1)	28(1)
C(8)	888(2)	8088(1)	2519(1)	28(1)
C(9)	140(2)	9417(1)	1911(2)	30(1)
C(10)	279(2)	9404(1)	540(1)	29(1)
C(11)	3737(2)	2289(2)	-1022(2)	40(1)
C(12)	2673(2)	1470(2)	-633(2)	62(1)
C(13)	4338(2)	2573(2)	1394(2)	38(1)
C(14)	3721(2)	1359(2)	2379(2)	54(1)
C(15)	2723(2)	4944(1)	2901(1)	28(1)
C(16)	1965(2)	4041(2)	3950(2)	35(1)
C(17)	2512(2)	3190(2)	5066(2)	43(1)
C(18)	3823(2)	3214(2)	5122(2)	46(1)
C(19)	4578(2)	4118(2)	4085(2)	42(1)
C(20)	4025(2)	4988(2)	2978(2)	34(1)
C(21)	1022(2)	7646(2)	3950(2)	31(1)
C(22)	2248(2)	8055(2)	4004(2)	43(1)
C(23)	-724(2)	10614(2)	2564(2)	39(1)
C(24)	-2427(2)	10922(2)	2988(2)	54(1)
N(1)	1663(2)	5740(1)	-263(1)	32(1)
N(2)	1017(1)	8138(1)	337(1)	29(1)
O(1)	497(2)	6385(1)	-2471(1)	52(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **40**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	51(1)	42(1)	39(1)	-12(1)	-18(1)	-15(1)
C(2)	38(1)	34(1)	32(1)	-11(1)	-10(1)	-13(1)
C(3)	32(1)	33(1)	34(1)	-12(1)	-7(1)	-11(1)
C(4)	31(1)	28(1)	33(1)	-9(1)	-9(1)	-9(1)
C(5)	32(1)	26(1)	30(1)	-5(1)	-12(1)	-8(1)
C(6)	27(1)	27(1)	29(1)	-7(1)	-10(1)	-7(1)
C(7)	30(1)	26(1)	28(1)	-6(1)	-12(1)	-7(1)
C(8)	29(1)	28(1)	29(1)	-8(1)	-11(1)	-7(1)
C(9)	34(1)	27(1)	30(1)	-8(1)	-14(1)	-6(1)
C(10)	31(1)	25(1)	31(1)	-7(1)	-14(1)	-6(1)
C(11)	39(1)	41(1)	46(1)	-23(1)	-11(1)	-8(1)
C(12)	55(1)	51(1)	94(2)	-40(1)	-15(1)	-17(1)
C(13)	41(1)	30(1)	44(1)	-14(1)	-19(1)	0(1)
C(14)	74(1)	31(1)	51(1)	-6(1)	-26(1)	-9(1)
C(15)	31(1)	23(1)	29(1)	-9(1)	-12(1)	-2(1)
C(16)	36(1)	31(1)	35(1)	-7(1)	-13(1)	-7(1)
C(17)	54(1)	35(1)	31(1)	-3(1)	-14(1)	-11(1)
C(18)	58(1)	41(1)	36(1)	-10(1)	-28(1)	2(1)
C(19)	40(1)	44(1)	50(1)	-20(1)	-26(1)	0(1)

C(20)	34(1)	31(1)	37(1)	-12(1)	-13(1)	-6(1)
C(21)	36(1)	29(1)	27(1)	-8(1)	-13(1)	-5(1)
C(22)	49(1)	44(1)	42(1)	-12(1)	-24(1)	-10(1)
C(23)	53(1)	30(1)	34(1)	-12(1)	-24(1)	1(1)
C(24)	52(1)	48(1)	49(1)	-22(1)	-17(1)	7(1)
N(1)	41(1)	26(1)	33(1)	-7(1)	-18(1)	-6(1)
N(2)	35(1)	24(1)	30(1)	-7(1)	-17(1)	-4(1)
O(1)	69(1)	47(1)	52(1)	-7(1)	-36(1)	-15(1)

Kristallographische Daten von
Iodo-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,15-diphenyl-corrolato)mangan(IV) (41)

Summenformel:	C ₄₇ H ₅₁ IMnN ₄	
Molekulargewicht:	853.76	
Kristallgröße:	0.32 x 0.28 x 0.15 mm	
Zellkonstanten:	mit 6997 Reflexen, 2.279 < θ < 27.856°	
	a = 10.8280(9) Å	α = 82.0330(10)°
	b = 13.8006(11) Å	β = 79.0930(10)°
	c = 14.7237(11) Å	γ = 67.6760(10)°
	V = 1993.1(3) Å ³	
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 2	
Dichte:	d _{ber.} = 1.423 gcm ⁻³	
Absorption:	μ = 1.144 mm ⁻¹	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 52.74°, 37720 Reflexe gemessen, 8157 unabhängig [R(int) = 0.0220], 7704 beobachtet [I > 2 σ (I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	486 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	16.78	
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	R ₁ = 0.0334	wR ₂ = 0.0842
R indices (all data):	R ₁ = 0.0355	wR ₂ = 0.0855
Restelektronendichte:	+0.930/-0.315 eÅ ⁻³	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **41**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	-1533(2)	1269(2)	1010(2)	27(1)
C(2)	-2581(2)	901(2)	1465(2)	29(1)
C(3)	-2782(2)	1070(2)	2386(2)	30(1)
C(4)	-1823(2)	1531(2)	2512(2)	27(1)
C(5)	-1615(2)	1827(2)	3340(2)	28(1)
C(6)	-734(2)	2352(2)	3372(2)	27(1)
C(7)	-406(2)	2733(2)	4125(2)	29(1)
C(8)	541(2)	3192(2)	3746(2)	29(1)
C(9)	775(2)	3119(2)	2764(2)	28(1)
C(10)	1524(2)	3437(2)	1935(2)	28(1)
C(11)	2421(2)	4000(2)	1662(2)	29(1)
C(12)	2693(2)	4054(2)	698(2)	28(1)
C(13)	1985(2)	3496(2)	374(2)	26(1)
C(14)	1924(2)	3276(2)	-513(2)	25(1)
C(15)	1174(2)	2687(2)	-693(1)	25(1)
C(16)	1005(2)	2450(2)	-1589(2)	28(1)
C(17)	215(2)	1851(2)	-1404(2)	28(1)
C(18)	-139(2)	1735(2)	-423(2)	26(1)
C(19)	-1039(2)	1270(2)	58(2)	27(1)
C(20)	-3378(3)	503(2)	973(2)	34(1)
C(21)	-4445(3)	1395(2)	494(2)	43(1)
C(22)	-3888(3)	851(2)	3084(2)	39(1)
C(23)	-3486(3)	-272(2)	3482(2)	54(1)
C(24)	-2321(2)	1530(2)	4252(2)	32(1)
C(25)	-1708(3)	573(2)	4720(2)	40(1)
C(26)	-2302(4)	315(3)	5600(2)	54(1)
C(27)	-3512(3)	1012(3)	5998(2)	60(1)
C(28)	-4147(3)	1953(3)	5530(2)	55(1)
C(29)	-3553(3)	2228(2)	4658(2)	41(1)
C(30)	-1015(3)	2763(2)	5138(2)	35(1)
C(31)	-2167(3)	3811(2)	5342(2)	47(1)
C(32)	1204(3)	3631(2)	4309(2)	38(1)
C(33)	2440(3)	2800(3)	4661(2)	66(1)
C(34)	3056(3)	4423(2)	2263(2)	35(1)
C(35)	4412(3)	3625(3)	2475(3)	59(1)
C(36)	3517(2)	4664(2)	151(2)	32(1)
C(37)	2665(3)	5830(2)	5(2)	43(1)
C(38)	2721(2)	3670(2)	-1323(2)	29(1)
C(39)	4024(2)	3027(2)	-1664(2)	36(1)
C(40)	4749(3)	3384(2)	-2432(2)	44(1)
C(41)	4172(3)	4375(3)	-2862(2)	50(1)
C(42)	2892(3)	5018(2)	-2521(2)	45(1)
C(43)	2162(3)	4674(2)	-1747(2)	34(1)
C(44)	1471(3)	2828(2)	-2560(2)	34(1)
C(45)	448(3)	3861(2)	-2906(2)	45(1)
C(46)	-297(3)	1427(2)	-2084(2)	33(1)
C(47)	-1726(3)	2113(2)	-2256(2)	40(1)
I(1)	2550(1)	389(1)	1600(1)	35(1)
Mn(1)	427(1)	2130(1)	1339(1)	24(1)
N(1)	-1095(2)	1663(1)	1650(1)	25(1)

