

# Alkylcyclopentadienylkomplexe von Eisen, Nickel und Zirconium

zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
der Chemischen Fakultät  
der Technischen Universität Kaiserslautern  
genehmigte Dissertation (D386)



**Dipl.-Chem. Heiko Bauer**

Betreuer: Professor Dr. Helmut Sitzmann  
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 06. Juni 2013

Kaiserslautern 2013



---

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2009 bis April 2013 unter der Betreuung von Professor Dr. Helmut Sitzmann an der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Dekan: Prof. Dr. Jens Hartung

*Promotionskommission*

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. med. Dieter Schrenk

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Helmut Sitzmann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Werner R. Thiel

*Tag der wissenschaftlichen Aussprache:* 6. Juni 2013



---

*Für Jessica*



---

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden bereits in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

*Publikationen:*

H. Bauer, Y. Sun, H. Sitzmann, *Acta Cryst.* **2011**, E67, m1184.

A. Glöckner, H. Bauer, M. Maekawa, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, Y. Sun, H. Sitzmann, M. Tamm, M. D. Walter, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 6614.

H. Bauer, Y. Sun, H. Sitzmann, *Acta Cryst.* **2012**, E68, m1450.

*Vorträge:*

H. Bauer, Y. Sun, H. Sitzmann, *Cyclopentadienyl Iron(III) Complexes – A New Type of Highly Reactive Compounds?*, 10<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, 02/2012, Braunschweig.

H. Bauer, Y. Sun, H. Sitzmann,  *$\sigma/\pi$  Rearrangement of Aryl Ligands with Trialkylaluminium*, 11<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, 02/2013, Hannover.

*Poster:*

H. Bauer, A. Glöckner, M. Maekawa, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, Y. Sun, H. Sitzmann, M. Tamm, M. D. Walter, *How big is a Cp? Cycloheptatrienyl Zirconium Complexes with Bulky Cyclopentadienyl and Indenyl Ligands*, 10<sup>th</sup> Ferrocene Colloquium, 02/2012, Braunschweig.





## Vorbemerkungen

Die Nummerierungen der Abbildungen, Schemata und Tabellen erfolgt kapitelintern. Dies bedeutet, dass sich die Ziffer aus der Kapitelnummer, sowie der Nummer der Abbildung zusammensetzt (z.B. Abbildung 4-7: Siebente Abbildung im 4. Kapitel). Am Ende dieser Arbeit findet sich zudem ein Verzeichnis mit sämtlichen Überschriften von Abbildungen, Schemata und Tabellen.

Im Gegensatz dazu werden sämtliche Verbindungen durchgehend von 1 bis 98 nummeriert. Werden von einer Verbindung unterschiedliche Strukturen oder Derivate besprochen, so sind diese durch einen Zusatz kenntlich gemacht.

Sofern bei Cyclopentadienylkomplexen eine  $\eta^5$ -Koordination angenommen werden kann, wird die Haptizität zur Vereinfachung in der Nomenklatur vernachlässigt. Dies gilt auch für die  $\eta^7$ -Koordination des Cycloheptatrienylliganden. Ebenso werden in unterschiedlichen Kapiteln verschiedene Bezeichnungen eingeführt. So wird beispielsweise der Komplex  ${}^4\text{CpFe}(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  in Kapitel 7 als  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  bezeichnet, um den Unterschied zwischen einer  $\sigma$ - und einer  $\pi$ -Koordination bei den Umlagerungsreaktionen deutlich zu machen. Da bei einer  $\pi$ -Koordination keine reine  $\eta^6$ -Koordination vorliegt, wird auf einer Angabe der Haptizität verzichtet. Wird der Komplex  ${}^4\text{CpFe}(\eta^1\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  hingegen ohne Angabe der Koordination angegeben, ist nur eine  $\sigma$ - bzw.  $\eta^1$ -Koordination in diesem Fall relevant. Da sich dieses Kapitel um Oxidationsreaktionen dreht, wird zusätzlich die Oxidationsstufe am Eisen angegeben, als Fe(II) oder Fe(III). Bei den Umlagerungsreaktionen in Kapitel 7 wird immer eine Oxidationsstufe von Fe(II) angenommen, weshalb diese dort der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt wird.

In den Darstellungen der Festkörperstrukturen wurden Wasserstoffatome vernachlässigt, um eine bessere Kenntlichkeit der Abbildung zu erreichen.

Dieser Arbeit ist ein Datenträger beigelegt. Darauf befinden sich die vorliegende Arbeit in elektronischer Form sowie die kristallographischen Daten der darin enthaltenen Festkörperstrukturen.



|  |      |
|--|------|
| Abkürzungsverzeichnis .....  | XIII |
| Stoffnummernverzeichnis .....  | XVII |
| 1 Zusammenfassung .....  | 1    |
| 2 Einleitung.....  | 3    |
| 2.1 Sandwichverbindungen .....   | 3    |
| 2.2 Synthese sterisch anspruchsvoller Cyclopentadienylliganden .....                                   | 10   |
| 2.3 Komplexchemie sterisch anspruchsvoller Cyclopentadienylliganden.....                               | 13   |
| 3 Motivation und Fragestellung.....  | 21   |
| 4 Neue Cyclopentadienylliganden und deren Sandwichkomplexe<br>mit Eisen, Nickel und Zirconium.....     | 25   |
| 4.1 Der Di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl-cyclopentadienylligand.....                              | 25   |
| 4.1.1 5-Di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl-1,3-cyclopentadien (32) .....                            | 26   |
| 4.1.2 Lithium-di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl-cyclopentadienid (33).....                         | 27   |
| 4.1.3 Bis[di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl-cyclopentadienyl]eisen(II) (34).....                   | 27   |
| 4.2 Der 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienylligand.....                                       | 32   |
| 4.2.1 Festkörperstruktur von Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-<br>cyclopentadienyl)eisen(II) (39)..... | 34   |
| 4.2.2 Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (40).....                           | 35   |
| 4.2.3 (2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)-<br>zirconiumtrichlorid (42) .....               | 39   |
| 4.3 Der 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-<br>cyclopentadienylligand .....                 | 47   |
| 4.3.1 Kalium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-<br>cyclopentadienid (43).....              | 47   |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 4.3.2 | Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-<br>eisen(II) (44).....                 | 48  |
| 4.3.3 | Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)<br>nickel(II) (45).....                 | 51  |
| 4.4   | Der 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienylligand.                              | 54  |
| 4.4.1 | Lithium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienid (47)                            | 54  |
| 4.5   | Bis( $\eta^5$ -1- <i>tert</i> -butyl-indenyl)nickel(II) (49).....   | 56  |
| 5     | Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe mit sterisch<br>anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden.....          | 63  |
| 5.1   | (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienyl)-<br>zirconium (51).....                          | 66  |
| 5.2   | (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclohexyl-cyclopentadienyl)-<br>zirconium (53).....                           | 70  |
| 5.3   | (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-triisopropyl-cyclopentadienyl)-<br>zirconium (55).....                            | 74  |
| 5.4   | (Cycloheptatrienyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium (57)...                                       | 79  |
| 5.5   | (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)-<br>zirconium (58).....                  | 85  |
| 5.6   | (Cycloheptatrienyl)(2,3,5-triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)-<br>zirconium (59).....               | 91  |
| 5.7   | (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-tri-methylsilyl-<br>cyclopentadienyl)zirconium (60)..... | 96  |
| 5.8   | (Cycloheptatrienyl)(( <i>para</i> -butylphenyl)-tetraphenyl-<br>cyclopentadienyl)zirconium (62).....        | 100 |
| 5.9   | (Cycloheptatrienyl)(1- <i>tert</i> -butyl-indenyl)zirconium (64).....                                       | 106 |

---

|  |            |
|--|------------|
| 5.10 (Cycloheptatrienyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)-<br>zirconium (66).....   | 111        |
| 5.10.1 Syntheseveruche .....   | 111        |
| 5.10.2 Theoretische Berechnungen.....  | 111        |
| 5.11 How big is Cp? .....  | 113        |
| <b>6 Halbsandwichkomplexe sterisch anspruchsvoller<br/>Cyclopentadienylliganden .....</b>  | <b>119</b> |
| 6.1 Bis[( $\mu$ -bromo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (16).....   | 119        |
| 6.1.1 Synthese und analytische Daten.....  | 119        |
| 6.1.2 Kristallstruktur von Bis[( $\mu$ -bromo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-<br>eisen(II)] (16).....                         | 122        |
| 6.2 Bis[( $\mu$ -bromo)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (17) .....   | 127        |
| 6.3 Bis[( $\mu$ -iodo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (78).....  | 130        |
| 6.4 Bis[( $\mu$ -iodo)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (79) .....  | 134        |
| 6.5 Bis[( $\mu$ -phenylacetylido)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-<br>eisen(II)] (81) .....                                     | 136        |
| <b>7 <math>\sigma/\pi</math>-Umlagerung von Arylliganden mit Lewissäuren.....</b>  | <b>145</b> |
| 7.1 Umlagerung von ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-<br>cyclopentadienyl)eisen(II) mit Trimethylaluminium ..... | 146        |
| 7.2 Umlagerung von ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-<br>cyclopentadienyl)eisen(II) mit Tripropylaluminium.....  | 152        |
| 7.3 Umlagerung von ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-<br>cyclopentadienyl)eisen(II) mit Triethylaluminium .....  | 158        |
| 7.4 Abschlussbetrachtung der $\sigma/\pi$ -Umlagerungsreaktionen .....   | 173        |
| <b>8 Neue Cyclopentadienyleisen(III)komplexe.....</b>  | <b>185</b> |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 8.1     | Chloro( $\sigma$ -mesityl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (93).....                     | 185 |
| 8.2     | Chloro(2,6-diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-cyclopenta-dienyl)-<br>eisen(III) (94).....            | 191 |
| 8.3     | Chloro(2,6-diisopropylphenyl)(penta-isopropyl-cyclo-pentadienyl)-<br>eisen(III) (95).....           | 194 |
| 8.4     | Dibromo(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (97) .....                                       | 197 |
| 9       | Schlussfolgerungen und Ausblick.....  | 205 |
| 9.1     | Neue Cyclopentadienylliganden und deren Sandwichkomplexe<br>mit Eisen, Nickel und Zirconium .....   | 205 |
| 9.2     | Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe mit sterisch<br>anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden ..... | 207 |
| 9.3     | Halbsandwichkomplexe sterisch anspruchsvoller<br>Cyclopentadienylliganden.....                      | 209 |
| 9.4     | $\sigma/\pi$ -Umlagerung von Arylliganden mit Lewissäuren .....                                     | 212 |
| 9.5     | Neue Cyclopentadienyleisen(III)komplexe.....  | 213 |
| 10      | Experimenteller Teil .....  | 217 |
| 10.1    | Arbeitstechniken und Geräte.....  | 217 |
| 10.1.1  | Generelle Arbeitstechniken.....   | 217 |
| 10.1.2  | Cyclovoltammetrie.....  | 219 |
| 10.1.3  | Elementaranalyse.....   | 219 |
| 10.1.4  | Gaschromatographische Analyse .....   | 219 |
| 10.1.5  | Gaschromatographische Analyse mit Massenspektrometrie.....  | 219 |
| 10.1.6  | Kernmagnetische Resonanzspektroskopie.....  | 220 |
| 10.1.7  | Massenspektrometrie.....  | 220 |
| 10.1.8  | Röntgenstrukturanalyse .....  | 221 |
| 10.1.9  | Röntgenabsorptions-Spektroskopie.....   | 221 |
| 10.1.10 | Schmelzpunktbestimmung.....   | 221 |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 10.1.11 | Theoretische Berechnungen.....   | 222 |
| 10.2    | Ausgangsverbindungen .....   | 223 |
| 10.3    | Versuchsbeschreibungen .....   | 225 |
| 10.3.1  | 5-Di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl-1,3-cyclopentadien (32) .....                                    | 225 |
| 10.3.2  | Lithium-di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl-cyclopentadienid (33).....                                 | 225 |
| 10.3.3  | 1,1'-Bis[di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl-cyclopentadienyl]eisen(II) (34) ..                        | 226 |
| 10.3.4  | Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (40).....                                   | 227 |
| 10.3.5  | 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (41) ..                                 | 227 |
| 10.3.6  | (2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconium-<br>trichlorid (42) .....                       | 228 |
| 10.3.7  | Kalium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-<br>cyclopentadienid (43).....                      | 228 |
| 10.3.8  | Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-<br>eisen(II) (44).....              | 229 |
| 10.3.9  | Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-<br>nickel(II) (45).....             | 229 |
| 10.3.10 | 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadien-<br>Tautomere (46).....                | 230 |
| 10.3.11 | Dimethoxyethan-Lithium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5- <i>tert</i> -butyl-<br>cyclopentadienid (47)..... | 230 |
| 10.3.12 | Lithium-1- <i>tert</i> -butyl-indenid (48).....  | 231 |
| 10.3.13 | Bis( $\eta^5$ -1- <i>tert</i> -butyl-indenyl)nickel(II) (49).....  | 231 |
| 10.3.14 | (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienyl)-<br>zirconium (51) .....                      | 232 |
| 10.3.15 | (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclohexyl-cyclopentadienyl)-<br>zirconium (53) .....                       | 232 |
| 10.3.16 | (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-triisopropyl-cyclopentadienyl)-<br>zirconium (55) .....                        | 233 |
| 10.3.17 | (Cycloheptatrienyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium (57).....                                  | 233 |
| 10.3.18 | (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)<br>zirconium (58) .....               | 234 |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 10.3.19 | (Cycloheptatrienyl)(2,3,5-triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl) zirconium (59) .....                | 235 |
| 10.3.20 | (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)zirconium (60) .....   | 235 |
| 10.3.21 | (Cycloheptatrienyl)(( <i>para</i> -butylphenyl)-tetraphenyl-cyclopentadienyl) zirconium (62) .....        | 236 |
| 10.3.22 | (Cycloheptatrienyl)(1- <i>tert</i> -butyl-indenyl)zirconium (64) .....                                    | 237 |
| 10.3.23 | Bis[( $\mu$ -bromo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (16) .....                                 | 237 |
| 10.3.24 | Bis[( $\mu$ -iodo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (78) .....                                  | 238 |
| 10.3.25 | Bis[( $\mu$ -iodo)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (79) .....                                 | 239 |
| 10.3.26 | Bis[( $\mu$ -phenylacetylido)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-eisen(II)] (81) .....                      | 239 |
| 10.3.27 | Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-trimethylaluminat) (83) .....      | 240 |
| 10.3.28 | Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-bromo-dipropylaluminat) (85) ..... | 242 |
| 10.3.29 | Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-bromo-diethylaluminat) (86) .....  | 241 |
| 10.3.30 | Chloro( $\sigma$ -mesityl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (93) .....                          | 242 |
| 10.3.31 | Chloro( $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-eisen(III) (94) .....           | 244 |
| 10.3.32 | Chloro-(2,6-diisopropylphenyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)-eisen(III) (95) .....                    | 245 |
| 11      | Literaturverzeichnis .....  | 247 |
| 12      | Abbildungsverzeichnis .....   | 255 |
| 13      | Schemataverzeichnis .....   | 259 |
| 14      | Tabellenverzeichnis .....   | 263 |
| 15      | Anhang .....  | 269 |



|   |     |
|---|-----|
| 15.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 16 (1251o) .....  | 269 |
| 15.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 17 (1142o) .....  | 270 |
| 15.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 34 (10235o).....  | 271 |
| 15.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 37 (12158o).....  | 272 |
| 15.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 39 (12160o).....  | 273 |
| 15.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 40 (1335o) .....  | 274 |
| 15.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 44 (12100o).....  | 275 |
| 15.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 49 (10212o).....  | 276 |
| 15.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 51 (1322o) .....  | 277 |
| 15.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 57 (10156o)..... | 278 |
| 15.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 58 (11241o)..... | 279 |
| 15.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 60 (12129o)..... | 280 |
| 15.13 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 64 (1292o).....  | 281 |
| 15.14 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 78 (1252o).....  | 282 |
| 15.15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 83 (1287o).....  | 283 |
| 15.16 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 85 (12148o)..... | 284 |
| 15.17 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 87 (12195o)..... | 285 |
| 15.18 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 88 (12206o)..... | 286 |
| 15.19 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 89 (1359o).....  | 287 |
| 15.20 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 93 (11162o)..... | 288 |
| 15.21 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 97 (11175o)..... | 289 |