N(2)	3(2)	2612(2)	2563(1)	27(1)
N(3)	1287(2)	3148(1)	1155(1)	27(1)
N(4)	460(2)	2247(1)	4(1)	25(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **41**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	28(1)	28(1)	25(1)	-2(1)	-8(1)	-10(1)
C(2)	30(1)	32(1)	28(1)	-3(1)	-7(1)	-14(1)
C(3)	31(1)	35(1)	28(1)	-1(1)	-6(1)	-17(1)
C(4)	27(1)	31(1)	24(1)	0(1)	-3(1)	-13(1)
C(5)	28(1)	34(1)	22(1)	-1(1)	-2(1)	-13(1)
C(6)	28(1)	31(1)	21(1)	-3(1)	-2(1)	-12(1)
C(7)	32(1)	32(1)	23(1)	-4(1)	-6(1)	-12(1)
C(8)	32(1)	31(1)	27(1)	-4(1)	-7(1)	-12(1)
C(9)	29(1)	29(1)	27(1)	-5(1)	-5(1)	-12(1)
C(10)	33(1)	28(1)	24(1)	-5(1)	-6(1)	-11(1)
C(11)	31(1)	27(1)	30(1)	-5(1)	-5(1)	-11(1)
C(12)	27(1)	24(1)	33(1)	-2(1)	-5(1)	-10(1)
C(13)	27(1)	25(1)	25(1)	0(1)	-3(1)	-12(1)
C(14)	25(1)	25(1)	24(1)	1(1)	-3(1)	-8(1)
C(15)	27(1)	27(1)	21(1)	-1(1)	-5(1)	-8(1)
C(16)	30(1)	29(1)	22(1)	-3(1)	-5(1)	-8(1)
C(17)	29(1)	29(1)	24(1)	-3(1)	-4(1)	-7(1)
C(18)	27(1)	26(1)	26(1)	-3(1)	-8(1)	-9(1)
C(19)	29(1)	29(1)	27(1)	-3(1)	-7(1)	-11(1)
C(20)	36(1)	42(1)	32(1)	-6(1)	-7(1)	-21(1)
C(21)	36(1)	52(2)	47(2)	-5(1)	-15(1)	-17(1)
C(22)	37(1)	53(2)	34(1)	-5(1)	-2(1)	-26(1)
C(23)	54(2)	54(2)	58(2)	4(1)	-7(2)	-29(2)
C(24)	32(1)	49(1)	22(1)	-2(1)	-5(1)	-23(1)
C(25)	46(2)	50(2)	34(1)	6(1)	-9(1)	-28(1)
C(26)	69(2)	73(2)	37(2)	19(1)	-18(2)	-48(2)
C(27)	55(2)	119(3)	25(1)	9(2)	-5(1)	-58(2)
C(28)	35(1)	109(3)	27(1)	-11(2)	1(1)	-32(2)
C(29)	33(1)	66(2)	26(1)	-4(1)	-6(1)	-20(1)
C(30)	40(1)	48(1)	21(1)	-5(1)	-6(1)	-20(1)
C(31)	49(2)	56(2)	33(1)	-15(1)	3(1)	-16(1)
C(32)	49(2)	51(2)	28(1)	-4(1)	-10(1)	-30(1)
C(33)	47(2)	97(3)	56(2)	-14(2)	-22(2)	-21(2)
C(34)	42(1)	40(1)	33(1)	-7(1)	-5(1)	-23(1)
C(35)	65(2)	54(2)	72(2)	2(2)	-41(2)	-25(2)
C(36)	30(1)	33(1)	36(1)	-1(1)	-3(1)	-16(1)
C(37)	46(2)	33(1)	51(2)	3(1)	-4(1)	-18(1)
C(38)	29(1)	35(1)	23(1)	-1(1)	-3(1)	-14(1)
C(39)	31(1)	42(1)	29(1)	-2(1)	-4(1)	-9(1)
C(40)	30(1)	64(2)	34(1)	-8(1)	4(1)	-13(1)
C(41)	48(2)	65(2)	35(1)	6(1)	6(1)	-29(2)
C(42)	51(2)	45(2)	38(1)	9(1)	-3(1)	-21(1)
C(43)	35(1)	35(1)	30(1)	1(1)	-4(1)	-14(1)
C(44)	42(1)	38(1)	22(1)	-3(1)	-3(1)	-18(1)
C(45)	57(2)	48(2)	34(1)	8(1)	-17(1)	-23(1)
C(46)	41(1)	39(1)	22(1)	-5(1)	-6(1)	-16(1)
C(47)	45(2)	44(1)	37(1)	-1(1)	-18(1)	-18(1)
I(1)	36(1)	36(1)	33(1)	-1(1)	-9(1)	-10(1)
Mn(1)	28(1)	28(1)	19(1)	-2(1)	-2(1)	-14(1)
N(1)	28(1)	30(1)	20(1)	-1(1)	-4(1)	-13(1)

N(2)	31(1)	31(1)	22(1)	-5(1)	-1(1)	-16(1)
N(3)	34(1)	30(1)	20(1)	-2(1)	-3(1)	-17(1)
N(4)	27(1)	28(1)	23(1)	-1(1)	-6(1)	-12(1)

**Kristallographische Daten von
Iodo-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,15-di-(para-tolyl)-corrolato)mangan(IV) (42)**

Summenformel:	C ₄₉ H ₅₅ IMnN ₄	
Molekulargewicht:	881.81	
Kristallgröße:	0.18 x 0.15 x 0.10 mm	
Zellkonstanten:	mit 8614 Reflexen, 2.327 θ <math>< 28.162^\circ</math>	
	a = 11.3053(9) Å	$\alpha = 94.9550(10)^\circ$
	b = 17.8890(14) Å	$\beta = 101.9520(10)^\circ$
	c = 22.8437(18) Å	$\gamma = 106.0380(10)^\circ$
	V = 4292.9(6) Å ³	
Raumgruppe:	triklin, P-1 (No. 2), Z = 4	
Dichte:	d _{ber.} = 1.364 gcm ⁻³	
Absorption:	$\mu = 1.065 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, 2 θ (max) = 50.70°, 64172 Reflexe gemessen, 15701 unabhängig [R(int) = 0.0363], 13907 beobachtet [I > 2 σ (I)]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Patterson Methode (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	1022 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	15.36	
R-Werte für [I > 2 σ (I)]:	R ₁ = 0.0638	wR ₂ = 0.1351
R indices (all data):	R ₁ = 0.0729	wR ₂ = 0.1397
Restelektronendichte:	+1.578/-0.806 eÅ ⁻³	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Einheiten des Komplexes. Die Ethylgruppe C31-C32 ist fehlgeordnet. Unter Anwendung von Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) und

die Atomabstände (SADI) wurden für C32 zwei unabhängige Positionen gefunden (Besetzungsfaktoren C32 : C32' = 68.27 : 31.73) und verfeinert.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **42**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7797(5)	7311(3)	7978(2)	33(1)
C(2)	6672(5)	6736(3)	7638(2)	37(1)
C(3)	6300(5)	6193(3)	7997(2)	37(1)
C(4)	7244(5)	6419(3)	8570(2)	33(1)
C(5)	7356(5)	5996(3)	9067(2)	39(1)
C(6)	8230(5)	6304(3)	9625(2)	40(1)
C(7)	8584(7)	5991(4)	10182(3)	58(2)
C(8)	9524(6)	6596(4)	10579(3)	51(2)
C(9)	9790(5)	7268(3)	10291(2)	40(1)
C(10)	10718(5)	8065(3)	10408(2)	36(1)
C(11)	11671(5)	8601(3)	10871(2)	40(1)
C(12)	12165(4)	9278(3)	10632(2)	32(1)
C(13)	11494(4)	9139(3)	10005(2)	25(1)
C(14)	11604(4)	9593(3)	9532(2)	25(1)
C(15)	10877(4)	9352(3)	8932(2)	29(1)
C(16)	10911(5)	9783(3)	8414(2)	35(1)
C(17)	10040(5)	9306(3)	7931(2)	36(1)
C(18)	9458(5)	8599(3)	8126(2)	33(1)
C(19)	8472(5)	7970(3)	7780(2)	35(1)
C(20)	6001(5)	6778(3)	7001(2)	44(1)
C(21)	5230(6)	7356(4)	6985(3)	54(2)
C(22)	5042(5)	5547(3)	7827(3)	52(2)
C(23)	4028(6)	5792(4)	8071(3)	65(2)
C(24)	6538(6)	5158(3)	8964(3)	53(2)
C(25)	6840(7)	4604(3)	8607(3)	62(2)
C(26)	6056(8)	3830(4)	8474(4)	74(2)
C(27)	4978(8)	3592(4)	8689(4)	76(2)
C(28)	4697(7)	4149(4)	9046(4)	73(2)
C(29)	5469(7)	4927(4)	9188(3)	64(2)
C(30)	4116(8)	2745(4)	8527(5)	101(3)
C(31)	8123(9)	5171(4)	10281(3)	95(3)
C(32)	8541(14)	4551(8)	10037(7)	118(7)
C(32')	7286(14)	4889(9)	10656(7)	39(5)
C(33)	10167(7)	6496(4)	11213(3)	61(2)
C(34)	9476(8)	6659(5)	11692(3)	76(2)
C(35)	12117(6)	8482(4)	11515(3)	52(2)
C(36)	13290(7)	8193(4)	11601(3)	73(2)
C(37)	13133(5)	10010(3)	10998(2)	41(1)
C(38)	12522(6)	10546(4)	11300(3)	51(2)
C(39)	12549(4)	10397(3)	9691(2)	29(1)
C(40)	13807(5)	10521(3)	9661(2)	37(1)
C(41)	14667(5)	11273(4)	9822(3)	52(2)
C(42)	14289(6)	11914(3)	10004(3)	52(2)
C(43)	13042(6)	11784(3)	10023(3)	50(2)
C(44)	12180(5)	11038(3)	9872(2)	39(1)
C(45)	15217(7)	12733(4)	10180(4)	85(3)
C(46)	11684(5)	10604(3)	8378(3)	43(1)
C(47)	10932(6)	11190(3)	8397(3)	63(2)
C(48)	9659(5)	9476(3)	7291(2)	40(1)
C(49)	8370(5)	9649(4)	7159(2)	46(1)

C(51)	-325(4)	6581(3)	6725(2)	27(1)
C(52)	-1023(5)	5875(3)	6908(2)	33(1)
C(53)	-1727(5)	5373(3)	6393(2)	32(1)
C(54)	-1467(4)	5756(2)	5879(2)	29(1)
C(55)	-1869(4)	5452(2)	5256(2)	27(1)
C(56)	-1604(4)	5887(3)	4791(2)	27(1)
C(57)	-1871(4)	5678(3)	4142(2)	28(1)
C(58)	-1318(4)	6342(3)	3912(2)	29(1)
C(59)	-704(4)	6960(3)	4408(2)	25(1)
C(60)	105(4)	7763(2)	4535(2)	24(1)
C(61)	574(4)	8388(3)	4217(2)	26(1)
C(62)	1274(4)	9043(2)	4645(2)	25(1)
C(63)	1287(4)	8809(2)	5237(2)	23(1)
C(64)	1900(4)	9194(2)	5827(2)	25(1)
C(65)	1876(4)	8830(2)	6355(2)	25(1)
C(66)	2594(4)	9141(3)	6976(2)	29(1)
C(67)	2205(4)	8581(3)	7324(2)	27(1)
C(68)	1259(4)	7923(3)	6935(2)	26(1)
C(69)	569(4)	7237(3)	7104(2)	28(1)
C(70)	-941(6)	5719(3)	7548(2)	41(1)
C(71)	-22(8)	5274(4)	7745(3)	64(2)
C(72)	-2705(6)	4597(3)	6405(3)	44(1)
C(73)	-3993(6)	4711(4)	6384(4)	71(2)
C(74)	-2518(4)	4584(3)	5086(2)	28(1)
C(75)	-1787(5)	4079(3)	5148(2)	32(1)
C(76)	-2342(5)	3268(3)	5005(2)	36(1)
C(77)	-3644(5)	2947(3)	4797(2)	34(1)
C(78)	-4378(5)	3449(3)	4738(2)	37(1)
C(79)	-3824(5)	4258(3)	4881(2)	36(1)
C(80)	-4227(6)	2062(3)	4637(3)	48(1)
C(81)	-2566(5)	4896(3)	3749(2)	36(1)
C(82)	-1712(5)	4395(3)	3664(3)	45(1)
C(83)	-1398(5)	6370(3)	3248(2)	34(1)
C(84)	-2585(6)	6553(3)	2918(3)	48(1)
C(85)	383(5)	8353(3)	3541(2)	37(1)
C(86)	1356(6)	8063(4)	3293(3)	60(2)
C(87)	1870(4)	9842(3)	4498(2)	28(1)
C(88)	3174(4)	9952(3)	4363(2)	35(1)
C(89)	2616(4)	10054(2)	5901(2)	25(1)
C(90)	1995(5)	10604(3)	5992(2)	34(1)
C(91)	2617(5)	11397(3)	6048(2)	40(1)
C(92)	3874(5)	11660(3)	6021(2)	40(1)
C(93)	4495(4)	11108(3)	5937(2)	34(1)
C(94)	3868(4)	10309(3)	5873(2)	28(1)
C(95)	4550(7)	12534(3)	6083(3)	62(2)
C(96)	3661(5)	9897(3)	7220(2)	36(1)
C(97)	4955(5)	9803(4)	7190(3)	55(2)
C(98)	2690(5)	8606(3)	7991(2)	33(1)
C(99)	3695(5)	8190(4)	8150(3)	49(1)
I(1)	11351(1)	7041(1)	8982(1)	51(1)
I(2)	-2102(1)	7983(1)	5749(1)	37(1)
Mn(1)	9637(1)	7720(1)	9161(1)	30(1)
Mn(2)	-221(1)	7395(1)	5678(1)	22(1)
N(1)	8131(4)	7121(2)	8555(2)	29(1)
N(2)	9002(4)	7082(2)	9730(2)	36(1)
N(3)	10619(4)	8403(2)	9895(2)	31(1)
N(4)	9965(4)	8626(2)	8737(2)	31(1)
N(5)	-621(4)	6503(2)	6106(2)	26(1)
N(6)	-891(3)	6673(2)	4929(2)	24(1)
N(7)	551(3)	8026(2)	5139(2)	24(1)
N(8)	1091(3)	8080(2)	6347(2)	24(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **42**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	43(3)	31(3)	32(3)	16(2)	15(2)	13(2)
C(2)	40(3)	37(3)	33(3)	7(2)	7(2)	14(2)
C(3)	37(3)	35(3)	34(3)	7(2)	7(2)	5(2)
C(4)	33(3)	24(2)	37(3)	9(2)	6(2)	2(2)
C(5)	43(3)	27(3)	45(3)	18(2)	15(2)	1(2)
C(6)	46(3)	38(3)	34(3)	22(2)	5(2)	8(2)
C(7)	72(4)	52(4)	57(4)	32(3)	21(3)	18(3)
C(8)	57(4)	57(4)	35(3)	10(3)	6(3)	16(3)
C(9)	40(3)	51(3)	30(3)	15(2)	11(2)	12(3)
C(10)	45(3)	39(3)	30(3)	16(2)	15(2)	16(2)
C(11)	51(3)	51(3)	31(3)	22(2)	14(2)	27(3)
C(12)	29(3)	43(3)	28(2)	5(2)	6(2)	18(2)
C(13)	24(2)	26(2)	25(2)	7(2)	8(2)	7(2)
C(14)	21(2)	26(2)	30(2)	6(2)	5(2)	8(2)
C(15)	32(3)	25(2)	30(2)	6(2)	7(2)	10(2)
C(16)	38(3)	40(3)	33(3)	8(2)	12(2)	18(2)
C(17)	39(3)	37(3)	37(3)	14(2)	14(2)	16(2)
C(18)	32(3)	36(3)	29(3)	-5(2)	3(2)	11(2)
C(19)	41(3)	35(3)	30(3)	7(2)	9(2)	13(2)
C(20)	46(3)	41(3)	37(3)	8(2)	1(2)	7(3)
C(21)	60(4)	58(4)	42(3)	10(3)	-1(3)	24(3)
C(22)	44(3)	47(3)	44(3)	5(3)	-2(3)	-7(3)
C(23)	37(3)	63(4)	85(5)	21(4)	12(3)	0(3)
C(24)	66(4)	28(3)	54(4)	21(3)	8(3)	-3(3)
C(25)	77(5)	34(3)	70(4)	22(3)	16(4)	4(3)
C(26)	99(6)	30(3)	82(5)	18(3)	12(4)	7(4)
C(27)	78(5)	33(3)	97(6)	31(4)	2(4)	-6(3)
C(28)	68(5)	50(4)	86(5)	38(4)	10(4)	-10(4)
C(29)	67(4)	45(4)	67(4)	31(3)	15(3)	-7(3)
C(30)	91(6)	38(4)	141(8)	37(5)	-7(6)	-18(4)
C(31)	121(7)	65(5)	68(5)	44(4)	-17(5)	-4(5)
C(32)	131(12)	123(12)	182(16)	120(12)	103(12)	90(10)
C(32')	39(10)	27(8)	52(11)	15(7)	15(8)	6(7)
C(33)	76(5)	59(4)	44(3)	29(3)	4(3)	15(3)
C(34)	115(7)	78(5)	41(4)	18(3)	17(4)	37(5)
C(35)	61(4)	57(4)	39(3)	23(3)	5(3)	20(3)
C(36)	80(5)	80(5)	58(4)	23(4)	-9(4)	37(4)
C(37)	37(3)	48(3)	30(3)	1(2)	1(2)	10(2)
C(38)	48(3)	53(4)	46(3)	-6(3)	10(3)	11(3)
C(39)	25(2)	28(2)	32(2)	11(2)	7(2)	4(2)
C(40)	29(3)	40(3)	43(3)	17(2)	7(2)	10(2)
C(41)	25(3)	56(4)	68(4)	31(3)	1(3)	2(3)
C(42)	41(3)	34(3)	64(4)	19(3)	-12(3)	-3(3)
C(43)	49(4)	27(3)	66(4)	6(3)	-1(3)	9(2)
C(44)	33(3)	36(3)	47(3)	11(2)	7(2)	9(2)
C(45)	63(5)	43(4)	106(6)	26(4)	-30(4)	-18(3)
C(46)	42(3)	44(3)	43(3)	25(3)	14(2)	6(3)
C(47)	54(4)	37(3)	92(5)	28(3)	1(4)	8(3)
C(48)	45(3)	40(3)	35(3)	15(2)	12(2)	9(2)
C(49)	49(3)	57(4)	36(3)	21(3)	8(3)	22(3)
C(51)	31(2)	24(2)	29(2)	6(2)	13(2)	8(2)
C(52)	40(3)	24(2)	39(3)	9(2)	18(2)	9(2)
C(53)	40(3)	20(2)	39(3)	8(2)	20(2)	6(2)
C(54)	28(2)	17(2)	40(3)	5(2)	11(2)	2(2)
C(55)	23(2)	17(2)	38(3)	2(2)	10(2)	1(2)
C(56)	22(2)	22(2)	34(2)	-1(2)	9(2)	3(2)