## Abkürzungsverzeichnis

|   |  |
|---|--|
| Abs   | Absorberatom   |
| br  | breites Signal   |
| Bs  | Rückstreuatom  |
| nBu   | <i>n</i> -Butyl-   |
| tBu   | <i>tert</i> -Butyl-  |
| cent  | Centroid   |
| CHT   | Cycloheptatrienyl-   |
| chex  | cyclohexyl-  |
| cpent                                       | cyclopentyl-   |
| Cp  | Cyclopentadienyl-  |
| Cp*   | Pentamethyl-cyclopentadienyl-  |
| <sup>3</sup> Cp                             | 1,2,4-Triisopropyl-cyclopentadienyl-                                 |
| <sup>4</sup> Cp                             | Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-                                     |
| <sup>5</sup> Cp                             | Pentaisopropyl-cyclopentadienyl-                                     |
| Cp <sup>chex</sup>                          | 1,2,4-Tricyclohexyl-cyclopentadienyl-                                |
| Cp <sup>cpent</sup>                         | 1,2,4-Tricyclopentyl-cyclopentadienyl-                               |
| Cp''  | 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl-                         |
| Cp'''                                       | 1,2,4-Tri- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl-                      |
| <sup>2</sup> <sub>2</sub> Cp                | 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl-                       |
| <sup>3</sup> <sub>2</sub> Cp                | 2,3,5-Triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl-                    |
| <sup>2</sup> <sub>2</sub> Cp <sup>TMS</sup> | 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl-      |
| <sup>2</sup> <sub>2</sub> Cp'               | 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienyl- |
| Cp <sup>BIGc</sup>                          | <i>para</i> -Butylphenyl-tetraphenyl-cyclopentadienyl-               |
| <sup>D</sup> Cp                             | Dimethylamino(1-naphthyl)methyl-tetraisopropyl-cyclopentadienyl-     |
| Cp##  | 1,3-Diadamantyl-cyclopentadienyl-                                    |
| COSY  | Correlation Spectroscopy   |
| δ   | chemische Verschiebung   |
| d   | Dublett  |
| dd  | Dublett eines Dubletts   |
| DFT   | Dichte-Funktional-Theorie  |

|                     |  |
|---------------------|--|
| DMAP                | Dimethylaminopyridin                           |
| DME                 | Dimethoxyethan                                 |
| dt                  | Dublett eines Triplets                         |
| E                   | Nullpunktsenergie                              |
| ESI-MS              | Elektronensprayionisations-Massenspektrometrie |
| ESRF                | Europeas Synchrotron Radiation Facility        |
| Et                  | Ethyl-   |
| ET <sub>2</sub> O   | Diethylether                                   |
| EXAFS               | Extended X-ray Absorption Fine Structure       |
| G                   | freie Energie                                  |
| GC                  | Gaschromatographie                             |
| GC-MS               | gaschromatographische Massenspektroskopie      |
| H                   | Enthalpie                                      |
| Ha                  | Hartree  |
| HMQC                | Heteronuclear Multiple Quantum Coherence       |
| HMBC                | Heteronuclear Multibond Correlation            |
| HOMO                | Highest Occupied Molecular Orbital             |
| Hz                  | Hertz  |
| Ind                 | Indenyl-                                       |
| Ind <sup>chex</sup> | 1,3-Di-cyclohexyl-indenyl-                     |
| Ind'                | <i>tert</i> -Butyl-indenyl-                    |
| Ind''               | 1,3-Di- <i>tert</i> -butyl-indenyl-            |
| J                   | Kopplungskonstante                             |
| LUMO                | Lowest Unoccupied Molecular Orbital            |
| m                   | Multipllett                                    |
| Me                  | Methyl-  |
| Mes                 | Mesityl-                                       |
| NMR                 | Nuclear Magnetic Resonance                     |
| OAc                 | Acetat   |
| Ph                  | Phenyl-  |
| plane               | Ringebene                                      |
| iPr                 | <i>iso</i> -Propyl-                            |

|       |                                      |
|-------|--------------------------------------|
| q     | Quartett                             |
| RT    | Raumtemperatur                       |
| s     | Singulett                            |
| sept  | Septett                              |
| SOMO  | Singly Occupied Molecular Orbital    |
| t     | Triplett                             |
| THF   | Tetrahydrofuran                      |
| TMEDA | N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin     |
| TMS   | Tetramethylsilan                     |
| TMSCl | Trimethylchlorsilan                  |
| XANES | X-ray Absorption Near Edge Structure |
| XAS   | X-ray Absorption Spectroscopy        |



## Stoffnummernverzeichnis

- 1 Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Titan
- 2 Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Zirconium
- 3 Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Hafnium
- 4 Troticen(diphenyl)phosphan-molybdänpentacarbonyl
- 5 Bis(Troticen(diphenyl)phosphan)goldchlorid
- 6 [1]Silatroticenophan
- 7 [2]Bis(triethylphophan)platin-dimethylsilatroticenophan
- 8 N, N, N', N'-Tetramethylethylendiamin(cycloheptatrienyl)zirconiumchlorid
- 9  $(C_7H_7)Zr(Im^{Dipp}N)$
- 10  $[(C_7H_7)Zr(C_4(CH_3)_4P)]_4Ni$
- 11 Metyl-Boratatzircen
- 12a Trimethylphosphan-Methylborataztozircen
- 12b Dimethylaminopyridin-Methylborataztozircen
- 13 Bis[( $\mu$ -triphenylsiloxy)(cycloheptatrienyl)zirconium]
- 14  $Cp^*FeN(Si(CH_3)_3)_2$
- 15 Bis[( $\mu$ -bromo)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)eisen(II)]
- 15-Ni Bis[( $\mu$ -bromo)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)nickel(II)]
- 16 Bis[( $\mu$ -bromo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)]
- 16-Ni Bis[( $\mu$ -bromo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)]
- 17 Bis[( $\mu$ -bromo)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)]
- 17-Ni Bis[( $\mu$ -bromo)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)nickel(II)]
- 18 Bis[( $\mu$ -iodo)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)eisen(II)]
- 19  $[(Cp'''Fe)_2(\mu, \eta^5: \eta^5-H_5C_6=C_6H_5)]$
- 20 Tetrahydrofuran-Mesitylmagnesiumbromid
- 21 ( $\sigma$ -Mesityl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)eisen(II)
- 22 ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(1,2,4-tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)eisen(II)
- 23 ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)
- 24 ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)
- 25 Chloro( $\sigma$ -mesityl)(tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)eisen(II)
- 26  $[Cp'''Fe(\mu, \eta^5: \eta^1-Mes)FeBrCp''']$
- 27-Cl 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\eta^6$ -mesityl-kupferchlorid)

- 27-Br** 1,2,4-Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\eta^6$ -mesityl-kupferbromid)
- 28** 3,4-Diisopropyl-2,5-dimethyl-cyclopent-2-en-1-on
- 29** Triisopropyl-dimethyl-cyclopentadien-Tautomere
- 30** Pentaisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-trimethyl-aluminat)
- 31** 1,1'-Bis-(4-*tert*-butylphenyl)-(2,4-cyclopentadien-yliden-methylen)
- 32** 5-Di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-1,3-cyclopentadien
- 33** Lithium-di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-cyclopentadienid
- 34** 1,1'-Bis[di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-cyclopentadienyl]eisen(II)
- 35** Natrium-2,3,5-triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienid
- 36** Bis(2,3,5-triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)eisen(II)
- 37** (2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl) (2,3,5-triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)eisen(II)
- 38** Natrium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienid
- 39** Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)eisen(II)
- 40** Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)nickel(II)
- 41** 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien
- 42** (2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconiumtrichlorid
- 43** Kalium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienid
- 44** Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)eisen(II)
- 45** Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)nickel(II)
- 46** Diisopropyl-dimethyl-*tert*-butyl-cyclopentadien-Tautomere
- 47** Lithium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-*tert*-butyl-cyclopentadienid-Dimethoxyethan
- 48** Lithium-1-*tert*-butyl-indenid
- 49** Bis( $\eta^5$ -1-*tert*-butyl-indenyl)nickel(II)
- 50** Natrium-1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienid
- 51** (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 52** Natrium-1,2,4-tricyclohexyl-cyclopentadienid
- 53** (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclohexyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 54** Natrium-1,2,4-triisopropyl-cyclopentadienid
- 55** (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-triisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 56** Natrium-tetraisopropyl-cyclopentadienid



- 57 (Cycloheptatrienyl)(tetrakisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium**58**  
(Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 59 (Cycloheptatrienyl)(2,3,5-triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 60 (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 61 Kalium-((*para*-butylphenyl)-tetraphenyl)cyclopentadienid
- 62 (Cycloheptatrienyl)((*para*-butylphenyl)-tetraphenyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 63 Natrium-1-*tert*-butyl-indenid
- 64 (Cycloheptatrienyl)(1-*tert*-butyl-indenyl)zirconium
- 65 Lithium-pentaisopropyl-cyclopentadienyl-Diethyletherat
- 66 (Cycloheptatrienyl)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 67 (Cycloheptatrienyl)(methyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 68 (Cycloheptatrienyl)(trimethylsilyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 69 (Cycloheptatrienyl)(allyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 70 (Cycloheptatrienyl)(di-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 71 (Cycloheptatrienyl)(tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 72 (Cycloheptatrienyl)(pentamethyl-cyclopentadienyl)zirconium
- 73 (Cycloheptatrienyl)(indenyl)zirconium
- 74 (Cycloheptatrienyl)(1,3-di-*tert*-butyl-indenyl)zirconium
- 75 (Cycloheptatrienyl)(1,3-dicyclohexyl-indenyl)zirconium
- 76 (Tri-*tert*-butyl-cyclopentadienyleisenbromid)(Natriumbromid-bis(Dimethoxyethan))
- 77 Dimethoxyethan(Pentaisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)bromid
- 78 Bis[( $\mu$ -iodo)(tetrakisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)]
- 79 Bis[( $\mu$ -iodo)(pentaisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)]
- 80 Lithiumphenylacetylid
- 81 Bis[( $\mu$ -phenylacetylido)(tetrakisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)]
- 82 Tetrahydrofuran- $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl-magnesiumbromid
- 83 Tetrakisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-trimethylaluminat)
- 84 Tetrakisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-tripropylaluminat)
- 85 Tetrakisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-bromodipropylaluminat)

- 86 Tetrakispropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-bromodiethylaluminat)
- 87 Tetrakispropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-triethylaluminat)
- 88 ( $\pi$ -2,6-Diisopropylphenyl)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)bromid
- 89 Bis(tetrakispropyl-cyclopentadienyleisen)( $\mu,\eta^2:\eta^2$ -but-2-in)
- 90 Bis(tetrakispropyl-cyclopentadienylnickel)( $\mu$ -Methylidin)
- 91 Bis(tetrakispropyl-cyclopentadienylcobalt)( $\mu$ -Methin)( $\mu$ -Hydrido)
- 92  $\sigma$ -Mesityl(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)
- 93 Chloro( $\sigma$ -mesityl)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(III)
- 94 Chloro( $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(III)
- 95 Chloro( $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl)(pentakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(III)
- 96 Biphenyldimagnesiumbromid
- 97 Dibromo(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(III)
- 98 Bis(pentakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(III)bromid

## 1 Zusammenfassung

Ausgehend von dem schon einige Zeit bekannten 3,4-Diisopropyl-2,5-dimethyl-cyclopent-2-en-1-on konnten zwei neue Cyclopentadiene hergestellt und durch Metallierung in Alkalisalze  $K_2^2Cp^{TMS}$  ( $^2Cp^{TMS} = C_5Me_2iPr_2(SiMe_3)$ ) sowie  $Li_2^2Cp'$  ( $^2Cp' = C_5Me_2iPr_2tBu$ ) überführt werden. Umsetzungen des silylierten Liganden führten zu einem Ferrocen  $(^2Cp^{TMS})_2Fe$ , einem Nickelocen  $(^2Cp^{TMS})_2Ni$  sowie einem Zirconiumkomplex  $[^2CpZrCl_3]_n$  ( $n = 1, 2$ ;  $^2Cp = C_5HMe_2iPr_2$ ). Dieser Zirconiumkomplex liegt in Lösung wahrscheinlich in einem Monomer/Dimer-Gleichgewicht vor.

Durch die Verwendung von  $FeI_2(thf)_2$  konnten in einer Reaktion mit  $Na^4Cp$  ( $^4Cp = C_5HiPr_4$ ) und  $Li^5Cp(Et_2O)$  ( $^5Cp = C_5iPr_5$ ;  $Et_2O =$  Diethylether) die Halbsandwichverbindungen  $[^4CpFe(\mu-I)]_2$  und  $[^5CpFe(\mu-I)]_2$  hergestellt und untersucht werden. Umsetzungen des  $^4Cp$ -Liganden mit  $Fe(OAc)_2$  ( $OAc =$  Acetat) ergaben keinen Halbsandwichkomplex. Als Reaktionsprodukt konnte lediglich Octaisopropylferrocen ( $^4Cp_2Fe$ ) beobachtet werden. Die beiden bereits seit einigen Jahren bekannten Komplexe  $[^4CpFe(\mu-Br)]_2$  und  $[^5CpFe(\mu-Br)]_2$  konnten erstmalig kristallographisch untersucht werden. Eine Umsetzung von  $[^4CpFe(\mu-Br)]_2$  mit Lithiumphenylacetylid führte zu einem Halbsandwichkomplex unter Austausch der beiden verbrückenden Bromide gegen Phenylacetylde. Diese neue Halbsandwichverbindung wurde mit Röntgenabsorptionsspektroskopie untersucht und charakterisiert.

Um substituierte Cyclopentadienylliganden anhand ihrer Sperrigkeit charakterisieren zu können, wurden als Maß für den sterischen Anspruch die beiden Kegelwinkel  $\Theta$  und  $\Omega$  in Anlehnung an *Tolman* eingeführt. Als Modellsystem wurden in einer Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von *Tamm* (TU Braunschweig) Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe des Typs  $[(\eta^7-C_7H_7)Zr(C_5R_5)]$  ausgewählt, da diese die an ein Modellsystem gestellten Anforderungen erfüllen. Dadurch konnten etwa 20 neue Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Zirconium-Komplexe erhalten werden, bei welchen anhand von Festkörperstrukturen oder DFT-Berechnungen der sterische Anspruch der substituierten Cyclopentadienylliganden ermittelt wurde.

Basierend auf sehr reaktiven Cyclopentadienyl-Eisen- $\sigma$ -Arylkomplexen konnten zwei unterschiedliche Reaktionen untersucht werden. Zum einen wurde die von *Wallasch* beobachtete Oxidation von  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe(II)}(\sigma\text{-Mes})$  ( $\text{Cp}^{\text{III}} = \text{C}_5\text{H}_2t\text{Bu}_3$ ;  $\text{Mes} = \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,4,6-Me}_3$ ) mit  $\text{PdCl}_2$  zu dem neuartigen Komplex  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe(III)}(\sigma\text{-Mes})\text{Cl}$  weiter untersucht, um diese Substanzklasse kennenzulernen. Dabei erwies sich Hexachlorethan als wesentlich günstigeres Oxidationsmittel, mit dessen Hilfe die Verbindungen  ${}^4\text{CpFe(III)}(\sigma\text{-Mes})\text{Cl}$ ,  ${}^4\text{CpFe(III)}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\text{Cl}$  und  ${}^5\text{CpFe(III)}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\text{Cl}$  synthetisiert und charakterisiert werden konnten.

Auch die von *Weismann* beobachtete  $\sigma/\pi$ -Umlagerungsreaktion von  ${}^5\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  mit Trimethylaluminium zu  ${}^5\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$  wurde näher untersucht. Dazu wurde  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  mit  $\text{AlR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, Pr}$ ) umgesetzt, um die entsprechenden Umlagerungsprodukte herzustellen. Diese konnten bei der Umsetzung mit  $\text{AlMe}_3$  auch erhalten werden, allerdings zeigten sich bei der Reaktion mit  $\text{AlEt}_3$  und  $\text{AlPr}_3$  unerwartete Reaktionsprodukte. Durch einen Bromid-Alkyl-Austausch wurden die Komplexe  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2\text{Br})$  und  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlPr}_2\text{Br})$  gebildet. Zusätzlich konnten bei der Umlagerung mit  $\text{AlEt}_3$  vier weitere Neben- bzw. Folgeprodukte beobachtet werden. Eines der Folgeprodukte ist der Butinkomplex ( ${}^4\text{CpFe}$ ) $_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-but-2-in})$ , der vermutlich durch eine Kupplung zweier Ethylgruppen und Dehydrierung gebildet wird. Reaktionen von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  oder  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  mit Ethylmagnesiumbromid ergaben den gleichen Komplex. Für die Entstehung der unterschiedlichen Produkte bei der Reaktion von  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  mit  $\text{AlEt}_3$  wurde ein Mechanismus entwickelt und dieser anhand der gewonnenen Erkenntnisse belegt.

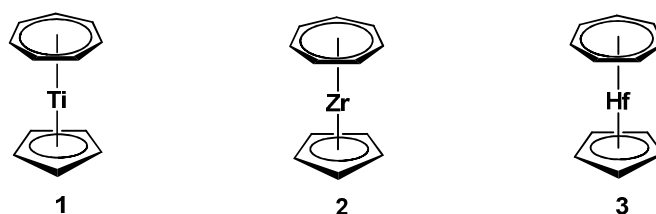
## 2 Einleitung

### 2.1 Sandwichverbindungen

Als *John Montagu*, der 4. Earl of Sandwich um 1765 den Begriff „Sandwich“ für zwei zusammengelegte Scheiben Brot mit dazwischen enthaltenem Belag etablierte<sup>[1]</sup>, ahnte er sehr wahrscheinlich nicht, dass dieser Begriff auch in der Disziplin der Chemie ab 1950 einen häufigen Gebrauch erfahren sollte. Dort steht der Begriff der Sandwich-Komplexe seit der Entdeckung des Ferrocens durch *Kealy* und *Pauson* im Jahr 1951<sup>[2]</sup> und der nachfolgenden Bestimmung seiner Struktur durch *Wilkinson* und *Fischer* 1952<sup>[3][4]</sup> für eine bis zu dieser Zeit vollkommen unbekanntes Verbindungsklasse. Die Gemeinsamkeit solcher Sandwichverbindungen besteht darin, dass sie durch zwei parallele, planare, zyklische, organische Liganden gekennzeichnet sind, welche zwischen sich ein Hauptgruppen-<sup>[5]</sup> oder Übergangsmetall<sup>[6]</sup> einschließen. In den letzten sechzig Jahren ist die Zahl der bekannten Metallkomplexe mit diesem Strukturmotiv sehr stark gewachsen und steigt bis dato stetig weiter an. Dieses anhaltende Interesse an diesen Verbindungen ist auf ihre breite Anwendbarkeit, beispielsweise in der chemischen Synthese, den Materialwissenschaften, der Katalyse oder der medizinischen Forschung<sup>[7]</sup> zurückzuführen. Selbstverständlich ist die zugängliche Bandbreite dieser Sandwichkomplexe längst nicht mehr auf einfache Systeme beispielsweise mit Eisen und Cyclopentadienylliganden (Cp) begrenzt. Die Variationen der zyklischen Liganden und deren Substituenten sind dabei ebenso zahlreich wie die Möglichkeiten, die unterschiedlichsten Metalle einzusetzen.