C(57)	22(2)	24(2)	34(3)	-2(2)	5(2)	3(2)
C(58)	25(2)	26(2)	31(2)	-1(2)	7(2)	2(2)
C(59)	22(2)	24(2)	27(2)	4(2)	7(2)	2(2)
C(60)	23(2)	23(2)	26(2)	4(2)	6(2)	5(2)
C(61)	26(2)	25(2)	28(2)	9(2)	9(2)	4(2)
C(62)	23(2)	22(2)	32(2)	8(2)	10(2)	5(2)
C(63)	21(2)	17(2)	30(2)	5(2)	11(2)	2(2)
C(64)	24(2)	20(2)	32(2)	4(2)	11(2)	3(2)
C(65)	23(2)	21(2)	30(2)	2(2)	8(2)	4(2)
C(66)	24(2)	25(2)	32(3)	-2(2)	5(2)	0(2)
C(67)	26(2)	26(2)	26(2)	1(2)	8(2)	4(2)
C(68)	26(2)	27(2)	25(2)	2(2)	6(2)	8(2)
C(69)	34(3)	26(2)	26(2)	5(2)	12(2)	10(2)
C(70)	60(4)	28(3)	36(3)	9(2)	24(3)	7(2)
C(71)	113(6)	50(4)	42(3)	24(3)	28(4)	37(4)
C(72)	62(4)	21(2)	47(3)	3(2)	29(3)	0(2)
C(73)	61(4)	38(3)	109(6)	-6(3)	56(4)	-11(3)
C(74)	26(2)	20(2)	35(3)	4(2)	9(2)	3(2)
C(75)	26(2)	24(2)	40(3)	5(2)	6(2)	2(2)
C(76)	36(3)	27(2)	50(3)	8(2)	14(2)	13(2)
C(77)	39(3)	17(2)	41(3)	3(2)	12(2)	2(2)
C(78)	25(3)	26(2)	52(3)	6(2)	6(2)	-1(2)
C(79)	31(3)	23(2)	53(3)	8(2)	8(2)	6(2)
C(80)	53(4)	20(3)	63(4)	5(2)	11(3)	3(2)
C(81)	30(3)	29(3)	37(3)	0(2)	6(2)	-6(2)
C(82)	51(3)	31(3)	50(3)	-5(2)	17(3)	9(2)
C(83)	35(3)	30(2)	27(2)	-2(2)	3(2)	2(2)
C(84)	52(4)	48(3)	38(3)	7(3)	3(3)	8(3)
C(85)	40(3)	29(3)	32(3)	7(2)	8(2)	-6(2)
C(86)	51(4)	68(4)	46(3)	-12(3)	25(3)	-8(3)
C(87)	28(2)	24(2)	29(2)	10(2)	6(2)	2(2)
C(88)	30(3)	32(3)	36(3)	8(2)	11(2)	-3(2)
C(89)	25(2)	20(2)	25(2)	3(2)	7(2)	-1(2)
C(90)	26(2)	27(2)	48(3)	4(2)	12(2)	3(2)
C(91)	43(3)	24(2)	53(3)	3(2)	15(3)	9(2)
C(92)	42(3)	21(2)	47(3)	4(2)	12(2)	-6(2)
C(93)	24(2)	29(2)	41(3)	5(2)	10(2)	-5(2)
C(94)	26(2)	26(2)	31(2)	8(2)	8(2)	4(2)
C(95)	70(4)	26(3)	85(5)	5(3)	30(4)	-3(3)
C(96)	37(3)	30(3)	27(2)	-1(2)	3(2)	-7(2)
C(97)	30(3)	63(4)	54(4)	21(3)	-3(3)	-7(3)
C(98)	36(3)	31(3)	26(2)	-1(2)	3(2)	4(2)
C(99)	43(3)	70(4)	40(3)	18(3)	10(3)	23(3)
I(1)	52(1)	59(1)	55(1)	15(1)	14(1)	33(1)
I(2)	26(1)	29(1)	53(1)	5(1)	8(1)	7(1)
Mn(1)	27(1)	24(1)	35(1)	6(1)	4(1)	3(1)
Mn(2)	24(1)	16(1)	24(1)	4(1)	6(1)	0(1)
N(1)	27(2)	22(2)	36(2)	13(2)	7(2)	2(2)
N(2)	34(2)	41(2)	29(2)	12(2)	5(2)	4(2)
N(3)	32(2)	30(2)	30(2)	12(2)	8(2)	7(2)
N(4)	34(2)	28(2)	30(2)	4(2)	2(2)	12(2)
N(5)	29(2)	16(2)	30(2)	6(2)	8(2)	2(2)
N(6)	27(2)	17(2)	23(2)	0(1)	5(2)	0(2)
N(7)	25(2)	18(2)	26(2)	4(2)	9(2)	1(2)
N(8)	24(2)	19(2)	26(2)	3(2)	7(2)	1(2)