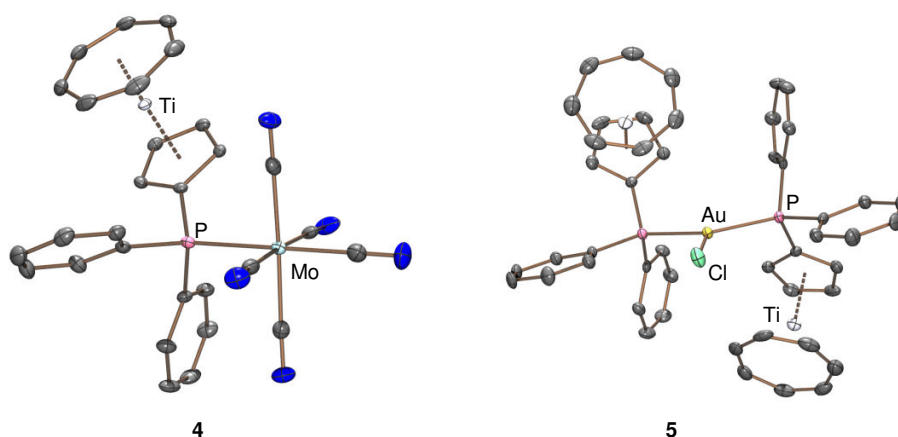
Weitverbreitet neben dem Cyclopentadienylliganden ist auch der Cycloheptatrienylligand (CHT). Obwohl Sandwich-Komplexe, welche sowohl einen Cyclopentadienylliganden als auch einen Cycloheptatrienylliganden tragen, schon seit Jahrzehnten bekannt sind<sup>[8]</sup>, gab es lange Zeit nur Verbindungen des Typs  $[(\eta^7\text{-C}_7\text{H}_7)\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)]$  mit Metallen der 4., 5. und 6. Gruppe sowie unsubstituierten Liganden.<sup>[9]</sup> Vor allem Verbindungen von Titan und Zirkonium mit Cycloheptatrienyl- und/oder Cyclopentadienylliganden haben in den letzten Jahren eine starke Beachtung erfahren; Komplexe des Hafniums jedoch wurden weniger intensiv untersucht. Aus diesem Grund soll im Folgenden ausschließlich auf die

Cycloheptatrienyl-cyclopentadienyl-Komplexe von Titan<sup>[10]</sup> („Troticen“) **1** und Zirconium<sup>[11]</sup> („Trozirren“) **2** eingegangen werden<sup>[12]</sup> und das Trohafcen **3** nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden (Schema 2-1).<sup>[13]</sup>



**Schema 2-1.** Troticen ( $C_7H_7$ )Ti( $C_5H_5$ ) (**1**), Trozirren ( $C_7H_7$ )Zr( $C_5H_5$ ) (**2**) und Trohafcen ( $C_7H_7$ )Hf( $C_5H_5$ ) (**3**).

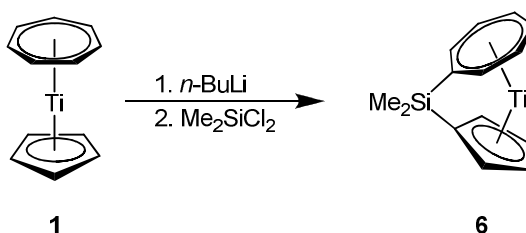
Schon seit der Synthese dieser Cycloheptatrienylkomplexe ist sich die Wissenschaft uneins darüber, welche Ladung am CHT-Ring nun tatsächlich vorliegt. Während frühere Gelehrte eine Ladung von +1 bevorzugten, worauf auch die Namensgebung zurückzuführen ist (Troticen abgeleitet von Tropylium,  $[C_7H_7]^+$ ), zeigen neuere Erkenntnisse, dass wohl eher von einer dreifach negativen Ladung ( $[C_7H_7]^{3-}$ ) ausgegangen werden kann.<sup>[14][15][16]</sup> Dies kann durch Berechnung der Elektronenverteilung angenommen werden.<sup>[15]</sup> Synthetisch bieten diese Komplexe ein großes Potential. So arbeiten *Tamm et al.* beispielsweise mit Troticenen, an welche durch selektive Lithiierung Phosphin-Substituenten angebracht werden können. Durch Koordination an das Phosphoratom der Phosphingruppe können sowohl homonukleare als auch heteronukleare, bi- oder trimetallische Komplexe synthetisiert werden (Abbildung 2-1).<sup>[17][18]</sup>



**Abbildung 2-1.** Beispiele eines bimetallichen Komplexes (**4**) sowie eines trimetallichen Komplexes (**5**).<sup>[18]</sup>

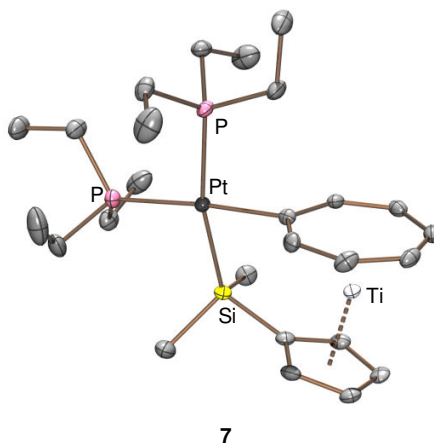
Durch diese neuartigen Komplexe kann man sehr gut sekundäre Wechselwirkungen erforschen, an welchen die beiden Metallzentren beteiligt sind. Die dativen Bindungen zwischen dem Phosphor- und dem Metallatom sind je nach Verbindung unterschiedlich stabil und für weitere Bindungsstudien von Bedeutung.<sup>[17]</sup>

Nach einer zweifachen Lithiierung des Tropicens **1** kann durch Reaktion mit Dichlordimethylsilan der *ansa*-Cycloheptatrienyl-cyclopentadienyl-Komplex **6** hergestellt werden (Schema 2-2).<sup>[19]</sup>



**Schema 2-2.** Synthese des [1]Dimethylsilatropicenophans **6**.<sup>[19]</sup>

Dieses [1]Silatropicenophan **6** stellt eine geeignete Ausgangsverbindung dar, um durch Insertion von  $\text{Pt}(\text{PEt})_3$  in die Silicium-CHT-Bindung den verzerrt quadratisch planaren Platin-Komplex **7** zu erhalten (Abbildung 2-2).<sup>[20]</sup>

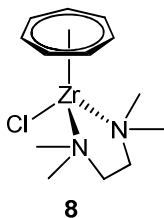


**Abbildung 2-2.** [2]Bis(triethylphosphan)platin-dimethylsilatropicenophan **7**.<sup>[20]</sup>

Ebenfalls zugänglich ist ein *ansa*-Metallozen mit dem schwereren Homologen des Siliciums als verbrückendes Atom. Dieses [1]Germatropicenophan kann wiederum wie

das Siliciumderivat durch regioselektive Insertion in einen Platin-Komplex umgewandelt werden.<sup>[21]</sup>

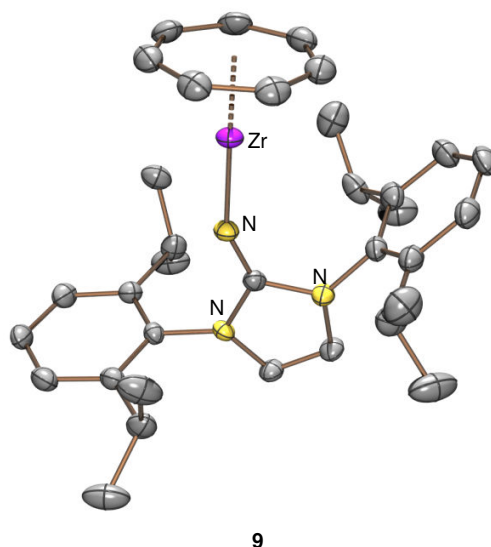
In den letzten Jahren wurden im Arbeitskreis *Tamm* vor allem Cycloheptatrienyl-Zirconium-Verbindungen untersucht, beispielsweise in Bezug auf ambiphile Reaktivität bei phosphinfunktionalisierten CHT-Cyclopentadienyl-Zirconium -Komplexen<sup>[22]</sup>. Auf dem Gebiet der Cycloheptatrienyl-Zirconium-Chemie konnten vor allem durch *Glöckner* in den letzten Jahren ausgehend von  $(C_7H_7)Zr(Cl)(tmeda)$  (**8**) (Schema 2-3) in zahlreichen Arbeiten neue Erkenntnisse gewonnen werden. Diese Ausgangsverbindung wurde durch Reduktion von Zirconiumtetrachlorid mit Natriumamalgam in Anwesenheit von Cycloheptatrien und N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin.<sup>[23]</sup>



**Schema 2-3.** TMEDA(Cycloheptatrienyl)Zirconiumchlorid **8**.<sup>[23]</sup>

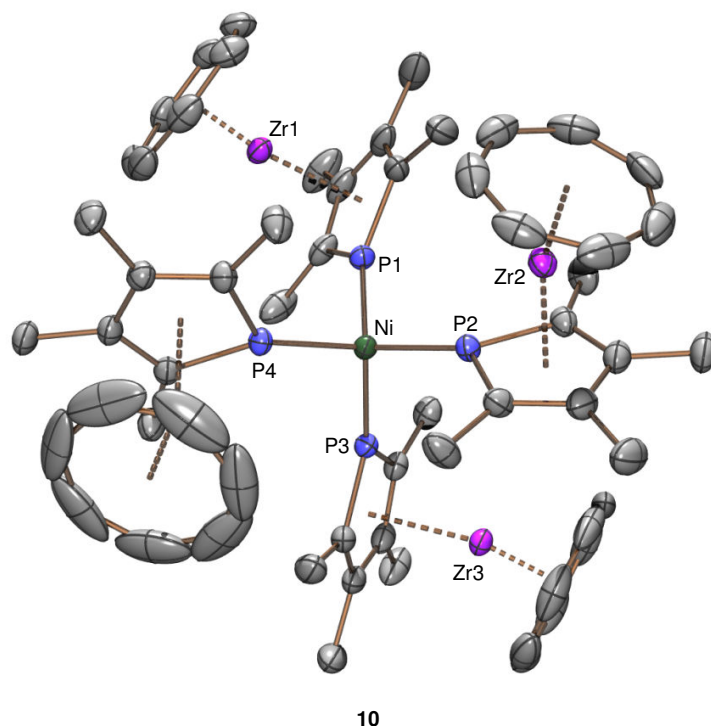
Es gelang ihm, den Cycloheptatrienylkomplex **8** mit einer großen Menge an unterschiedlichen Liganden zu verknüpfen und die Eigenschaften der erhaltenen Verbindungen zu untersuchen. Bei diesen Untersuchungen spielt auch der Cyclopentadienylligand eine zentrale Rolle<sup>[6]</sup>. Aber auch offene Pentadienylliganden lassen sich an das CHT-Zr-Fragment koordinieren. Dabei entstehen sogenannte half-open-Trozircene, bei denen das Zirconiumatom in der Lage ist, noch zusätzlich einen weiteren Liganden über ein Atom mit freien Elektronen zu koordinieren. Beispiele hierfür sind Isocyanide und Phosphane, aber auch N-heterocyclische Carbene.<sup>[23][24]</sup> Weiterhin besteht die Möglichkeit, durch sterisch anspruchsvolle Liganden unterkoordinierte 16-Valenzelektronen-Komplexe herzustellen. Dazu wird ein 1,3-Bis(trimethylsilyl)allylligand verwendet und eine weitere Koordinationsstelle am Zirconium durch ein Lösungsmittelmolekül wie beispielsweise THF besetzt. Anschließend kann durch Umsetzung mit N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-1-imin der Zirconiumkomplex **9** mit einer pogo-stick-Struktur erhalten werden (Abbildung 2-3).<sup>[25]</sup>





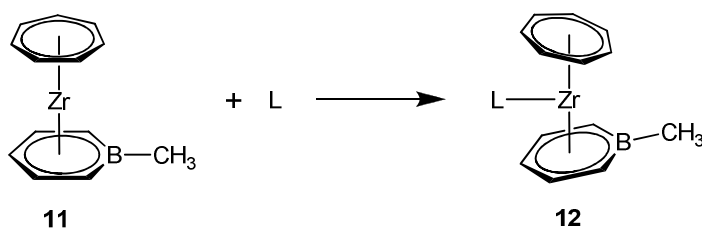
**Abbildung 2-3.** Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(Im^{Dipp}N)$  (**9**).<sup>[25]</sup>

Dabei können zusätzlich noch ein bis zwei Koordinationsstellen am Zirconium durch koordinierende Lösungsmittel wie TMEDA oder lewis-basische Liganden wie Isocyanide besetzt werden.<sup>[26]</sup> Durch Metallierung der phosphoranalogen Variante des Pyrrols erhält man einen Phospholylliganden, welcher sich ebenfalls zur Koordination an das CHT-Zr-Fragment eignet und sogenannte Phosphatrozircene bildet.<sup>[5]</sup> Das im Fünfring enthaltene Phosphoratom kann als Lewisbase fungieren und eine Bindung zu weiteren Übergangsmetallen wie Zirconium oder Wolfram eingehen. Dabei führt eine Umsetzung von vier Äquivalenten des Phosphatrozircens mit Bis(cyclooctadien)nickel(0) zu einem Komplex, bei welchem vier Zirconium-Sandwichkomplexe an das Nickelatom koordiniert sind (Abbildung 2-4).<sup>[5]</sup>



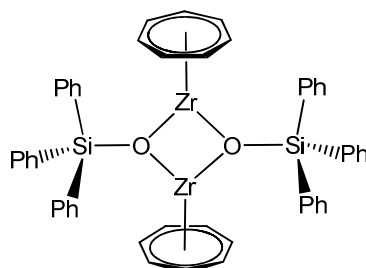
**Abbildung 2-4.** Festkörperstruktur von  $[(C_7H_7)Zr(C_4(CH_3)_4P)]_4Ni$  (**10**).<sup>[5]</sup>

Neben Phosphorylliganden können auch Heterocyclen mit Boratomen koordiniert werden. Dazu wird  $(C_7H_7)Zr(Cl)(tmeda)$  **8** mit einem Boratabenzolliganden umgesetzt. So kann das Boratatzirconen **11** erhalten werden, welches Lewisbasen, wie beispielsweise Trimethylphosphan oder Dimethylaminopyridin (DMAP) addieren kann. Allerdings wird bei diesen Verbindungen keine Koordination an das Boratom festgestellt wie beim Cobaltderivat  $CpCo(C_5H_5BCH_3)$ , was mit einer Änderung der Haptizität von  $\eta^6$  zu  $\eta^5$  verbunden wäre.<sup>[27]</sup> Vielmehr findet eine Koordination an das Zirconiumatom statt, die Haptizität des Boratabenzolliganden bleibt unverändert (Schema 2-4).<sup>[7]</sup>



**Schema 2-4.** Umsetzung von Methylboratatzirconen (**11**) mit Lewisbasen (**12a**, L =  $PMe_3$ , **12b**, L = DMAP).<sup>[7]</sup>

Setzt man den Komplex  $(\text{CHT})\text{Zr}(\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2)$  in einer Mischung aus THF und Toluol mit Triphenylsilanol um, so entsteht eine dimere Struktur mit zwei Triphenylsiloxygruppen als verbrückende Liganden zwischen zwei CHT-Zr-Fragmenten (Schema 2-5).<sup>[28]</sup>

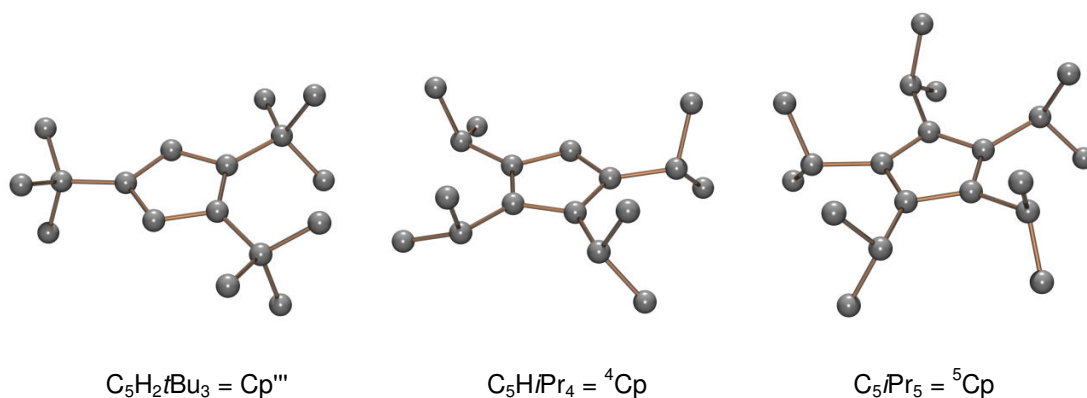
**13****Schema 2-5.** Bis[ $(\mu\text{-triphenylsiloxy})(\text{cycloheptatrienyl})\text{zirconium}$ ] **13**.<sup>[28]</sup>

Die dargestellte Cycloheptatrienyl-Zirconium-Chemie hat sich als sehr vielseitig erwiesen. Dabei diente  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})$  **8** als eine vielseitige Ausgangsverbindung, welche meist durch einfache Salzmetathesereaktionen zu einer Vielzahl neuer Verbindungen führte.<sup>[29]</sup>