Kristallographische Daten von
Dichloro-(9H,10H-2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-9-methyl-N,N'-
bisdehydrocorrolato)rhodium(III) (43)

Summenformel:	$C_{36}H_{47}Cl_2N_4Rh \times 2 CH_2Cl_2$	
Molekulargewicht:	879.44	
Kristallgröße:	0.30 x 0.10 x 0.10 mm	
Zellkonstanten:	mit 8536 Reflexen, $2.488 < \theta < 27.993^\circ$	
	a = 14.4846(11) Å	
	b = 20.5801(15) Å $\beta = 115.9660(10)^\circ$	
	c = 15.9102(11) Å	
	V = 4264.0(5) Å ³	
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /n (No. 14), Z = 4	
Dichte:	d _{ber.} = 1.370 gcm ⁻³	
Absorption:	$\mu = 0.807 \text{ mm}^{-1}$	
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.70^\circ$, 50221 Reflexe gemessen, 7810 unabhängig [R(int) = 0.0439], 6449 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]	
Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	886 Parameter, FMLS gegen F ² (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	8.82	
R-Werte für [$I > 2\sigma(I)$]:	R ₁ = 0.0958	wR ₂ = 0.2320
R indices (all data):	R ₁ = 0.1109	wR ₂ = 0.2427
Restelektronendichte:	+1.618/-0.969 eÅ ⁻³	

Das gesamte Molekül ist mit einer Besetzung von 75.67 : 24.33 lagefehlgeordnet. Die zweite Lage konnte mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) auf C41-C76 und N5-N8 verfeinert werden. Die pyrrolische Einheit C46-C49,N6 wurde unter Angleichung an eine Ebene (FLAT) verfeinert. Weiterhin befinden sich in der asymmetrischen Einheit zwei fehlgeordnete Moleküle CH₂Cl₂, die mit Restraints auf die anisotropen Auslenkungsparameter (SIMU, DELU) der Chloratome verfeinert werden konnten (Besetzungsfaktoren 72.291 : 21.709 bzw. 64.565 : 35.435). Die Positionen aller

Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen.

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **43**.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7075(9)	10852(5)	7699(8)	74(3)
C(2)	7728(9)	10877(5)	7187(7)	64(3)
C(3)	7343(7)	10447(5)	6494(5)	51(2)
C(4)	6441(8)	10130(5)	6519(6)	47(2)
C(5)	5869(7)	9602(5)	5964(6)	44(2)
C(6)	5048(7)	9272(5)	6065(5)	45(2)
C(7)	4455(8)	8723(5)	5600(6)	47(2)
C(8)	3767(6)	8600(5)	5961(5)	51(2)
C(9)	3935(6)	9104(4)	6656(4)	42(2)
C(10)	3539(6)	9344(4)	7305(5)	43(2)
C(11)	2802(6)	9154(4)	7669(5)	46(2)
C(12)	2947(7)	9592(6)	8389(7)	50(2)
C(13)	3740(6)	10049(5)	8459(6)	41(2)
C(14)	4234(8)	10539(7)	9077(6)	45(3)
C(15)	5033(7)	10976(5)	9072(7)	51(2)
C(16)	5530(7)	11498(6)	9716(6)	55(2)
C(17)	6245(7)	11771(5)	9478(6)	61(2)
C(18)	6129(8)	11445(6)	8577(8)	76(3)
C(19)	7044(9)	11245(7)	8436(9)	107(5)
C(20)	8663(8)	11311(6)	7501(8)	85(3)
C(21)	8465(13)	11937(10)	7146(13)	179(9)
C(22)	7764(9)	10262(7)	5797(7)	64(3)
C(23)	8430(20)	9718(13)	6099(17)	90(6)
C(24)	4583(11)	8328(7)	4873(8)	64(3)
C(25)	5539(14)	7892(9)	5257(10)	92(4)
C(26)	3035(7)	8037(4)	5740(6)	64(2)
C(27)	3532(10)	7449(6)	6292(12)	114(5)
C(28)	2051(7)	8613(5)	7332(7)	72(3)
C(29)	1069(8)	8807(8)	6453(11)	140(7)
C(30)	2353(10)	9603(6)	8966(9)	61(3)
C(31)	1557(11)	10150(8)	8682(11)	84(4)
C(32)	5274(6)	11693(4)	10507(5)	52(2)
C(33)	4311(10)	12099(7)	10176(8)	85(3)
C(34)	7010(9)	12293(5)	9970(8)	80(3)
C(35)	6689(12)	12914(8)	9632(11)	129(5)
C(36)	5660(11)	11984(6)	7734(8)	101(4)
C(41)	3010(40)	9160(30)	7310(40)	111(5)
C(42)	2230(40)	9080(30)	7780(40)	113(5)
C(43)	2640(50)	9540(40)	8350(60)	108(5)
C(44)	3470(50)	9840(30)	8440(40)	104(5)
C(45)	4060(60)	10420(50)	8920(50)	104(5)
C(46)	4820(50)	10710(30)	8990(40)	102(5)
C(47)	5510(40)	11220(30)	9400(40)	103(5)
C(48)	6250(30)	11400(20)	9150(40)	99(5)
C(49)	6040(30)	10866(19)	8380(30)	89(4)
C(50)	6500(30)	10620(20)	7700(30)	92(4)
C(51)	7240(40)	10830(20)	7300(40)	95(5)
C(52)	6990(40)	10300(30)	6610(40)	94(5)
C(53)	6190(40)	9840(30)	6420(40)	91(5)
C(54)	5640(50)	9400(30)	6040(40)	97(5)