## 2.2 Synthese sterisch anspruchsvoller Cyclopentadienylliganden

Wird ein Cyclopentadienylligand mit Alkylgruppen wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl oder *tert*-Butyl substituiert, werden vor allem zwei Effekte beobachtet: Zum einen verbessern sich die Ligandeneigenschaften des Cp-Ringes, da die Alkylsubstituenten die Elektronendichte am aromatischen Fünfring erhöhen und dieser somit ein besserer Donor wird. Des Weiteren entsteht vor allem durch sterisch anspruchsvolle Substituenten die Möglichkeit, reaktive und ungewöhnliche Metallkomplexe zu stabilisieren, da diese Substituenten das Metallzentrum besser abschirmen können.<sup>[30]</sup> Dies betrifft sowohl die Hauptgruppenmetalle<sup>[31]</sup> als auch die Übergangsmetalle<sup>[32]</sup> und Lanthanoide.<sup>[33]</sup> In den vergangenen Jahrzehnten sind viele Methoden entstanden, substituierte Cyclopentadiene herzustellen. Die Synthesewege lassen sich in zwei Gruppen einteilen: die Synthese ausgehend von Cyclopentadien durch schrittweise Addition von Alkylsubstituenten<sup>[34]</sup> und die Herstellung über Kondensationsreaktionen von Pentanonen mit unterschiedlichen Aldehyden mit anschließendem Ringschluss.<sup>[35]</sup> Bei der erstgenannten Methode erfolgt die Addition der Substituenten durch schrittweise Metallierung und Alkylierung des Cyclopentadiens.<sup>[36]</sup> Dazu hat sich bereits vor einiger Zeit flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel bewährt.<sup>[37]</sup> Aber auch eine Reaktion in Tetrahydrofuran mit Natriumamid als Base führt nach Reaktion mit Alkylhalogeniden zu substituierten Cyclopentadienen.<sup>[38]</sup> Eine Eintopfsynthese mithilfe eines Kronenethers als Phasentransferkatalysator in wässrigem Kaliumhydroxid führt bei kleinen Reaktionsansätzen zum Erfolg.<sup>[39]</sup> Diese phasentransferkatalysierte Syntheseroute für alkylierte Cyclopentadiene wurde bereits zuvor von *Venier*, *Casserly* und *Hanusa* in leicht unterschiedlicher Form vorgestellt.<sup>[40]</sup> Über diese Reaktionswege können sehr leicht vor allem Isopropyl- und *tert*-Butylsubstituenten eingefügt werden, teilweise auch in größeren Reaktionsmaßstäben. Der Syntheseweg über die Kondensation eignet sich in erster Linie für methylsubstituierte Derivate, aber auch gemischtsubstituierte, Isopropylgruppen enthaltende Cyclopentadiene sind möglich. Diese Methode hat ihren Ursprung in der Synthese von Pentamethylcyclopentadien (HCp\*) nach *deVries*.<sup>[41]</sup> Da diese Methode sehr langwierig und kostenintensiv war, wurde in den nachfolgenden Jahren versucht, die Synthese von HCp\* zu verändern und zu optimieren. Dabei hervorzuheben sind die Bemühungen von *Bercaw*,<sup>[42]</sup> *Whitesides*<sup>[43]</sup> und *Burger*<sup>[44]</sup>. Vor allem die nochmals

verbesserte Prozedur von *Bercaw*<sup>[45]</sup> wurde lange Zeit als favorisierte Methode in den Laboratorien genutzt. Durch die steigende Beliebtheit von Pentamethylcyclopentadien wurde die Problematik der Herstellung im größeren Maßstab aus preiswerten Ausgangsverbindungen durch *Jutzi* wieder aufgegriffen.<sup>[46]</sup> Eine Erweiterung dieser Prozedur auf gemischt substituierte Cyclopentadiene wurde von *Sitzmann et al.* erreicht.<sup>[35]</sup> Dabei gelang es, gemischte peralkylierte Cyclopentadienylliganden herzustellen und an Übergangsmetalle wie Mangan oder Eisen zu koordinieren. Beide zuvor beschriebenen Synthesewege sind heutzutage geläufig. Über die schrittweise Metallierung und Addition lassen sich sehr gut isopropyl- und *tert*-butylsubstituierte Derivate herstellen, während die Kondensationsmethode auf Methylderivate und gemischtsubstituierte Cyclopentadiene mit bis zu drei Isopropylgruppen begrenzt ist. Je nach sterischem Anspruch der Substituenten lassen sich tri-, tetra- und sogar pentaalkylierte Derivate herstellen. Während ein pentamethylierter Cyclopentadienylligand sehr einfach herzustellen ist, muss ein Pentaisopropylcyclopentadienylligand (<sup>5</sup>Cp) erst stufenweise ausgehend von Tetraisopropylcyclopentadienid (<sup>4</sup>Cp) aufgebaut werden, um gute Ausbeuten zu erhalten<sup>[34]</sup>. Bei der Verwendung des *tert*-Butylsubstituenten ist bisher maximal ein trialkyliertes, metallierbares Derivat zu erreichen.<sup>[36]</sup> Diese alkylierten Cyclopentadienylliganden bilden, neben den phenyl-<sup>[47]</sup> und einigen gemischtsubstituierten Derivaten<sup>[35]</sup>, die hauptsächlich verwendeten sterisch anspruchsvollen Cp-Derivate (Abbildung 2-5).

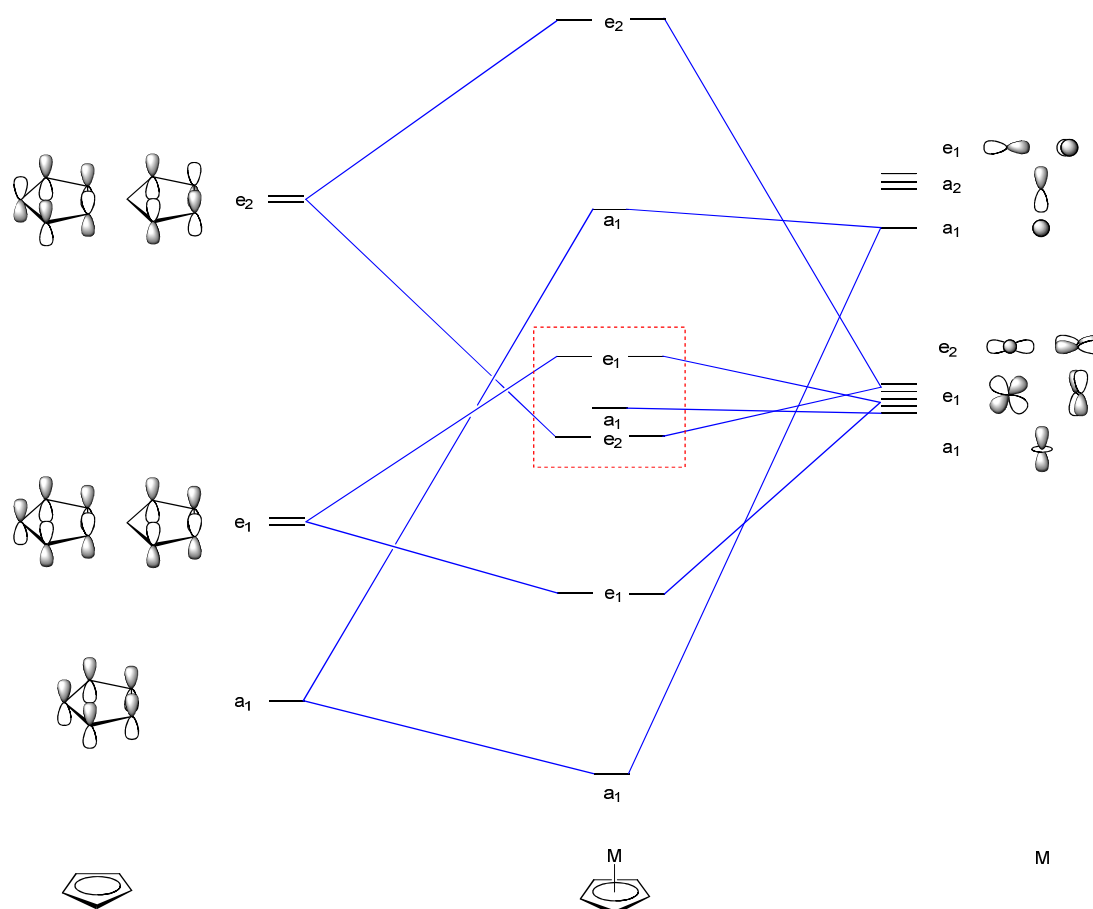


**Abbildung 2-5.** Wichtige Cyclopentadienylliganden: Cp'''<sup>[36]</sup>, <sup>4</sup>Cp<sup>[38]</sup> und <sup>5</sup>Cp<sup>[36]</sup>.

Die dargestellten Cyclopentadienylliganden zählen zu den sterisch sehr anspruchsvollen Liganden. Mit ihnen ändert sich auch das Koordinationsverhalten in Metallkomplexen im Vergleich zu weniger sperrigen Cyclopentadienylliganden wie Cp\*. Während Cp\* ebenso wie der unsubstituierte Cp-Ligand sowie der gemischtsubstituierte 1,2,4-Triisopropyl-3,5-dimethyl-cyclopentadienylligand ( $\frac{3}{2}$ Cp) bei der Koordination an Eisen in erster Linie ein Ferrocen bildet, weicht das Reaktionsverhalten bei den drei sperrigen Vertretern davon ab. In der Regel liegt der Abstand zwischen den beiden Cp-Ringen in einem Eisen-Sandwichkomplex um 3.3 Å. Dieser Abstand ist bei der Koordination zweier sterisch anspruchsvoller Cyclopentadienylliganden zu gering, um beide Liganden an dasselbe Eisenatom binden können. Daher bilden diese Liganden sehr häufig einen sogenannten Halbsandwichkomplex der Form  $[\text{R}^n\text{CpM}(\mu\text{-X})]_2$  ( $\text{R}^n\text{Cp} = \text{Cp}'''$ ,  ${}^4\text{Cp}$ ,  ${}^5\text{Cp}$ ; M = Fe, Co, Ni; X = Cl, Br, I). Die Komplexchemie sterisch anspruchsvoller Cyclopentadienylliganden an Übergangsmetallen wird im nachfolgenden Kapitel erläutert.

## 2.3 Komplexchemie sterisch anspruchsvoller Cyclopentadienyl-liganden

Um ein Verständnis für die Chemie der Metallocene zu entwickeln, ist es nötig, sich mit den Bindungsverhältnissen und den Orbitalbesetzungen zu beschäftigen. Dazu betrachten wir das Molekülorbitaldiagramm eines Übergangsmetall-Cp-Fragmentes (Schema 2-6).



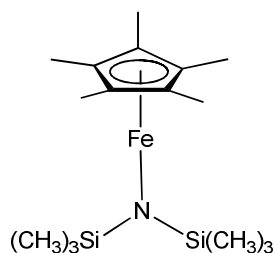
**Schema 2-6.** Qualitatives Molekülorbitaldiagramm eines Übergangsmetall-Cyclopentadienyl-Fragmentes.

Auf der linken Seite sind die  $\pi$ -Molekülorbitale des Cyclopentadienylliganden dargestellt, auf der rechten Seite die Valenzorbitale des Metalls. Die Molekülorbitale in der Mitte ergeben sich durch Kombination von Molekülorbitalen des Liganden und des Metalls mit passender Symmetrie. Für die Bindung und die Eigenschaften eines Cp-Metall-Komplexes

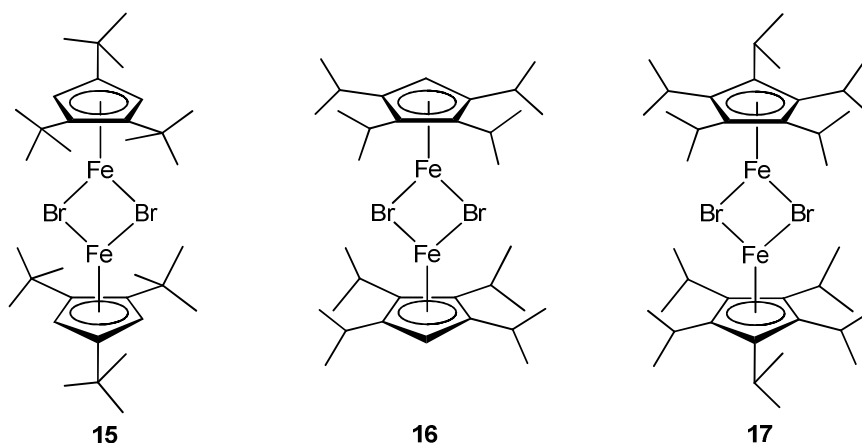
verantwortlich sind die fünf rot umrandeten Molekülorbitale. Durch ihre starke Wechselwirkung mit den  $e_1$ -Orbitalen des Cyclopentadienylliganden werden die  $e_1$ -Orbitale des Metalls ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) in ihrer Energie angehoben. Die Metallorbitale mit  $e_2$ -Symmetrie ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) werden energetisch abgesenkt. Sie gehen Wechselwirkungen mit den unbesetzten  $e_2$ -Orbitalen des Cp-Liganden ein, wodurch es zu der dargestellten Aufspaltung der Orbitale kommt. Bei einer Koordination an ein Metall fungieren die besetzten Ligandorbitale als Elektronendonoren; das Orbital mit  $a_1$ -Symmetrie als  $\sigma$ -Donor, die Orbitale mit  $e_1$ -Symmetrie als  $\pi$ -Donoren. Bei der schwachen Wechselwirkung zwischen den leeren Orbitalen von Metall und Ligand entsteht eine schwache  $\delta$ -Rückbindung, bei der Elektronendichte vom Metall zum Liganden übertragen wird.<sup>[30]</sup> Je nachdem, welches Metall an der Koordination beteiligt ist, ändert sich die Besetzung der fünf Molekülorbitale. Beispielsweise sind diese bei Eisen in der Oxidationsstufe +II mit sechs Elektronen besetzt. Die Elektronen besetzen die beiden  $e_2$ -Orbitale sowie das  $a_1$ -Orbital. Somit fungiert das  $a_1$ -Orbital als HOMO (highest occupied molecular orbital) und das  $e_2$ -Orbital stellt das LUMO dar (lowest unoccupied molecular orbital). Die Wechselwirkung mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden kann eine Änderung in der Besetzung hervorrufen. Elektronen aus energetisch niedrigeren Orbitalen können in das LUMO angehoben werden, man spricht in diesem Fall von einer high-spin-Konfiguration, da durch die Besetzung der Orbitale durch Elektronen mit parallelem Spin der Gesamtspin des Moleküls steigt. Das Gegenteil ist beim low-spin-Zustand der Fall. Die unterschiedlichen Spinzustände beeinflussen das magnetische Verhalten der Komplexe, wobei vor allem high-spin-Verbindungen von Interesse sind.<sup>[48]</sup>

Schon seit langer Zeit haben sich vor allem Eisen- und Nickelcyclopentadienylverbindungen, aber auch Zirconiumderivate in der chemischen Forschung etabliert. Beispiele hierfür sind die Arbeiten von *Siemeling et al.* mit Cp\*-Eisenverbindungen wie dem Cp\*FeN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**14**), welches einen seltenen Eisen-Halbsandwichkomplex mit pogo-stick-Struktur darstellt (Schema 2-7).<sup>[49]</sup>



**14****Schema 2-7.** Cp\*FeN(Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**14**) nach *Siemeling*.<sup>[49]</sup>

Aber auch Arbeiten von *Sitzmann* mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylen als Liganden an Eisen haben in den letzten Jahren viel Beachtung erfahren, wobei Halbsandwichverbindungen des Typs [R<sub>2</sub>CpFe(μ-Br)]<sub>2</sub> (R<sub>2</sub>Cp = Cp<sup>'''</sup>, <sup>4</sup>Cp, <sup>5</sup>Cp) meist als Ausgangsverbindungen dienten (Schema 2-8).<sup>[32b][50][51]</sup>

**15****16****17****Schema 2-8.** Cyclopentadienyl-Eisen-Halbsandwichkomplexe mit Cp<sup>'''</sup><sup>[32b]</sup> (**15**), <sup>4</sup>Cp<sup>[51]</sup> (**16**) und <sup>5</sup>Cp<sup>[50]</sup> (**17**).

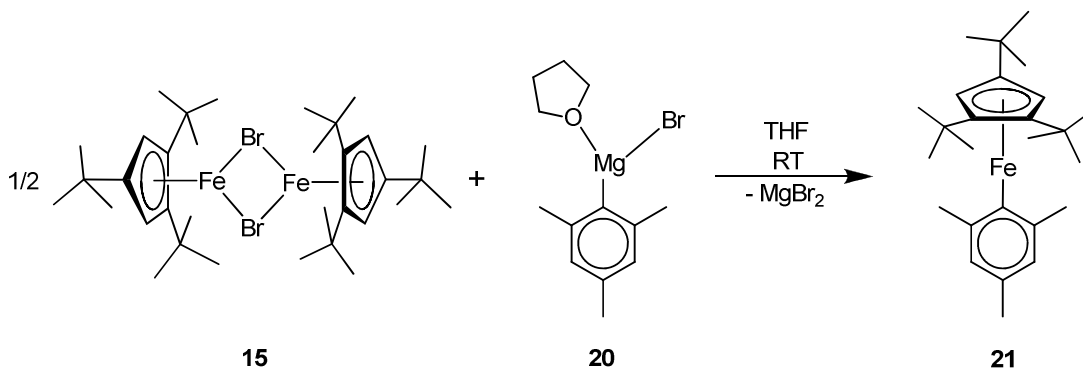
Vor allem Cyclopentadienyl-Eisen-Verbindungen erfreuen sich aktuell sehr großer Beliebtheit. Dies zeigen auch die Arbeiten von *Walter* zeigen, welcher [Cp<sup>'''</sup>Fe(μ-I)]<sub>2</sub> (**18**) als Ausgangsverbindung nutzt, beispielsweise um Pincer-Komplexe herzustellen.<sup>[52]</sup> Weiterhin eignet sich die Verbindung **18** zur Herstellung von Hydrido-<sup>[53]</sup>, Hydroxo-<sup>[54]</sup>, Amido-Phenoxy und Alkyl-Komplexen<sup>[55]</sup> sowie zur Untersuchung von Indenyl-<sup>[56]</sup> und offenen Indenylverbindungen.<sup>[57]</sup>

Bei den Arbeiten mit verschiedenen Cyclopentadienylliganden zeigte sich, dass je nach eingesetztem Cyclopentadienylligand unterschiedliche Strukturen, Reaktivitäten und

Stabilitäten bei den hergestellten Komplexen auftraten, obwohl sich die verwendeten Liganden elektronisch betrachtet recht ähnlich sind. Der Grund, der diese unterschiedlichen Eigenschaften hervorruft, ist die räumliche Ausdehnung des Cyclopentadienylliganden. Ist dieser mit mehreren Alkylsubstituenten besetzt, erhöhen diese nicht nur die Elektronendichte des Liganden, sondern schirmen je nach Größe und Anzahl der Substituenten das Metallion unterschiedlich gut ab. Dies führt dazu, dass sterisch anspruchsvolle Cyclopentadienylliganden teilweise reaktive Metallkomplexe stabilisieren können und diese somit für die weitere Forschung zugänglich machen. Jedoch stellt sich die Frage, was denn ein sterisch anspruchsvoller Ligand ist und ob diese Sperrigkeit irgendwie messbar ist. Vielleicht ließe sich dann die Reaktivität besser vorhersagen und man könnte zielgerichteter Synthesen durchführen, um gewünschte Eigenschaften zu erhalten. Allerdings ist ein einheitliches Maß, nach welchem sich die Größe von mehrfach substituierten Cyclopentadienylliganden bestimmen lässt und welches somit Vorhersagen über die Koordination und Reaktivität möglich macht, bis heute noch nicht gefunden. Als Maß für die Größe eines Liganden ist bei Phosphinen der Kegelwinkel nach *Tolman*<sup>[58]</sup> seit Jahrzehnten weit verbreitet. Vielleicht könnte es gelingen, ein ähnliches Maß für substituierte Cp-Liganden einzuführen, um deren sterischen Anspruch konkret zu messen.

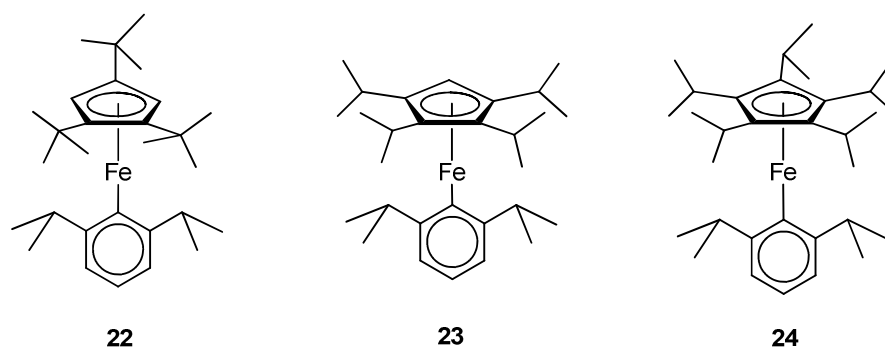
Bis es soweit ist, muss auch weiterhin bei der Erforschung sperriger Cyclopentadienyl-eisenverbindungen mit überraschenden und unerwarteten Resultaten gerechnet werden. Ein Beispiel für solch unerwartete Ergebnisse sind die Umsetzungen von Cp-Eisen-Halbsandwichverbindungen mit Arylgrignard-Reagentien, bei welchen Komplexe des Typs  $[\text{R}^{\text{Cp}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})]_2$  ( $\text{R}^{\text{Cp}} = \text{Cp}^{\text{III}}, {}^4\text{Cp}, {}^5\text{Cp}$ ) eine hohe Reaktivität zeigen und die dabei entstehenden Aryleisenverbindungen zu Folgereaktionen neigen.<sup>[59]</sup> Eine Reaktion von  $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**15**) mit Phenylgrignard führt zu einem gekuppelten, zweikernigen Komplex der Form  $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe})_2(\mu, \eta^5: \eta^5\text{-H}_5\text{C}_6=\text{C}_6\text{H}_5)]$  (**19**).<sup>[60]</sup> Um dies zu vermeiden, werden sterisch aufwändige Arylgruppen wie Mesityl oder auch 2,6-Diisopropylphenyl benötigt. Zusätzlich schirmen diese das Metallzentrum des Reaktionsproduktes sterisch ab, was die Stabilität erhöht. So liefert eine Umsetzung von **15** mit Mesitylgrignard in hohen Ausbeuten hellgrüne, sehr empfindliche Kristalle. Diese konnten über eine

Strukturanalyse als  $\sigma$ -Arylkomplex der Form  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\sigma\text{-Mesityl})$  charakterisiert werden (Schema 2-9).<sup>[59]</sup>



**Schema 2-9.** Synthese von  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3)$  (**21**) nach Wallasch.<sup>[59]</sup>

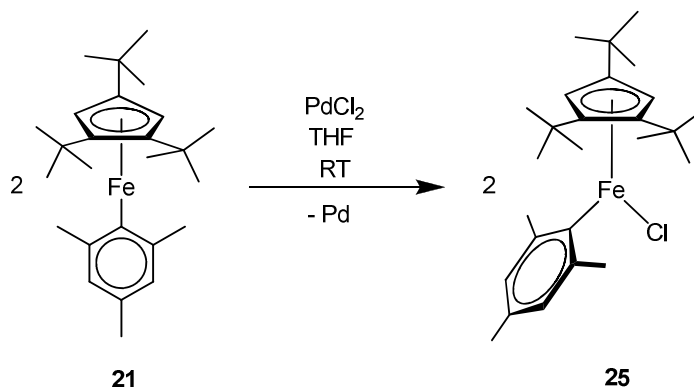
Auch Mesitylderivate mit unterschiedlichen Cyclopentadienylliganden ergaben  $\sigma$ -Arylverbindungen mit geringer thermischer Stabilität und hoher chemischer Reaktivität.<sup>[48]</sup> Diese  $\sigma$ -Arylkomplexe neigen dazu, mit lewis-sauren Metallfragmenten Umlagerungen zu durchlaufen, welche zu  $\sigma/\pi$ -Umlagerungsprodukten führen.<sup>[48]</sup> Die Verwendung von 2,6-Diisopropylmagnesiumbromid führt zu  $\sigma$ -Arylkomplexen, die sich durch eine im Vergleich zu den Mesitylderivaten erhöhte Stabilität, bei nichtsdestotrotz hoher Empfindlichkeit gegenüber feuchter Luft sowie hoher chemischer Reaktivität auszeichnen (Schema 2-10).



**Schema 2-10.**  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**22**)<sup>[61]</sup>,  $^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**)<sup>[61]</sup>,  
 $^5\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**24**)<sup>[48]</sup>.

Im Falle des  $^5\text{Cp}$ -Derivates **24** wurde beobachtet, dass dieses das Verhalten eines Single Molecule Magnet aufweist,<sup>[48]</sup> während das  $\text{Cp}^{\text{III}}$ -Derivat als dermaßen instabil bezeichnet

werden kann, dass weder eine gute Elementaranalyse noch eine Festkörperstruktur erhalten wurde und das Vorliegen der Verbindung nur aufgrund seiner Reaktionsprodukte angenommen werden konnte.<sup>[61]</sup> Diese Verbindungen sind ebenso wie das Tetraisopropyl-Derivat **23** einige der seltenen Beispiele für Eisenhalb-sandwichkomplexe mit pogo-stick-Struktur.<sup>[49]</sup> Bei der high-spin-Verbindung **23** ist eine Isopropylgruppe des Arylliganden unter der Substitutionslücke des <sup>4</sup>Cp-Liganden angeordnet, während die zweite Isopropylgruppe zwischen den beiden Substituenten in 2- und 3-Position des Cp-Ringes liegt. Die beiden Isopropylsubstituenten in 2- und 3-Position sind dabei nicht voneinander weggedreht, wie beispielsweise in Carbonylverbindungen mit Cobalt<sup>[62]</sup> und Nickel<sup>[63]</sup>. Das *ipso*-Kohlenstoffatom ist stark basisch, was zu einer hohen Reaktivität führt. Zum einen hat eine Umsetzung von Cp<sup>III</sup>Fe(σ-Mes) (**21**) mit Palladium(II)chlorid gezeigt, dass eine gezielte Oxidation des Fe(II) zu einer bisher für Eisen unbekanntem Verbindungsklasse führt. Dabei wird das Eisenzentrum des Komplexes **21** oxidiert und ein Chlorid als zusätzlicher Ligand addiert (Schema 2-11).

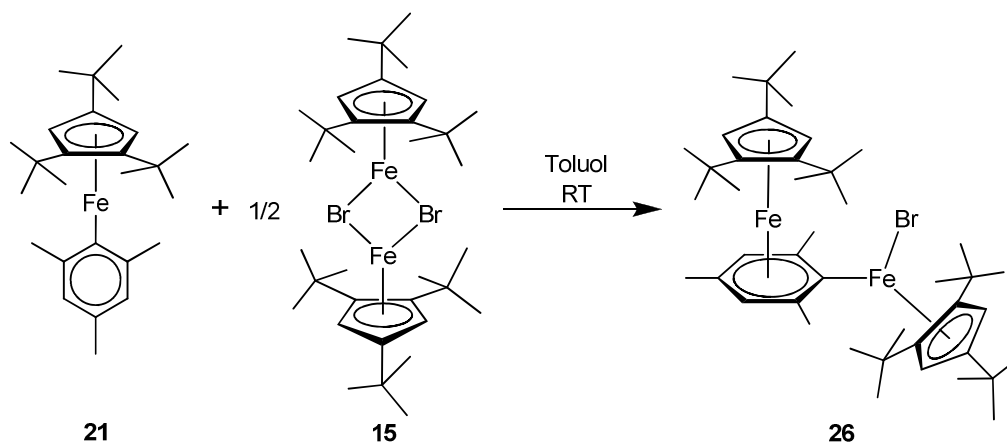


**Schema 2-11.** Oxidation von Cp<sup>III</sup>Fe(II)(σ-Mes) (**21**) zu Cp<sup>III</sup>Fe(III)(σ-Mes)Cl (**25**) nach Wallasch.<sup>[64]</sup>

Eisen(III)verbindungen mit σ-gebundenen organischen Liganden sind vor allem durch die fünffach koordinierten Arylporphyrin-Eisenkomplexe bekannt, welche bei einer quadratisch pyramidalen Anordnung einen organischen Substituenten an der apikalen Position koordinieren.<sup>[65]</sup>

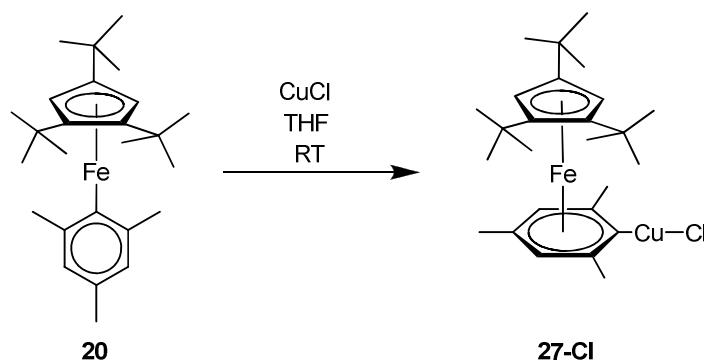
Eine weitere Reaktivität besteht in der Möglichkeit, die zuvor genannten σ-Arylkomplexe in π-Arylverbindungen umzuwandeln. Dies geht mit einer Veränderung der Koordination

der Arylliganden von  $\eta^1$  zu  $\eta^6$  einher. Für diese Umlagerung können mehrere lewis-saure Metallfragmente genutzt werden. So führt beispielsweise eine Umsetzung von  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\sigma\text{-Mes})$  (**21**) mit  $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**16**) zu dem Umlagerungsprodukt  $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1\text{-Mes})\text{FeBrCp}^{\text{III}}]$  (**25**) (Schema 2-12).<sup>[59]</sup>



**Schema 2-12.**  $\sigma/\pi$ -Umlagerung zu  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\mu,\eta^5:\eta^1\text{-Mes})(\text{FeBrCp}^{\text{III}})$  (**26**) nach Wallasch.<sup>[59]</sup>

Dabei bindet das *ipso*-Kohlenstoffatom nur ziemlich schwach an das  $\pi$ -gebundene Eisenatom und geht eine  $\eta^1$ -Koordination mit dem zweiten Eisenatom ein.<sup>[59]</sup> Solche zweikernigen Verbindungen sind auch mit Nickelfragmenten möglich.<sup>[59]</sup> Eine Umsetzung der Halbsandwichverbindung **15** mit Kupferhalogeniden führt ebenfalls zu Umlagerungsprodukten der Form  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_2\text{-1,3,5-Me}_3\text{-CuX})$  (**27**) ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (Schema 2-13).<sup>[60]</sup> Diese zeigen eine verzerrte  $\eta^6$ -Koordination zum Eisenatom. Die *ipso*-Kohlenstoffbindung ist dabei signifikant länger als die Bindung von Eisen zum *para*-Kohlenstoffatom, was auch schon bei Verbindung **26** zu beobachten war.<sup>[60]</sup> Strukturell ähnliche Komplexe mit Chrom<sup>[66]</sup> und Palladium<sup>[67]</sup> zeigen das gleiche Muster in den Bindungslängen, während bei verwandten Titankomplexen auch gleichlange Bindungen möglich sind.<sup>[68]</sup>

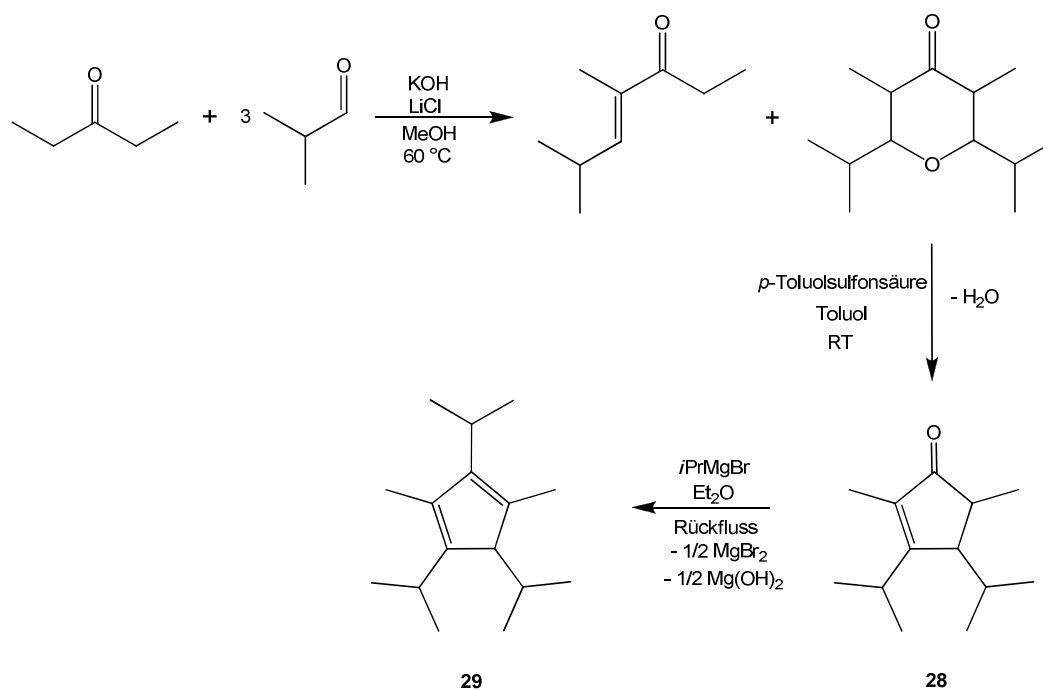


**Schema 2-13.**  $\sigma/\pi$ -Umlagerungsreaktion mit CuCl zu  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{Fe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_2\text{-2,4,6-Me}_3\text{-CuCl})$  (**27-Cl**) nach Wallasch.<sup>[60]</sup>

Ebenfalls erfolgreich durchgeführt wurde diese Umlagerungsreaktion mit Trimethylaluminium und  ${}^5\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**24**) durch Weismann. Dabei entsteht ein Aluminatkomplex der Form  ${}^5\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$ .<sup>[50]</sup> Da bei den bisher erhaltenen Cyclopentadienyleisen( $\pi$ -Aryl)-Komplexen eine verzerrte  $\eta^6$ -Koordination zum Arylliganden zu beobachten war, stellt sich die Frage, wie diese Komplexe interpretiert werden können. Es besteht die Möglichkeit, diese als metallierte Arenkomplexe oder Metall-Cyclohexadienyl-yliden-Komplexe aufzufassen. Bei einem Arenkomplex würde der Sechsring planar vorliegen und alle Fe-C-Bindungen ähnlich lang sein.<sup>[59]</sup> Bei der zweiten Form würden die Umlagerungsprodukte Charakteristika von Carbenkomplexen aufweisen. Die Koordination an den Arylring erfolgt asymmetrisch, wobei die Bindung zum *ipso*-Kohlenstoffatom deutlich länger ist als zum *para*-Kohlenstoffatom.<sup>[59]</sup> Weiterhin verlängern sich dabei die beiden Bindungen zum *ipso*-Kohlenstoffatom, wobei der Arylligand in eine  $\eta^5$ -Koordination übergeht. Das *ipso*-Kohlenstoffatom könnte als eine Art verbrückendes Carben aufgefasst werden. Theoretische Berechnungen zeigten, dass bei der Beispielverbindung  $\text{Cp}^{\text{tBu}}\text{Fe}(\pi\text{-Mes-CuCl})$  (**27-Cl**) der Aren-Anteil 88 % beträgt, wohingegen der Carben-Anteil nur 12 % ausmacht.<sup>[60]</sup>

### 3 Motivation und Fragestellung

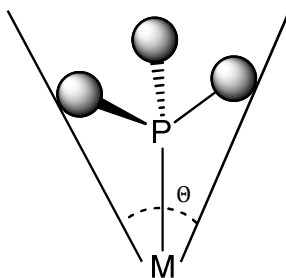
Sterisch anspruchsvolle Cyclopentadienyle bieten als Liganden gegenüber unsubstituierten Cyclopentadienylen mehrere Vorteile. Durch Substitution mit Alkylsubstituenten wird durch deren elektronenschiebenden Effekt die Elektronendichte am Cp-Ring erhöht, was eine verbesserte Koordination verspricht. Des Weiteren wird durch die sterische Abschirmung die Stabilität eines Komplexes gegenüber einem chemischen Angriff erhöht. Ebenfalls konnten bisher bei Alkylcyclopentadienyl-Komplexen verbesserte Kristallisationseigenschaften beobachtet werden. Durch die genannten Vorteile mehrfach alkylierter Cyclopentadienylliganden ergibt sich die Notwendigkeit der Forschung nach neuen, sperrigen Cyclopentadienylliganden. Zur Herstellung mehrfach alkylierter Cyclopentadiene eignet sich sehr gut die Prozedur nach *Jutzi*.<sup>[46]</sup> Die Erweiterung durch *Sitzmann* führt zu Cyclopentenonen, welche an 2,3,4,5-Position substituiert sind und in großem Maßstab synthetisiert werden können.<sup>[35]</sup> Diese Methode soll genutzt werden, um neue Cyclopentadiene herzustellen, welche nach Metallierung an Übergangsmetalle koordiniert werden können (Schema 3-1).