C(55)	4920(50)	8920(30)	5900(40)	102(5)
C(56)	4400(50)	8500(30)	5360(50)	108(5)
C(57)	3690(40)	8220(30)	5590(30)	115(5)
C(58)	3870(40)	8600(30)	6420(40)	111(5)
C(59)	2910(30)	8750(20)	6510(30)	114(5)
C(61)	1500(40)	8150(20)	7990(40)	142(12)
C(60)	1260(30)	8730(20)	7510(30)	120(7)
C(62)	2290(60)	9810(30)	9100(50)	107(7)
C(63)	1610(60)	10410(30)	8870(50)	115(11)
C(64)	5410(40)	11630(30)	10060(40)	110(7)
C(65)	4530(40)	12090(30)	9780(40)	127(12)
C(66)	7040(30)	11920(20)	9160(30)	109(6)
C(67)	6600(40)	12520(20)	8770(40)	131(11)
C(68)	7940(30)	11280(20)	7570(30)	101(7)
C(69)	9260(30)	11050(20)	8480(40)	170(30)
C(70)	7640(40)	10320(30)	6020(40)	95(6)
C(71)	8470(80)	9570(60)	6230(70)	140(30)
C(72)	4690(60)	8320(40)	4630(50)	110(6)
C(73)	5560(50)	7840(40)	4900(40)	120(12)
C(74)	3060(40)	7660(20)	5110(30)	126(7)
C(75)	3350(40)	7020(30)	5410(40)	142(12)
C(76)	4230(30)	8070(20)	7230(30)	121(8)
Cl(1)	6246(2)	9554(2)	8767(1)	64(1)
Cl(2)	4003(3)	10856(1)	6279(2)	72(1)
Cl(3)	3722(7)	10436(7)	6224(6)	93(3)
Cl(4)	6046(11)	9111(5)	8729(7)	105(4)
N(1)	6314(7)	10428(4)	7245(6)	62(2)
N(2)	4729(5)	9476(3)	6709(4)	46(2)
N(3)	4018(5)	9884(4)	7762(5)	53(2)
N(4)	5385(6)	10962(4)	8417(5)	60(2)
N(5)	3730(40)	9600(20)	7740(30)	106(5)
N(6)	5310(20)	10523(16)	8220(20)	87(5)
N(7)	6010(20)	10108(18)	7240(20)	90(5)
N(8)	4640(30)	9050(20)	6630(30)	105(5)
Rh(1)	5143(1)	10218(1)	7537(1)	55(1)
Rh(2)	4841(3)	9756(2)	7454(2)	86(2)
C(80)	3216(9)	5975(6)	8405(8)	130(4)
Cl(5)	2678(5)	6686(3)	7758(3)	171(3)
Cl(6)	4479(4)	5942(5)	8985(5)	193(4)
Cl(5')	4200(17)	6498(13)	8541(15)	203(8)
Cl(6')	4231(13)	5304(12)	9120(14)	199(7)
C(81)	8315(13)	8894(13)	8552(16)	281(14)
Cl(7)	9562(9)	8998(8)	9078(12)	291(6)
Cl(8)	7829(13)	8307(6)	7829(8)	324(8)
Cl(7')	9220(12)	9657(11)	9160(14)	235(8)
Cl(8')	9120(20)	8503(12)	8391(19)	261(9)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **43**.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	101(8)	76(7)	80(7)	-14(5)	73(7)	-32(6)
C(2)	61(6)	92(7)	54(5)	-3(5)	39(5)	-22(5)
C(3)	49(5)	78(6)	34(4)	7(4)	26(4)	0(4)
C(4)	49(5)	58(5)	45(4)	-7(4)	31(4)	-7(4)
C(5)	50(5)	70(6)	24(3)	3(4)	26(4)	-2(4)
C(6)	46(5)	62(5)	36(4)	-3(3)	26(3)	-7(4)
C(7)	48(5)	63(6)	26(4)	-5(3)	12(4)	2(4)

C(8)	38(4)	70(5)	26(3)	-2(4)	-3(3)	-2(4)
C(9)	49(4)	53(4)	19(3)	-14(3)	11(3)	-31(3)
C(10)	31(4)	58(5)	36(4)	-5(3)	13(3)	-26(3)
C(11)	31(4)	68(5)	33(4)	6(3)	9(3)	-6(3)
C(12)	36(5)	76(6)	31(4)	12(4)	7(4)	-4(5)
C(13)	28(4)	64(6)	32(3)	-9(4)	15(3)	-15(3)
C(14)	37(5)	85(8)	20(4)	-4(4)	19(4)	-5(5)
C(15)	46(5)	74(6)	45(4)	-12(4)	30(4)	-18(4)
C(16)	60(5)	72(6)	36(5)	-8(4)	23(4)	-9(5)
C(17)	84(6)	61(5)	44(4)	-22(4)	32(4)	-16(5)
C(18)	86(7)	95(8)	67(6)	-43(6)	52(6)	-51(6)
C(19)	98(8)	150(11)	110(9)	-76(8)	78(7)	-69(8)
C(20)	72(7)	123(10)	75(7)	-8(6)	47(6)	-31(6)
C(21)	125(13)	240(20)	138(14)	36(15)	28(11)	-91(14)
C(22)	56(6)	112(8)	39(5)	-3(5)	35(4)	-1(5)
C(23)	78(14)	123(14)	70(11)	-5(12)	35(10)	14(10)
C(24)	61(6)	78(6)	54(7)	-7(6)	25(5)	5(5)
C(25)	98(9)	94(9)	82(9)	-17(8)	37(8)	24(7)
C(26)	57(5)	64(6)	58(5)	-17(4)	14(4)	-10(4)
C(27)	93(9)	79(8)	168(14)	27(9)	55(9)	-9(7)
C(28)	55(5)	94(7)	77(6)	-15(5)	39(5)	-27(5)
C(29)	44(6)	180(15)	161(14)	-96(12)	12(7)	-14(7)
C(30)	48(5)	84(8)	53(6)	-4(5)	23(4)	-11(5)
C(31)	62(6)	130(13)	73(8)	2(8)	42(6)	12(8)
C(32)	54(5)	68(5)	29(4)	-6(3)	16(3)	4(4)
C(33)	83(7)	108(9)	71(7)	9(6)	40(6)	29(6)
C(34)	97(8)	86(7)	79(7)	-22(6)	59(6)	-21(6)
C(35)	116(11)	131(13)	124(12)	-21(10)	39(10)	-3(10)
C(36)	132(10)	106(9)	74(7)	-17(6)	52(7)	-41(8)
C(41)	98(10)	135(12)	100(10)	-9(8)	46(8)	-19(8)
C(42)	100(10)	139(12)	102(11)	-1(9)	47(8)	-18(8)
C(43)	97(11)	136(13)	96(11)	2(9)	47(9)	-13(8)
C(44)	95(10)	131(12)	92(10)	-3(9)	46(8)	-13(8)
C(45)	93(11)	129(12)	91(11)	-5(9)	41(9)	-7(8)
C(46)	90(10)	122(12)	90(11)	-8(9)	35(8)	-7(8)
C(47)	88(10)	117(11)	90(11)	-11(8)	27(8)	-1(8)
C(48)	80(9)	108(10)	89(10)	-10(8)	18(8)	-5(7)
C(49)	68(8)	101(10)	83(9)	-4(8)	19(7)	-6(7)
C(50)	67(8)	111(10)	85(9)	-1(8)	22(7)	-7(7)
C(51)	67(9)	116(11)	90(10)	8(9)	23(7)	-4(7)
C(52)	64(9)	122(11)	87(10)	7(9)	25(7)	0(7)
C(53)	66(9)	121(11)	83(10)	-1(8)	30(7)	-2(7)
C(54)	78(10)	127(11)	83(10)	-10(8)	33(8)	-7(8)
C(55)	87(9)	130(11)	89(10)	-17(9)	38(8)	-13(8)
C(56)	90(10)	133(12)	95(10)	-21(9)	36(8)	-12(8)
C(57)	97(10)	137(11)	104(10)	-19(9)	38(8)	-20(8)
C(58)	98(9)	137(11)	100(9)	-13(8)	44(8)	-22(8)
C(59)	98(9)	140(12)	105(10)	-14(9)	45(8)	-24(9)
C(61)	120(20)	144(19)	140(20)	10(16)	45(18)	-28(14)
C(60)	104(12)	144(14)	112(14)	2(11)	49(10)	-22(10)
C(62)	96(13)	138(16)	94(13)	9(11)	47(10)	-8(12)
C(63)	110(20)	150(20)	80(20)	2(17)	33(16)	4(16)
C(64)	93(13)	123(14)	96(13)	-13(10)	26(10)	7(10)
C(65)	108(19)	130(20)	110(20)	-18(17)	25(17)	20(15)
C(66)	88(12)	107(12)	99(13)	-8(10)	12(10)	-13(9)
C(67)	120(20)	117(15)	120(20)	11(16)	17(18)	-9(12)
C(68)	69(11)	119(13)	97(13)	14(11)	20(10)	-7(9)
C(69)	120(20)	80(30)	170(40)	-30(30)	-70(30)	-12(19)
C(70)	62(12)	125(14)	89(14)	10(12)	24(9)	-3(10)
C(71)	60(40)	230(60)	110(40)	90(40)	30(30)	80(50)
C(72)	90(13)	135(15)	98(13)	-24(11)	34(10)	-2(11)
C(73)	87(19)	150(20)	100(20)	-20(20)	25(15)	5(15)
C(74)	106(12)	138(13)	118(13)	-19(10)	33(11)	-23(10)

C(75)	120(20)	139(13)	140(20)	-15(17)	27(19)	-22(16)
C(76)	109(16)	140(17)	110(12)	-6(12)	43(15)	-21(11)
Cl(1)	59(1)	103(2)	40(1)	-19(1)	32(1)	-25(1)
Cl(2)	112(2)	75(2)	60(1)	-10(1)	66(2)	-13(2)
Cl(3)	80(6)	156(10)	48(4)	-6(5)	33(4)	-23(6)
Cl(4)	194(12)	78(6)	74(6)	12(5)	87(7)	27(7)
N(1)	82(6)	76(5)	58(4)	-26(4)	58(4)	-39(4)
N(2)	68(4)	54(4)	23(3)	-17(3)	26(3)	-16(3)
N(3)	57(4)	79(5)	40(3)	-18(3)	38(3)	-31(3)
N(4)	85(5)	72(5)	44(4)	-23(3)	45(4)	-24(4)
N(5)	96(10)	132(12)	95(11)	-8(9)	47(8)	-15(9)
N(6)	69(10)	91(12)	92(11)	-2(9)	26(8)	-2(8)
N(7)	65(9)	115(11)	83(10)	-6(8)	25(7)	-6(7)
N(8)	92(9)	135(12)	89(10)	-15(9)	42(8)	-17(8)
Rh(1)	74(1)	71(1)	45(1)	-27(1)	49(1)	-37(1)
Rh(2)	105(2)	102(3)	76(2)	-20(2)	63(2)	-32(2)
C(80)	139(10)	152(10)	120(9)	-36(8)	78(8)	-35(8)
Cl(5)	280(8)	141(4)	103(3)	1(3)	94(4)	-59(4)
Cl(6)	96(3)	290(11)	171(6)	-95(7)	39(3)	-25(5)
Cl(5')	183(14)	256(18)	182(14)	-5(12)	91(11)	-66(13)
Cl(6')	124(10)	250(17)	192(12)	-82(13)	41(9)	-4(11)
C(81)	130(13)	430(30)	310(30)	-200(30)	117(16)	-22(18)
Cl(7)	189(9)	283(15)	356(14)	35(12)	78(9)	14(9)
Cl(8)	400(20)	303(13)	226(11)	-77(10)	100(12)	112(13)
Cl(7')	148(10)	291(19)	266(14)	60(15)	90(10)	10(11)
Cl(8')	221(16)	259(18)	298(19)	16(14)	108(14)	101(13)

Kristallographische Daten von

[Chloro-5,20-diphenyl-10,15-di-(*para*-tolyl)-21-oxaporphyrinato]nickel(II) (44)

Summenformel:	$C_{47}H_{31}ClN_3NiO \times CH_2Cl_2$
Molekulargewicht:	820.82
Kristallgröße:	0.20 x 0.20 x 0.10 mm
Zellkonstanten:	mit 8165 Reflexen, $2.273 < \theta < 27.455^\circ$ a = 15.3820(9) Å b = 11.1201(7) Å $\beta = 100.3800(10)^\circ$ c = 22.7601(13) Å V = 3829.4(4) Å ³
Raumgruppe:	monoklin, P2 ₁ /n (No. 14), Z = 4
Dichte:	$d_{ber.} = 1.424 \text{ gcm}^{-3}$
Absorption:	$\mu = 0.758 \text{ mm}^{-1}$
Messung:	T = 173(2) K, ω -scan, $2\theta(\text{max}) = 50.00^\circ$, 25287 Reflexe gemessen, 6700 unabhängig [R(int) = 0.0481], 6461 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$]

Korrekturen:	LP-Korrektur und empirische Absorptions-Korrektur (SADABS2.0)	
Strukturlösung:	Direkte Methoden (SHELXS 97)	
Verfeinerung:	498 Parameter, FMLS gegen F^2 (SHELXL-97)	
Reflex/Parameter-Verhältnis:	13.45	
R-Werte für $[I > 2\sigma(I)]$:	$R_1 = 0.1336$	$wR_2 = 0.2373$
R indices (all data):	$R_1 = 0.1402$	$wR_2 = 0.2391$
Restelektronendichte:	$+0.741/-0.726 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$	

Die Positionen aller Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nach der Riding-Methode in die FMLS mit einbezogen. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein Molekül CH_2Cl_2 .

Tabelle 1: Atomparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturfaktoren ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von **44**.

	x	y	z	U (eq)
C(1)	2243(6)	3780(7)	424(4)	23(2)
C(2)	1822(6)	3160(9)	858(4)	33(2)
C(3)	2051(6)	3741(8)	1376(4)	30(2)
C(4)	2620(5)	4724(8)	1280(3)	25(2)
C(5)	2969(5)	5585(7)	1710(3)	21(2)
C(6)	3578(5)	6477(8)	1630(3)	21(2)
C(7)	3961(6)	7333(8)	2074(4)	26(2)
C(8)	4574(6)	7958(8)	1844(4)	26(2)
C(9)	4566(5)	7497(7)	1249(4)	21(2)
C(10)	5139(5)	7812(8)	860(4)	23(2)
C(11)	5102(5)	7359(7)	276(3)	21(2)
C(12)	5739(6)	7609(8)	-92(4)	26(2)
C(13)	5453(5)	7069(8)	-622(4)	27(2)
C(14)	4644(5)	6468(7)	-587(4)	20(2)
C(15)	4119(5)	5877(7)	-1070(3)	22(2)
C(16)	3406(6)	5124(8)	-1043(4)	24(2)
C(17)	2835(6)	4523(9)	-1499(4)	29(2)
C(18)	2270(6)	3834(9)	-1246(4)	31(2)
C(19)	2474(5)	3977(8)	-626(4)	26(2)
C(20)	2073(5)	3488(8)	-185(4)	24(2)
C(21)	1382(6)	2538(8)	-384(4)	28(2)
C(22)	1630(7)	1381(8)	-523(4)	32(2)
C(23)	1006(7)	483(10)	-649(4)	43(3)
C(24)	119(7)	733(10)	-644(4)	41(3)
C(25)	-139(7)	1878(11)	-519(5)	44(3)
C(26)	494(6)	2772(9)	-390(4)	36(2)
C(27)	2679(5)	5496(8)	2308(3)	22(2)
C(28)	3047(6)	4646(10)	2727(4)	37(2)
C(29)	2771(6)	4562(10)	3276(4)	37(2)
C(30)	2133(7)	5287(9)	3426(4)	36(2)
C(31)	1771(7)	6113(10)	3003(4)	42(3)
C(32)	2013(7)	6241(9)	2437(4)	36(2)

C(33)	1846(7)	5191(11)	4025(4)	46(3)
C(34)	5844(5)	8728(7)	1073(3)	19(2)
C(35)	6462(5)	8556(8)	1603(4)	25(2)
C(36)	7103(6)	9401(8)	1796(4)	29(2)
C(37)	7160(5)	10468(8)	1489(4)	27(2)
C(38)	6567(6)	10615(8)	954(4)	30(2)
C(39)	5920(6)	9778(8)	758(4)	28(2)
C(40)	7795(6)	11445(9)	1704(4)	38(2)
C(41)	4317(5)	6124(7)	-1681(4)	23(2)
C(42)	4292(6)	7296(8)	-1878(4)	27(2)
C(43)	4456(6)	7567(9)	-2446(4)	31(2)
C(44)	4635(6)	6671(10)	-2819(4)	35(2)
C(45)	4683(6)	5493(9)	-2613(4)	34(2)
C(46)	4520(6)	5207(8)	-2051(4)	26(2)
C(50)	415(9)	6259(11)	8899(6)	66(4)
Cl(1)	2307(2)	7215(2)	-63(1)	35(1)
Cl(2)	89(2)	7708(3)	8672(1)	61(1)
Cl(3)	92(3)	5187(4)	8353(2)	94(1)
N(1)	2736(4)	4729(6)	688(3)	22(2)
N(2)	3931(4)	6625(6)	1127(3)	22(2)
N(3)	4452(4)	6614(6)	-19(3)	20(2)
Ni(1)	3435(1)	5938(1)	327(1)	19(1)
O(1)	3176(4)	4788(5)	-501(2)	23(1)

Tabelle 2: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von 44.