**Schema 3-1.** Synthese von 3,4-Diisopropyl-2,5-dimethylcyclopent-2-en-1-on (**28**) nach *Sitzmann*.<sup>[35]</sup>

Ausgehend von diesem Cyclopentenon **28** ist nun eine Reaktion denkbar, bei welcher in der Carbonylposition eine sperrige Alkylgruppe eingefügt wird, analog der Herstellung der Triisopropyl-dimethyl-cyclopentadien-Tautomere **29** (Schema 3-1).<sup>[35]</sup> Ebenfalls könnte das von *Becker* synthetisierte Natrium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienid<sup>[69]</sup> als Ausgangsverbindung dienen, um sterisch anspruchsvolle Alkylsubstituenten wie beispielsweise Trimethylsilyl- oder *tert*-Butylgruppen einzufügen. Somit könnten aus dem in großen Mengen verfügbaren Cyclopentenon **28** neue, sterisch anspruchsvolle Cyclopentadienylliganden hergestellt und deren Ligandeneigenschaften untersucht werden.

Um Reaktivität und Stabilität von sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden besser abschätzen zu können, wäre eine allgemeine Messgröße für die Sperrigkeit dieser Liganden wünschenswert. Diese könnte auf der Theorie des Kegelwinkels  $\theta$  bei Phosphanliganden von *Tolman*<sup>[58]</sup> aufbauen (Schema 3-2) und für Cyclopentadienyle angepasst werden. Dazu müsste allerdings zunächst ein Modellsystem gefunden werden, welches eine vergleichbare Messgröße liefert. Vorzugsweise würde diese Größe aus Festkörperstrukturen von Cyclopentadienylliganden bestimmt werden, um einen möglichst realistischen Messwert zu erhalten. Dabei dürften die Cp-Liganden allerdings nicht durch andere Liganden oder sonstige Einflüsse in ihrer Anordnung gestört werden.

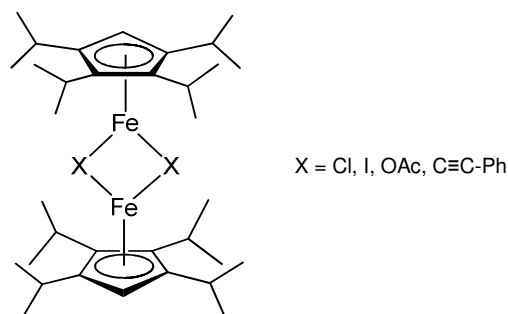


**Schema 3-2.** Bestimmung des Kegelwinkels  $\theta$  an Phosphanliganden nach *Tolman*.<sup>[58]</sup>

Bereits bekannte, sperrige Cyclopentadienylliganden bilden mit Eisen sogenannte Halbsandwichverbindungen, welche eine Bromo-Brücke zwischen zwei Eisenatomen besitzen.<sup>[32b][50][51]</sup> Durch Variation dieser Brückenatome entstehen neue Halbsandwichverbindungen, die Vorteile wie eventuell höhere Ausbeute und Stabilität, erleichterte Handhabung und glatte Folgereaktionen bieten können. Denkbar wären an dieser Stelle

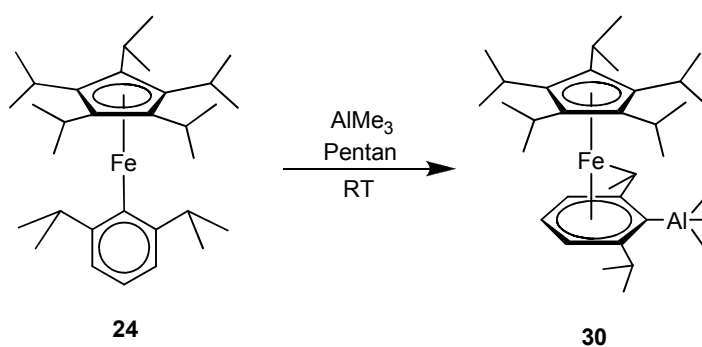


die Synthese von Halbsandwichverbindungen mit Iodo- oder Chloro-Brücken aus geeigneten Ausgangsverbindungen sowie der Austausch mit anderen, anionischen, verbrückenden Gruppen wie Acetat oder Phenylacetylid (Schema 3-3).



**Schema 3-3.** Variation der verbrückenden Gruppe bei Eisen-Halbsandwichkomplexen.

Eine Substanzklasse mit vielversprechenden Folgereaktionen sind die von *Wallasch* beschriebenen Cyclopentadienyl-Eisen-Arylkomplexe, die vor allem von *Weismann* näher untersucht wurden. Diese Komplexe tragen nur zwei Liganden, die nach gängiger Auffassung vier Koordinationsstellen besetzen. Das Eisen-Zentralatom besitzt nur 14 Valenzelektronen und ist damit sehr reaktiv.<sup>[48][59][61][64]</sup> Diese  $\sigma$ -Arylkomplexe weisen zwei unterschiedliche Reaktionsmuster auf. Auf der einen Seite reagiert beispielsweise  ${}^5\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**24**) mit Lewis-Säuren wie Trimethylaluminium unter Umlagerung zu einem  $\sigma/\pi$ -Umlagerungsprodukt (Schema 3-4).<sup>[50]</sup>

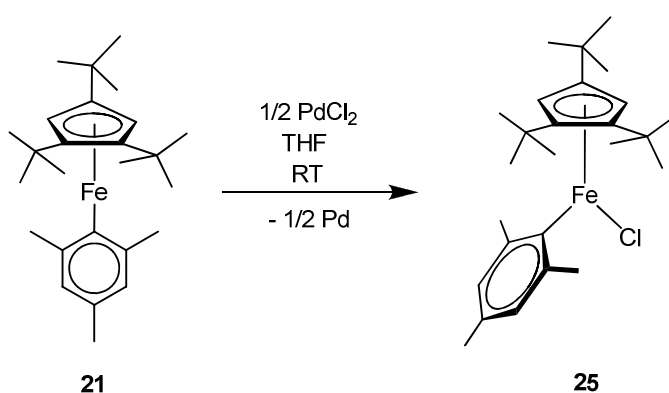


**Schema 3-4.**  $\sigma/\pi$ -Umlagerungsreaktion mit  $\text{AlMe}_3$  zu  ${}^5\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$  (**30**) nach *Weismann*.<sup>[50]</sup>

Diese Umlagerungsreaktion konnte bisher auch erfolgreich mit Cyclopentadienyl-Metallfragmenten<sup>[59]</sup> oder Kupferhalogeniden<sup>[60]</sup> durchgeführt werden. Daher soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob diese Umlagerungsreaktionen mit weiteren

Trialkylaluminium-Verbindungen durchführbar sind und gegebenenfalls die Reaktivität untersucht werden. Dabei sollen auch weitere sperrige Cyclopentadienylliganden eingesetzt werden.

Andererseits hat *Wallasch* gezeigt, dass eine Reaktion von  $\text{Cp}^*\text{Fe}(\sigma\text{-Mesityl})$  (**21**) mit Palladium(II)chlorid nicht unter Bildung eines  $\sigma/\pi$ -Umlagerungsproduktes verläuft.<sup>[64]</sup> Stattdessen bildet sich unter Addition eines Chlorids ein neuartiger Fe(III)-Komplex der Form  $\text{Cp}^*\text{Fe(III)}(\sigma\text{-Mesityl})\text{Cl}$  (**25**), wobei das Palladium(II)chlorid vermutlich zu Palladium(0) reduziert wird (Schema 3-5).



**Schema 3-5.** Oxidation von  $\text{Cp}^*\text{Fe(II)}(\sigma\text{-Mes})$  (**21**) zu  $\text{Cp}^*\text{Fe(III)}(\sigma\text{-Mes})\text{Cl}$  (**25**) nach *Wallasch*.<sup>[64]</sup>

Diese Oxidationsreaktion an Cyclopentadienyl-Eisen- $\sigma$ -Arylkomplexen war bis zu diesem Zeitpunkt noch unbekannt und bedarf weiterer Untersuchungen. Insbesondere soll versucht werden, andere, kostengünstigere Oxidationsmittel einzusetzen und sowohl die Cyclopentadienyl- als auch die Arylliganden zu variieren, um diese interessante Verbindungsklasse um neue Vertreter zu erweitern.

## 4 Neue Cyclopentadienylliganden und deren Sandwichkomplexe mit Eisen, Nickel und Zirconium

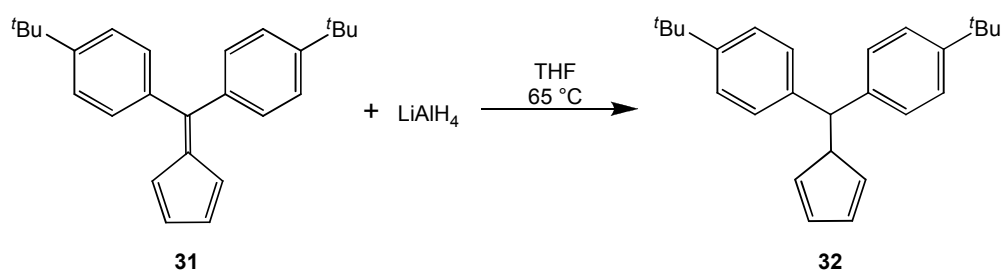
Bei der Herstellung neuer Cyclopentadienylliganden sollte beachtet werden, dass die Synthese möglichst mit wenigen Reaktionsschritten auskommt und auch in größeren Ansätzen durchführbar ist, um gleichzeitig eine größere Menge Ligand synthetisieren zu können. Des Weiteren ist es wünschenswert, wenn die Synthese auf einer bereits bekannten Methode beruht, sodass die Reaktionsbedingungen nur leicht abgewandelt werden müssen. Da bei den meisten Herstellungsmethoden die Cyclopentadiene als Isomere vorliegen, ist eine Charakterisierung über NMR-Spektroskopie durch die Vielzahl an Signalen sehr aufwendig. In Form ihrer Alkalimetallsalze sind die Cyclopentadienide aufgrund ihrer geringen Löslichkeit (z.B. in  $C_6D_6$ ) oder ihrer Reaktivität (z.B. in  $CDCl_3$ , DMSO- $d_6$ ) nur schwierig über NMR-Spektroskopie zu charakterisieren. Es besteht die Möglichkeit, Alkalicyclopentadienid in THF zu lösen und mit einer  $C_6D_6$ -Kapillare ein NMR-Spektrum aufzunehmen. Allerdings beschränkt sich diese Methode nur auf  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie, da durch das THF sehr große und breite Lösungsmittelsignale entstehen. Die Messung eines Spektrums in THF- $d_8$  hingegen ist möglich, jedoch mit hohen Kosten verbunden (etwa 20 € pro Probe). Wegen den genannten Schwierigkeiten erfolgt die Charakterisierung der neuen Cyclopentadienylliganden standardmäßig zunächst ausschließlich über GC oder GC-MS. Anschließend wird der Ligand beispielsweise in Form eines Molybdän-Komplexes  $[Cp^R Mo(CO)_3CH_3]$  oder als Ferrocen  $[(Cp^R)_2Fe]$  bzw. Nickelocen  $[(Cp^R)_2Ni]$  ( $Cp^R$  = beliebig substituierter Cyclopentadienylligand) durch weitere Methoden wie NMR-Spektroskopie oder Röntgenstrukturanalyse untersucht, da dies in den meisten Fällen einfacher ist und eine bessere Charakterisierung ermöglicht.

### 4.1 Der Di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-cyclopentadienylligand

Unser Interesse an paramagnetischen Cyclopentadienyleisen-Komplexen<sup>[32a][48][51]</sup> und Cyclopentadienylradikalen<sup>[31a][70]</sup> bewog uns dazu, ein Ferrocenylderivat des Gombergradikals<sup>[71][72][73]</sup> zu synthetisieren. Dieses Triphenylmethylradikal steht in

Lösung im Gleichgewicht mit seinem unsymmetrischen Dimer, bei welchem ein *para*-Phenylkohlenstoffatom eine Bindung zu dem zentralen Methylenkohlenstoffatom eines zweiten Moleküls ausbildet.<sup>[74][75]</sup> Um Ausgangsverbindungen für die Synthese von Ferrocenyldiarylradikalen herzustellen, wurde Diphenylfulven mit einem *tert*-Butylsubstituenten in *para*-Position verwendet, um die zuvor genannte Nebenreaktion zu vermeiden.

#### 4.1.1 5-Di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-1,3-cyclopentadien (**32**)



**Schema 4-1.** Synthese von 5-Di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-1,3-cyclopentadien (**32**).

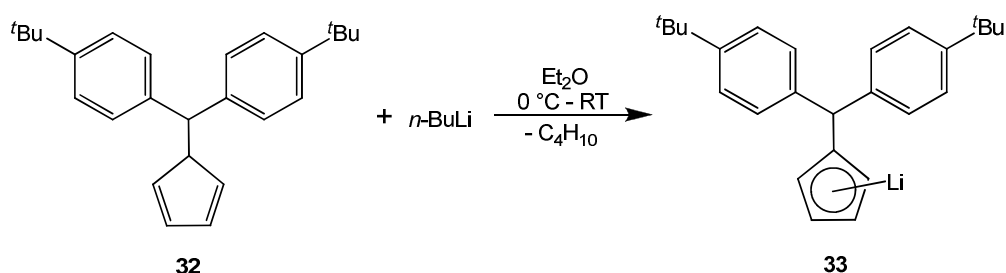
Aus dem bereits im Arbeitskreis vorhandenen 6,6-Di(4-*tert*-butylphenyl)fulven **31** konnte mit einem leichten Überschuss an Lithiumaluminiumhydrid das an der Fulven-doppelbindung hydrierte Produkt **32** synthetisiert werden (Schema 4-1). Dabei zeigte ein Verblässen der zuvor orangefarbenen Reaktionsmischung die fortschreitende Reaktion an. Das Produkt konnte nach wässrig-saurer Aufarbeitung als schwach gelblicher Feststoff in sehr guten Ausbeuten gewonnen werden. Da die Verbindung **32** im nächsten Schritt metalliert und anschließend komplexiert werden sollte, erfolgte eine Charakterisierung ausschließlich über gaschromatographische Methoden (Tabelle 4-1).

**Tabelle 4-1.** GC-Analyse von ((*t*BuPh)<sub>2</sub>CH)CpH (**32**), C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>, M = 344.58 g/mol.

| Retentionszeit t <sub>R</sub> | Verbindung | Anteil |
|-------------------------------|------------|--------|
| 16.755 min                    | <b>31</b>  | 8 %    |
| 16.823 min                    | <b>32</b>  | 92 %   |

#### 4.1.2 Lithium-di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-cyclopentadienid (33)

Das zuvor hergestellte Cyclopentadien **32** wurde bei niedriger Temperatur mit *n*-Butyllithium versetzt, um ein Lithium-Salz zu erhalten. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Reaktionsfarbe von gelb zu orange wechselte. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte in guten Ausbeuten ein farbloser Feststoff gewonnen werden, welcher mit Pentan gewaschen wurde (Schema 4-2).



Schema 4-2. Synthese von Lithium-di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-cyclopentadienid (**33**).

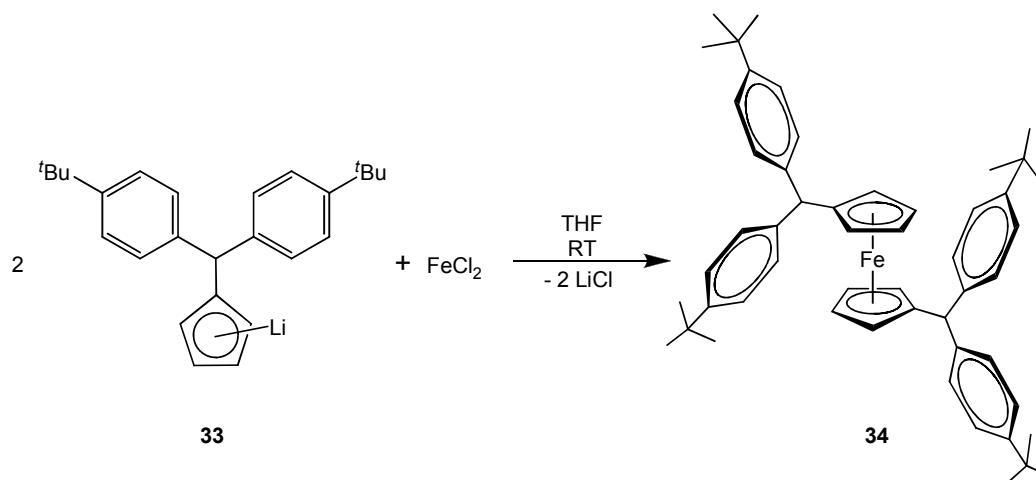
Das entstandene Produkt wurde abermals durch ein Gaschromatogramm charakterisiert. Dazu wurde eine Probe von **33** hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Die Retentionszeit stimmte mit der des Cyclopentadiens **32** überein, sodass von einer erfolgreichen Umsetzung ausgegangen werden konnte (Tabelle 4-2).

Tabelle 4-2. GC-Analyse von  $[(^t\text{BuPh})_2\text{CH}]\text{CpLi}$  (**33**) nach Hydrolyse,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Li}$ ,  $M = 350.51 \text{ g/mol}$ .

| Retentionszeit $t_R$ | Verbindung | Anteil |
|----------------------|------------|--------|
| 16.823 min           | 32         | 100 %  |

#### 4.1.3 Bis[di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-cyclopentadienyl]eisen(II) (34)

Zur Synthese des Ferrocens **34** wurde eine Mischung aus dem Lithium-Salz **33** und wasserfreiem Eisen(II)chlorid bei Raumtemperatur in THF für 18 Stunden gerührt. Das gewünschte Produkt konnte mit Pentan extrahiert werden und wurde nochmals aus Pentan umkristallisiert. Dadurch konnten bei niedrigen Temperaturen gelbe, plättchenförmige Kristalle in guten Ausbeuten gewonnen werden (Schema 4-3).



**Schema 4-3.** Synthese von Bis[di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-cyclopentadienyl]eisen(II) (**34**).

Durch  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie konnte das Produkt als das gewünschte Ferrocen **34** charakterisiert werden. Bei der Zuordnung der Signale half ein HMQC-Spektrum.