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	32(5)	19(4)	22(4)	1(3)	12(4)	-7(4)
C(2)	35(5)	27(5)	37(5)	1(4)	9(4)	-4(4)
C(3)	32(5)	34(5)	25(5)	-2(4)	9(4)	-7(4)
C(4)	24(4)	36(5)	15(4)	-3(4)	2(3)	2(4)
C(5)	24(4)	19(4)	20(4)	1(3)	5(3)	5(3)
C(6)	23(4)	24(4)	16(4)	0(3)	4(3)	5(4)
C(7)	31(5)	28(5)	19(4)	-8(4)	5(4)	-3(4)
C(8)	33(5)	21(4)	23(4)	-5(4)	2(4)	-6(4)
C(9)	22(4)	20(4)	20(4)	-3(3)	-2(3)	-1(3)
C(10)	24(4)	23(4)	20(4)	3(3)	-1(3)	2(4)
C(11)	20(4)	21(4)	20(4)	4(3)	-4(3)	3(3)
C(12)	22(4)	34(5)	25(4)	3(4)	8(4)	-4(4)
C(13)	22(4)	40(5)	19(4)	7(4)	1(3)	1(4)
C(14)	23(4)	16(4)	23(4)	1(3)	5(3)	2(3)
C(15)	28(4)	19(4)	20(4)	5(3)	4(3)	0(4)
C(16)	29(5)	24(4)	19(4)	-2(3)	12(4)	3(4)
C(17)	26(5)	40(5)	21(4)	3(4)	5(4)	2(4)
C(18)	26(5)	38(6)	28(5)	-12(4)	1(4)	-7(4)
C(19)	26(4)	25(4)	27(4)	-6(4)	7(4)	-2(4)
C(20)	22(4)	29(5)	21(4)	-1(4)	2(3)	1(4)
C(21)	38(5)	32(5)	16(4)	-2(4)	10(4)	-1(4)
C(22)	39(5)	32(5)	27(5)	-3(4)	8(4)	-5(4)
C(23)	51(7)	34(6)	39(6)	-4(5)	-1(5)	-3(5)
C(24)	43(6)	50(7)	30(5)	-2(5)	9(4)	-26(5)
C(25)	35(6)	61(7)	40(6)	-9(5)	14(5)	-20(5)
C(26)	34(5)	40(6)	35(5)	-14(4)	9(4)	-12(5)
C(27)	24(4)	25(4)	18(4)	-7(3)	5(3)	0(4)
C(28)	33(5)	51(6)	30(5)	9(5)	17(4)	11(5)
C(29)	38(5)	49(6)	25(5)	12(4)	5(4)	1(5)
C(30)	54(6)	37(6)	19(5)	-6(4)	15(4)	-4(5)

C(31)	59(7)	44(6)	29(5)	-5(5)	23(5)	12(5)
C(32)	41(6)	39(6)	33(5)	-4(4)	17(4)	7(5)
C(33)	59(7)	56(7)	24(5)	-11(5)	14(5)	-15(6)
C(34)	22(4)	21(4)	11(4)	-5(3)	-2(3)	-3(3)
C(35)	28(5)	18(4)	27(5)	5(4)	3(4)	2(4)
C(36)	23(4)	32(5)	29(5)	-4(4)	-5(4)	1(4)
C(37)	20(4)	25(5)	36(5)	-3(4)	5(4)	-2(4)
C(38)	27(5)	33(5)	29(5)	0(4)	6(4)	-6(4)
C(39)	26(5)	29(5)	25(4)	0(4)	-3(4)	-1(4)
C(40)	29(5)	45(6)	39(6)	-5(5)	1(4)	-3(5)
C(41)	23(4)	21(4)	24(4)	0(4)	6(3)	3(3)
C(42)	27(5)	30(5)	25(4)	-3(4)	5(4)	-1(4)
C(43)	36(5)	32(5)	26(5)	4(4)	4(4)	-9(4)
C(44)	35(5)	56(7)	16(4)	8(4)	7(4)	-1(5)
C(45)	42(6)	44(6)	17(4)	-14(4)	11(4)	7(5)
C(46)	31(5)	19(4)	26(4)	-3(4)	3(4)	6(4)
C(50)	76(9)	54(8)	57(8)	-11(6)	-14(7)	-2(7)
Cl(1)	29(1)	37(1)	37(1)	7(1)	2(1)	6(1)
Cl(2)	61(2)	58(2)	64(2)	2(2)	13(2)	-23(2)
Cl(3)	101(3)	85(3)	84(3)	-40(2)	-10(2)	30(2)
N(1)	25(4)	22(4)	17(3)	-4(3)	1(3)	-3(3)
N(2)	22(4)	27(4)	19(3)	-6(3)	10(3)	-1(3)
N(3)	25(4)	21(4)	16(3)	3(3)	6(3)	1(3)
Ni(1)	21(1)	22(1)	13(1)	-2(1)	3(1)	-4(1)
O(1)	20(3)	27(3)	24(3)	-1(2)	5(2)	-3(2)

LEBENS LAUF

Name: Carsten Daniel Brandt
Geburtsdatum, -ort: 4. Mai 1973 in Düsseldorf
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

1979 - 1983 Grundschule Fichteschule, Bottrop
1983 - 1992 Heinrich-Heine-Gymnasium in Bottrop
10. Juni 1992 Abitur

Studium und wissenschaftlicher Werdegang

Nov. 1993 – Juli 1996 Chemie-Grundstudium an der Universität Würzburg
5. Juli 1996 Diplom-Vorprüfung
Juli 1996 - März 1999 Chemie-Hauptstudium an der Universität Würzburg
März - Juli 1998 Fortgeschrittenenpraktikum an der Heriot-Watt-University,
Edinburgh (UK) (Sokrates Programm der EU) mit dem Thema:
„A catalytic asymmetric aza-Diels-Alder reaction“
April – Dez. 1999 Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. H. Werner
und Dr. D. A. Veghini am Institut für Anorganische Chemie,
Universität Würzburg mit dem Thema: „Silylendiamido-
Komplexe der Metalle der Gruppe IVb“
22. Dez. 1999 Diplom
Seit März 2000 Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Dr. h.c. H. Werner
und Dr. M. Bröring am Institut für Anorganische Chemie,
Universität Würzburg mit dem Thema: „Tripyrrine –
Koordinationschemie an einem Porphyrinfragment und
Röntgenstrukturanalysen metallorganischer und koordinations-
chemischer Verbindungen“
Zusätzlich
1995 - 1998 Assyrische und Semitische Philologie
1995 - 1998 Hethitische Philologie

Beruflicher Werdegang

Mai – Aug. 1997 studentische Hilfskraft, Institut für Anorganische Chemie,
Universität Würzburg
Okt. 1998 – Feb. 1999 studentische Hilfskraft, Institut für Organische Chemie,
Universität Würzburg
März 1999 – Feb 2000 studentische Hilfskraft, Institut für Anorganische Chemie,
Universität Würzburg
Seit März 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Institut für Anorganische
Chemie, Universität Würzburg

Würzburg, den

.....
(Carsten D. Brandt)

Erklärung

Hiermit erkläre ich ehrenwörtlich, daß ich die Dissertation

TRIPYRRINE
KOORDINATIONSCHEMIE AN EINEM
PORPHYRINFRAGMENT



KRISTALLSTRUKTURANALYSEN METALLOORGANISCHER UND
KOORDINATIONSCHEMISCHER VERBINDUNGEN

selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

.....
(Carsten D. Brandt)