**Tabelle 4-3.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $(\text{tBuPh})_2\text{CHCp}_2\text{Fe}$  (**34**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                          |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|------------------------------------|
| 7.26                        | d             | 8H       | 7.6                         | Aryl-H                             |
| 7.03                        | d             | 8H       | 7.7                         | Aryl-H                             |
| 4.79                        | s             | 2H       | -                           | $\text{CH}(\text{Aryl})_2$         |
| 3.95                        | s, br         | 8H       | -                           | Cp-H                               |
| 1.30                        | s             | 36H      | -                           | $\text{CH}_3$ , <i>tert</i> -butyl |

Für das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergeben sich die zu erwartenden Signale (Tabelle 4-3). Die Protonen der Phenylringe treten als zwei Signale bei 7.26 ppm und 7.03 ppm auf. Dabei sind jeweils die beiden der *tert*-Butylgruppe benachbarten Protonen chemisch äquivalent, sowie die beiden Protonen in *meta*-Position zur *tert*-Butylgruppe. Die beiden Methylprotonen erzeugen ein Singulett bei 4.79 ppm. Die Signale der vier Cp-Ringprotonen fallen zu einem breiten Singulett bei 3.95 ppm zusammen. Schlussendlich kann die Resonanz bei höchstem Feld (1.30 ppm) den *tert*-Butylsubstituenten zugeordnet werden.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten neun Signale, da nach Studium des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ebenfalls von einem Zusammenfallen der vier unsubstituierten Cp-Ringatome ausgegangen werden kann (Tabelle 4-4). Bei tiefstem Feld, bei 148.7 ppm und 142.2 ppm, treten die beiden quartären Kohlenstoffatome der Arylsubstituenten in Resonanz. Von den vier unsubstituierten Kohlenstoffen des Arylsubstituenten sind wieder je zwei chemisch äquivalent und erzeugen deshalb nur zwei Signale bei 128.4 ppm und 124.9 ppm. Die Signale für den Cyclopentadienylring erscheinen bei 70.5 ppm (substituiertes Kohlenstoffatom) und 69.0 ppm (unsubstituierte Kohlenstoffatome). Diese Signale konnten anhand eines HMQC-Spektrums zugeordnet werden. Bei 50.9 ppm treten die beiden Methylkohlenstoffatome der Substituenten in Resonanz. Schließlich erhält man bei hohem Feld zwei Signale für den *tert*-Butylsubstituenten: ein Signal niedriger Intensität bei 34.5 ppm für das quartäre Kohlenstoffatom und ein intensitätsstarkes Signal bei 31.6 ppm für die Methylgruppen des Substituenten.

**Tabelle 4-4.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(^t\text{BuPh})_2\text{CHCp}_2\text{Fe}$  (**34**) (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

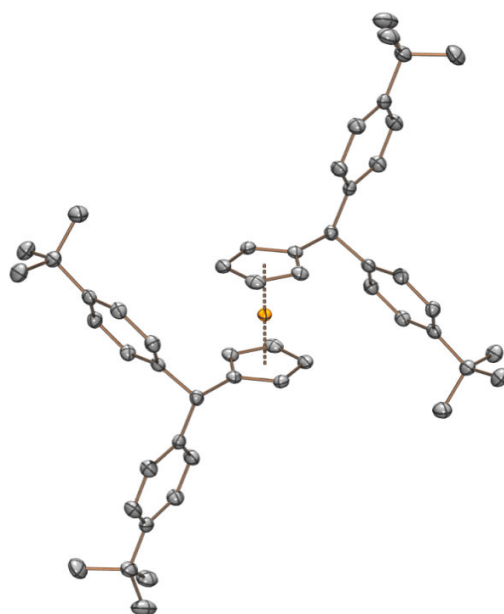
| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                          |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 148.7                       | $\text{C}_q$ , Aryl                |
| 142.2                       | $\text{C}_q$ , Aryl                |
| 128.4                       | CH, Aryl                           |
| 124.9                       | CH, Aryl                           |
| 70.5                        | $\text{C}_q$ , Cp                  |
| 69.0                        | CH, Cp                             |
| 50.9                        | $\text{CH}(\text{Aryl})_2$         |
| 34.5                        | $\text{C}_q$ , <i>tert</i> -butyl  |
| 31.6                        | $\text{CH}_3$ , <i>tert</i> -butyl |

Die NMR-Spektren zeigen bereits eine hohe Reinheit des Produktes, da Fremdsignale fehlen. Die Elementaranalyse (Tabelle 4-5) stimmt sehr gut mit den Theoriewerten überein.

**Tabelle 4-5.** Elementaranalyse von  $((^t\text{BuPh})_2\text{CHCp})_2\text{Fe}$  (**34**),  $\text{C}_{52}\text{H}_{62}\text{Fe}$ ,  $M = 742.99$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 84.05 % | 8.43 % |
| gefunden  | 83.92 % | 8.35 % |

Durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen aus Pentan können diffraktometer-taugliche Kristalle gewonnen werden. Die gelben, plättchenförmigen Kristalle der Raumgruppe  $P2_1/n$  ergaben auf dem Diffraktometer einen Datensatz von sehr guter Qualität ( $R$ -Wert = 0.027). Der Komplex **34** zeigt in der Festkörperstruktur die erwartete  $\eta^5$ -Koordination der Cyclopentadienylringe. Aufgrund der sehr sperrigen Substituenten sind diese auf gegenüberliegenden Seiten des Moleküls angeordnet. So entstehen ein Torsionswinkel von  $180^\circ$  zwischen den beiden Substituenten und eine gestaffelte Anordnung der beiden Cyclopentadienylringe (Abbildung 4-1). Der Abstand zwischen dem Eisen und dem Cp-Centroid beträgt  $1.658 \text{ \AA}$ , was dem Abstand beim unsubstituierten Ferrocen ( $1.66 \text{ \AA}$ ) entspricht<sup>[30]</sup> (Tabelle 4-6).

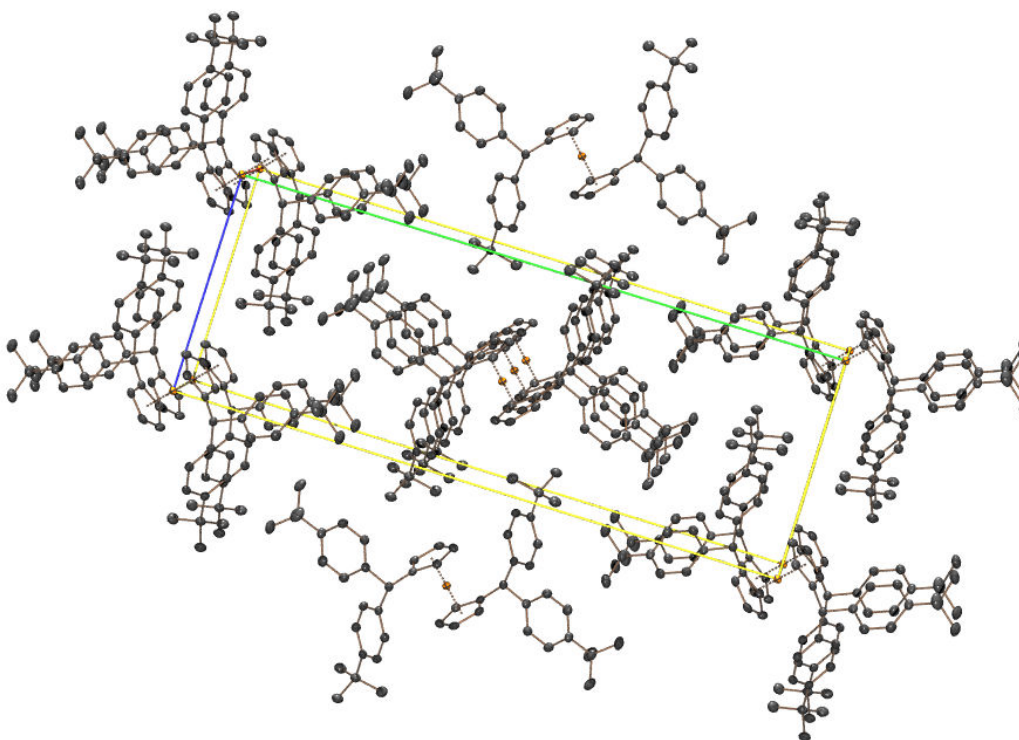
**Abbildung 4-1.** Festkörperstruktur von  $((^t\text{BuPh})_2\text{CHCp})_2\text{Fe}$  (**34**).



**Tabelle 4-6.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $((t\text{BuPh})_2\text{CHCp})_2\text{Fe}$  (**34**).

|  | Abstand | Winkel         |      |
|--|---------|----------------|------|
| Fe-Cp <sub>cent</sub>                  | 1.658 Å | Torsionswinkel | 180° |
| Cp <sub>cent</sub> -Cp <sub>cent</sub> | 3.315 Å |                |      |

Das Molekül besitzt ein Symmetriezentrum am Eisenatom. In einer Elementarzelle befindet sich ein Molekül im Zentrum der Zelle und acht weitere jeweils mit dem Eisenatom auf den Eckpunkten der Zelle (Abbildung 4-2).

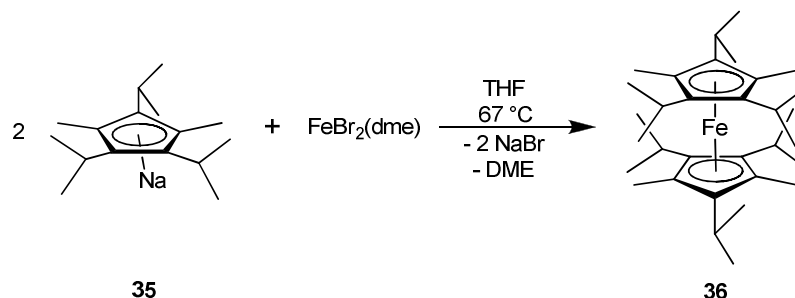


**Abbildung 4-2.** Elementarzelle der Festkörperstruktur von  $((t\text{BuPh})_2\text{CHCp})_2\text{Fe}$  (**34**).

Während Ferrocen selbst und in der Regel auch substituierte Derivate recht leicht sublimierbar sind, zeigt dieses Ferrocenderivat **34** keine Sublimationstendenz. Die Verbindung ist bis mindestens 180 °C stabil; sie zeigt in diesem Bereich weder einen Schmelzpunkt noch Zersetzung.

## 4.2 Der 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienylligand

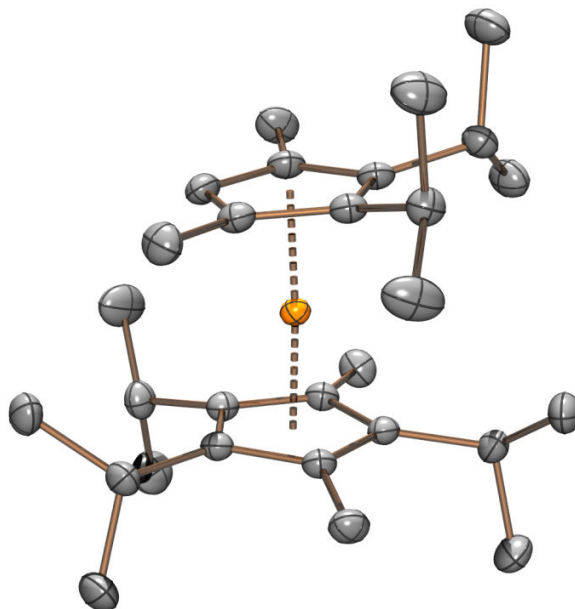
Schon seit einiger Zeit ist der 2,3,5-Triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienylligand ( $\frac{3}{2}\text{Cp}$ ) in Form seines Natriumsalzes **35** bekannt und auch das entsprechende Ferrocenderivate **36** wurde bereits beschrieben (Schema 4-4).<sup>[35]</sup> Bisher konnte jedoch noch keine Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung angefertigt werden.



Schema 4-4. Synthese von  $(\frac{3}{2}\text{Cp})_2\text{Fe}$  (**36**) nach Sitzmann *et al.*<sup>[35]</sup>

Aus einem vermutlich mehr als fünf Jahre bei tiefer Temperatur gelagerten Kristallisationsansatz gelang es nun, einige wenige Kristalle zu gewinnen, von welchen eine Röntgenstruktur angefertigt werden konnte. Dabei zeigte sich nicht das erwartete komplett substituierte Ferrocen **36**, sondern das in Abbildung 4-3 dargestellte Derivat **37**. Dieses unterscheidet sich durch das Fehlen einer Isopropylgruppe von dem bereits bekannten Derivat **36**. Bei späteren Synthesen mit noch vorhandenem  $\frac{3}{2}\text{Cp}$ -Salz konnte die Beobachtung gemacht werden, dass das Natrium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienid als Verunreinigung (etwa 5-10 %) ebenfalls enthalten ist. Dies erklärt, wie es zur Bildung des vorliegenden Derivates kam. Durch statistische Verteilung sowie aus sterischen Gründen bildet sich neben dem Ferrocen **36** auch das weniger sperrig substituierte Ferrocen **37** aus. Dieses zeigt durch den  $\frac{2}{2}\text{Cp}$ -Liganden eine bessere Kristallisationstendenz als das Ferrocen mit zwei  $\frac{3}{2}\text{Cp}$ -Liganden, was später bei der Synthese eines Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexes ebenfalls beobachtet wurde (Kapitel 5.5). Ein Ferrocen mit zwei  $\frac{2}{2}\text{Cp}$ -Liganden würde voraussichtlich eine nochmals verbesserte Kristallisationstendenz zeigen, jedoch ist die Bildung eines solchen Ferrocens aufgrund der geringen Menge an  $\text{Na}_2\frac{2}{2}\text{Cp}$  (**38**) im Vergleich zu  $\text{Na}_2\frac{3}{2}\text{Cp}$  (**35**) (ca. 5 %) statistisch gesehen recht unwahrscheinlich.

Die in Abbildung 4-3 dargestellte Festkörperstruktur zeigt die erwartete gestaffelte Konformation der beiden Cyclopentadienylligand. Dabei steht die freie Isopropylgruppe des unteren  $\frac{3}{2}\text{Cp}$ -Liganden genau zwischen den beiden Isopropylsubstituenten des  $\frac{2}{2}\text{Cp}$ -Liganden. Bemerkenswert ist, dass der Abstand zwischen dem  $\frac{3}{2}\text{Cp}$ -Centroid und dem Eisenzentrum mit 1.690 Å etwas geringer ist als der  $\text{Fe}-\frac{2}{2}\text{Cp}_{\text{cent}}$ -Abstand (1.696 Å). Dies könnte bedeuten, dass der höher alkylierte Cyclopentadienylring das Eisenatom wohl etwas stärker bindet und damit der bessere Elektronendonator ist. Aufgrund der beiden ungleichen Cyclopentadienylliganden sind die beiden Ringebenen nicht genau parallel zueinander angeordnet, sondern in einem Winkel von 4.99°. Daraus ergibt sich für die  $\frac{2}{2}\text{Cp}_{\text{cent}}-\text{Fe}-\frac{3}{2}\text{Cp}_{\text{cent}}$ -Achse ein Winkel von 176.45° (Tabelle 4-7).



**Abbildung 4-3.** Festkörperstruktur von  $(\frac{2}{2}\text{Cp})(\frac{3}{2}\text{Cp})\text{Fe}$  (37).

**Tabelle 4-7.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $(\frac{2}{2}\text{Cp})(\frac{3}{2}\text{Cp})\text{Fe}$  (37).

|   | Abstand |   | Winkel  |
|---|---------|---|---------|
| $\text{Fe}-\frac{2}{2}\text{Cp}_{\text{cent}}$    | 1.696 Å | $\text{Cp}_{\text{plane}}-\text{Cp}_{\text{plane}}$                               | 4.99°   |
| $\text{Fe}-\frac{3}{2}\text{Cp}_{\text{cent}}$    | 1.690 Å | $\frac{2}{2}\text{Cp}_{\text{cent}}-\text{Fe}-\frac{3}{2}\text{Cp}_{\text{cent}}$ | 176.45° |
| $\text{Cp}_{\text{cent}}-\text{Cp}_{\text{cent}}$ | 3.386 Å |   |         |

Es stellte sich nun die Frage, ob der in der Struktur beobachtete  $\frac{1}{2}\text{Cp}$ -Ligand durch eine chemische Synthese in reiner Form erhalten werden kann. Dies wurde von *Becker* im Rahmen ihrer Diplomarbeit erforscht.<sup>[69]</sup> Am besten eignet sich dazu das schon seit einiger Zeit bekannte 3,4-Diisopropyl-2,5-dimethyl-cyclopent-2-en-1-on<sup>[35]</sup> als Ausgangsverbindung. Durch Hydrierung mit Lithiumaluminiumhydrid und anschließende Metallierung mit Natriumamid konnte erstmals der 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienylligand hergestellt werden. Ausgehend von diesem Cyclopentadienylliganden konnten nun das entsprechende Ferrocen sowie das Cobaltocen synthetisiert und nahezu vollständig charakterisiert werden.<sup>[69]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmalig das von *Becker* hergestellte Ferrocen **39** kristallographisch untersucht werden sowie der entsprechende Nickel(II)komplex **40** synthetisiert und charakterisiert werden.

#### 4.2.1 Festkörperstruktur von Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)eisen(II) (**39**)

Die für eine Kristallstrukturanalyse geeigneten Kristalle konnten durch Sublimation in einer Glasampulle bei 80 °C erhalten werden. Die gelb-orangefarbenen Nadeln kristallisieren in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Struktur im Festkörper zeigt das typische metallocenartige Aussehen. Durch die sperrigen Substituenten entsteht eine gestaffelte Anordnung der Cyclopentadienylliganden; das Eisenatom residiert auf einem Inversionszentrum (Abbildung 4-4).

**Tabelle 4-8.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $(\frac{1}{2}\text{Cp})_2\text{Fe}$  (**39**).

| Abstand                                |         | Winkel                                    |        |
|--|---------|---|--------|
| Fe-Cp <sub>cent</sub>                  | 1.674 Å | Cp <sub>cent</sub> -Fe-Cp <sub>cent</sub> | 180°   |
| Cp <sub>cent</sub> -Cp <sub>cent</sub> | 3.348 Å | Cp <sub>plane</sub> -iPr                  | 18.87° |
| Cp <sub>plane</sub> -iPr               | 0.329 Å |   |        |

Der Abstand zwischen dem Eisenzentralatom und dem Cyclopentadienylcentroid beträgt 1.674 Å (Tabelle 4-8). Die Isopropylgruppen können dabei in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegen. Durch diese Fehlordnung vergrößern sich die Ellipsoide der Methylgruppen der Isopropylsubstituenten.

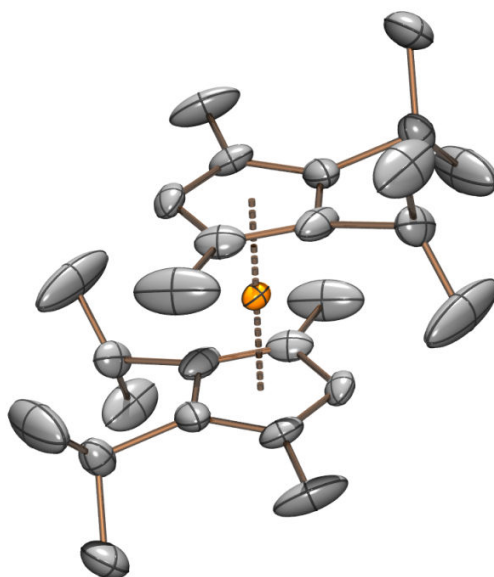
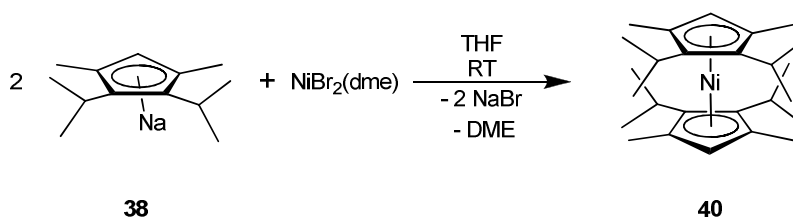


Abbildung 4-4. Festkörperstruktur von  $(\text{}^2\text{Cp})_2\text{Fe}$  (**39**).

Die beiden Isopropylgruppen eines Cyclopentadienylliganden sind stark aus der Ringebene ausgelenkt. Die Abwinklung kann bis zu  $18.87^\circ$  betragen, was  $0.329 \text{ \AA}$  entspricht.

#### 4.2.2 Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**40**)

Nach der erfolgreichen Komplexierung des  $\text{}^2\text{Cp}$ -Liganden an Eisen und Cobalt durch *Becker*<sup>[69]</sup> sollte auch das entsprechende Nickelocen dargestellt und untersucht werden. Dies gelang bei analogen Reaktionsbedingungen durch Umsetzung von  $\text{Na}^2\text{Cp}$  mit  $\text{NiBr}_2(\text{dme})$  in THF bei Raumtemperatur (Schema 4-5).



Schema 4-5. Synthese von Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**40**).

Bereits nach kurzer Reaktionsdauer färbte sich die Reaktionsmischung dunkelgrün. Nach 18 Stunden konnte das Produkt durch Extraktion mit Pentan gewonnen werden und bei -30 °C wurden dunkelgrüne Kristalle von **40** erhalten.

Bei diesem Nickelocen handelt es sich wie erwartet um einen 20 Valenzelektronenkomplex. Damit zählen Nickelocene zu den valenzelektronenreichsten Metallocenen.<sup>[76]</sup> Durch die Ligandenfeldaufspaltung sind die beiden  $e_{1g}$ -Orbitale entartet und jeweils mit einem Elektron besetzt. Durch diese beiden Singly Occupied Molecular Orbitals (SOMOs) ergibt sich eine paramagnetische Verbindung, welche ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 4-9) mit großen chemischen Verschiebungen, ebenso wie für Nickelocen<sup>[77][78][79]</sup> und andere Nickelocenderivate<sup>[80]</sup> zeigt. Diese extrem großen Verschiebungen resultieren aus einer Übertragung von Elektronenspindichte der  $e_{1g}$ -Niveaus in die  $\pi^*$ -Orbitale der Cyclopentadienyl-liganden.<sup>[80]-[87]</sup>

Die Zuordnung der Signale der paramagnetischen Substanz (Tabelle 4-9) ist schwierig und lässt sich nur durch Vergleiche mit den Spektren von Nickelocen und anderer substituierter Derivate bewerkstelligen (Tabelle 4-10).

**Tabelle 4-9.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $(\zeta_2\text{Cp})_2\text{Ni}$  (**40**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Integral | Halbwertsbreite (Hz) | Zuordnung                 |
|-----------------------------|----------|----------------------|---------------------------|
| 224.30                      | 12H      | 1025                 | $\text{CH}_3$ , methyl    |
| 37.07                       | 4H       | 304                  | CH, isopropyl             |
| 17.65                       | 12H      | 401                  | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 10.29                       | 12H      | 507                  | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| -244.95                     | 2H       | 2507                 | Cp-H                      |

Da bei der Vergleichsverbindung 1,1'-Diethyl-oktamethylnickelocen die beiden Signale bei tiefstem Feld (238 ppm bzw. 231 ppm) von den ringgebundenen Methylgruppen herühren, kann das Signal bei 224.30 ppm den Methylsubstituenten von **40** zugeordnet werden. Ist diese Methylgruppe durch eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe vom Ring getrennt, so verschiebt sich das entsprechende Signal zu höherem Feld (23 ppm bei  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ni}$ ). Somit kann angenommen werden, dass die beiden Signale bei 17.65 ppm und 10.29 ppm von den

Methylgruppen der Isopropylsubstituenten erzeugt werden. Das Methinproton ist durch sein kleineres Integral sehr gut zu unterscheiden und tritt bei 37.07 ppm in Resonanz. Da beim unsubstituierten Nickelocen das Signal der Cp-Ring-Protonen sehr stark hochfeldverschoben vorliegt (-257.44 ppm), kann bei Verbindung **40** davon ausgegangen werden, dass das Signal bei -244.95 ppm von den beiden Ringprotonen stammt.

**Tabelle 4-10.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Nickelocen  $(\text{Cp})_2\text{Ni}^{[78]}$  und 1,1'-Diethyl-octamethylnickelocen  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2\text{Ni}^{[80]}$  (200 MHz, THF-d<sub>8</sub>, 300 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) |   | Zuordnung                |
|-----------------------------|---|--------------------------|
| $(\text{Cp})_2\text{Ni}$    | $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{Ni}^a$ |                          |
| -                           | 238   | CH <sub>3</sub> , methyl |
| -                           | 231   | CH <sub>3</sub> , methyl |
| -                           | 102   | CH <sub>2</sub> , ethyl  |
| -                           | 23  | CH <sub>3</sub> , ethyl  |
| -257.44                     | -   | Cp-H                     |

<sup>a</sup> Verschiebungen aus Graphik abgelesen, genaue Werte in der Literatur nicht angegeben

Das dargestellte Nickelocenderivat **40** kann in bereits guter Reinheit aus Pentan bei tiefer Temperatur kristallisiert werden. Eine weitere Steigerung der Reinheit kann jedoch durch Sublimation bei 120 °C in einer Glasampulle ( $10^{-2}$  mbar) erzielt werden. Dabei scheiden sich an der Glaswand sehr dünne, hellgrüne analysenreine Plättchen ab (Tabelle 4-11), welche jedoch für eine Kristallstrukturanalyse meist ungeeignet sind.

**Tabelle 4-11.** Elementaranalyse von  $(\frac{2}{2}\text{Cp})_2\text{Ni}$  (**40**),  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Ni}$ ,  $M = 413.37$  g/mol.

|           | C       | H       |
|-----------|---------|---------|
| berechnet | 75.56 % | 10.24 % |
| gefunden  | 75.59 % | 10.02 % |

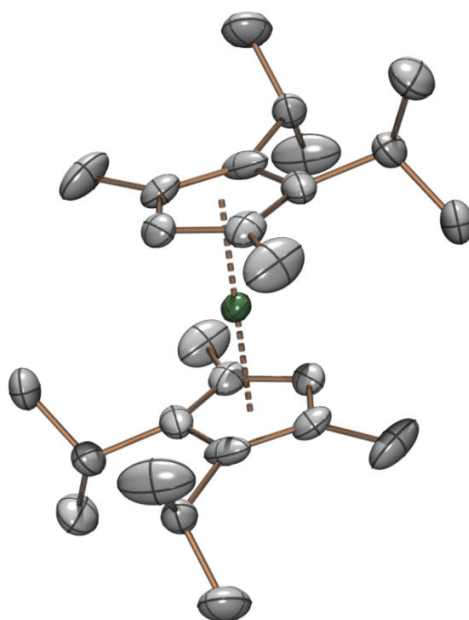
Der Schmelzpunkt von Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**40**) liegt bei 116-118 °C. Bei Kontakt mit Feuchtigkeit oder Sauerstoff zeigt der Komplex nach einigen Minuten eine Braunfärbung.

Nach einigen Bemühungen konnten durch Sublimation diffraktometertaugliche Kristalle von **40** gewonnen werden. Die Molekülstruktur liefert einen Abstand von 1.836 Å zwischen dem Nickelatom und dem Cp-Centroid (Tabelle 4-12). Durch den größeren Abstand der beiden Cyclopentadienylliganden zueinander, im Vergleich zum Ferrocen **39**, werden die sterische anspruchsvollen Isopropylsubstituenten nur noch sehr wenig aus der Ringebene ausgelenkt (0.009 Å bzw. 0.194 Å).

**Tabelle 4-12.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $(\zeta^2\text{Cp})_2\text{Ni}$  (**40**).

| Abstand                                |         | Winkel                                    |      |
|--|---------|---|------|
| Ni-Cp <sub>cent</sub>                  | 1.836 Å | Cp <sub>cent</sub> -Fe-Cp <sub>cent</sub> | 180° |
| Cp <sub>cent</sub> -Cp <sub>cent</sub> | 3.673 Å |   |      |
| Cp <sub>plane</sub> -iPr1              | 0.194 Å |   |      |
| Cp <sub>plane</sub> -iPr2              | 0.009 Å |   |      |

Die Festkörperstruktur ist in Abbildung 4-5 graphisch dargestellt. Man erkennt die gerade Centroid-Nickel-Centroid-Achse des Moleküls. Damit besitzt die Struktur ein Inversionszentrum im Nickelatom.



**Abbildung 4-5.** Festkörperstruktur von  $(\zeta^2\text{Cp})_2\text{Ni}$  (**40**).



Dieses Metallocen konnte sowohl mit Eisen (**39**) und Nickel (**40**), also auch bereits mit Cobalt<sup>[69]</sup> synthetisiert werden. Für alle drei Verbindungen wurden Festkörperstrukturen erhalten, sodass diese im Folgenden miteinander verglichen werden können. Deutliche Unterschiede sieht man vor allem in den Metall-Cp-Abständen (Tabelle 4-13).

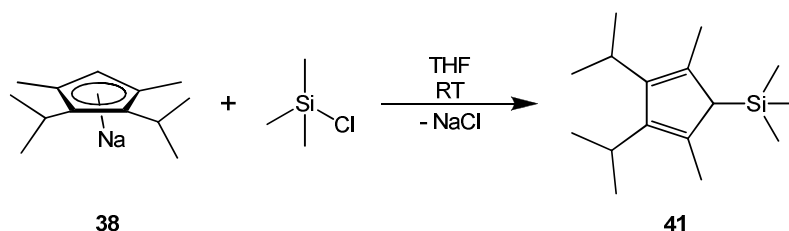
**Tabelle 4-13.** Vergleich der Fe-Cp<sub>cent</sub>-Abstände der Festkörperstrukturen von (Cp)<sub>2</sub>Fe (**39**), (Cp)<sub>2</sub>Co<sup>[69]</sup> und (Cp)<sub>2</sub>Ni (**40**).

|                       | Abstand |
|-----------------------|---------|
| Fe-Cp <sub>cent</sub> | 1.674 Å |
| Co-Cp <sub>cent</sub> | 1.749 Å |
| Ni-Cp <sub>cent</sub> | 1.836 Å |

Diese steigen mit der Größe des Übergangsmetallatoms stetig an. Damit verbunden ergibt sich für das Nickelocen **40** die kleinste Auslenkung der Isopropylgruppen, da diesen durch den größeren Abstand der Cyclopentadienylliganden nun mehr Raum zur Verfügung steht. Dementsprechend liegt die größte Auslenkung beim Ferrocen **39** vor.

#### 4.2.3 (2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconiumtrichlorid (**42**)

Der in diesem Kapitel vorgestellte 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienylligand eignet sich in Form seines Natriumsalzes sehr gut als Ausgangsverbindung, um an 5-Position einen weiteren, sperrigen Substituenten einzufügen, sofern dies nicht bereits auf der Stufe des Cyclopentenons **28** erfolgen kann. In einem ersten Versuch konnte erfolgreich eine Trimethylsilylgruppe in dieser Position eingefügt werden, womit sich ein neuer, bisher unbekannter Ligand ergibt, welcher im Folgenden in verschiedenen Komplexsynthesen erfolgreich eingesetzt werden konnte.



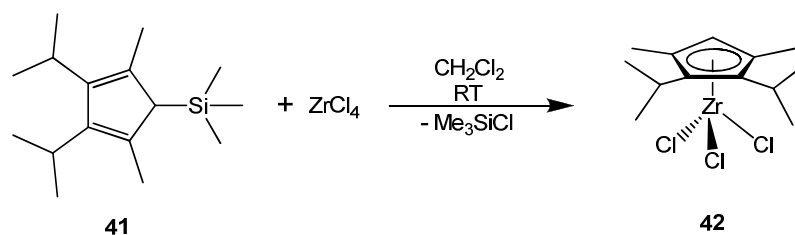
**Schema 4-6.** Synthese von 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (**41**).

Nach Reaktion von  $\text{Na}_2\text{Cp}$  (**38**) mit Trimethylchlorsilan in THF, konnte nach einer Reaktionszeit von 18 h das Ausfallen eines Feststoffes beobachtet werden (Schema 4-6). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Produkt konnte mit Pentan aus dem Rückstand extrahiert werden. Eine Analyse über GC-MS (Tabelle 4-14) zeigte zum einen das Vorliegen des gewünschten Produktes, zum anderen dessen hohe Reinheit.

**Tabelle 4-14.** GC-MS-Analyse von  $\text{H}_2^2\text{Cp}^{\text{TMS}}$  (**41**),  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Si}$ ,  $M = 250.55$  g/mol.

| Retentionszeit $t_R$ | Verbindung | m/z | Anteil |
|----------------------|------------|-----|--------|
| 16.13 min            | <b>50</b>  | 250 | 97 %   |

Das entstandene 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (**41**) wurde anschließend in analoger Prozedur zu Schäfer<sup>[88]</sup> in Dichlormethan mit Zirconiumtetrachlorid umgesetzt (Schema 4-7). Dabei färbte sich die Reaktionsmischung sehr rasch dunkel-violett. Nach 18-stündiger Reaktion konnte das Produkt mit Dichlormethan extrahiert werden. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum führte zu einem dunkel-violetten, kristallinen Feststoff.



**Schema 4-7.** Synthese von Trichloro(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconium (**42**).

Die Elementaranalyse des Rohproduktes (Tabelle 4-15) zeigt eine Zusammensetzung der Form  $[\text{}^2\text{CpZrCl}_3]$ .

**Tabelle 4-15.** Elementaranalyse von  $\text{}^2\text{CpZrCl}_3$  (**42**),  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{Zr}$ ,  $M = 374.91$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 41.64 % | 6.66 % |
| gefunden  | 40.74 % | 6.71 % |

Allerdings zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zwei unterschiedliche Signalsätze im Verhältnis von etwa 2:1. Dies ist entweder auf das Vorliegen zweier strukturell unterschiedlicher Komplexe der Form  $[\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_3]_x$  ( $x = 1, 2, 3, \dots$ ) zurückzuführen oder auf das Vorhandensein eines dreikernigen Komplexes, ähnlich dem reduzierten Zirconiumkomplex  $[\text{Cp}^*_3\text{ZrCl}_2]_3$  von Schäfer.<sup>[88]</sup> Dabei weist ein Cyclopentadienylligand durch eine unsymmetrische Koordination eine leicht unterschiedliche chemische Verschiebung im Gegensatz zu den beiden restlichen auf. Obwohl das Rohprodukt bereits in kristalliner Form vorlag, konnten weder durch Kristallisationsversuche unterschiedlichster Art noch durch Sublimation diffraktometertaugliche Kristalle gewonnen werden.

Auch ESI-Massenspektren lieferten zunächst keine weiteren Hinweise. Wird der vorhandene Komplex zur Messung in Tetrahydrofuran gelöst, erhält man nach wenigen Sekunden eine gelbe Lösung. Dies lässt darauf schließen, dass sich der Komplex zersetzt hat. Auch die mit dieser Lösung gemessenen Massenspektren weisen darauf hin: es werden keine Massen erhalten, die dem Komplex oder einem Fragment zugeordnet werden können. In Pentan ist der Komplex mäßig löslich, was für eine ESI-MS-Messung eigentlich ausreichend ist. Jedoch kann in diesem unpolaren Lösungsmittel der Komplex nicht ionisiert werden, so dass keine Detektion der Verbindung oder entstandener Fragmente möglich ist.

Eine Messung in Dichlormethan erbrachte Hinweise auf das Vorliegen unterschiedlicher Oligomeren sowie eine gute Übereinstimmung mit den simulierten Daten. (Abbildung 4-6).

Trotz schwacher Signalintensitäten konnte ein Signal mit  $m/z = 374.9$  gefunden werden, welches den Molekülpeak der Verbindung der Form  $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_3$  anzeigt. Weiterhin wurde das Spektrum des monomeren Komplexes **42a** simuliert (Abbildung 4-7). Da diese beiden Spektren nahezu übereinstimmen, kann davon ausgegangen werden, dass das Monomere des gewünschten Komplexes **42a** in sehr geringer Intensität vorliegt. Die leichten Unterschiede im Signalmuster bei gemessener und simulierter Aufspaltung könne damit erklärt werden, dass die Intensität des gemessenen Spektrums relativ gering ist. Somit kommt es zu Signalüberlagerungen mit dem Hintergrund bzw. Rauschen.

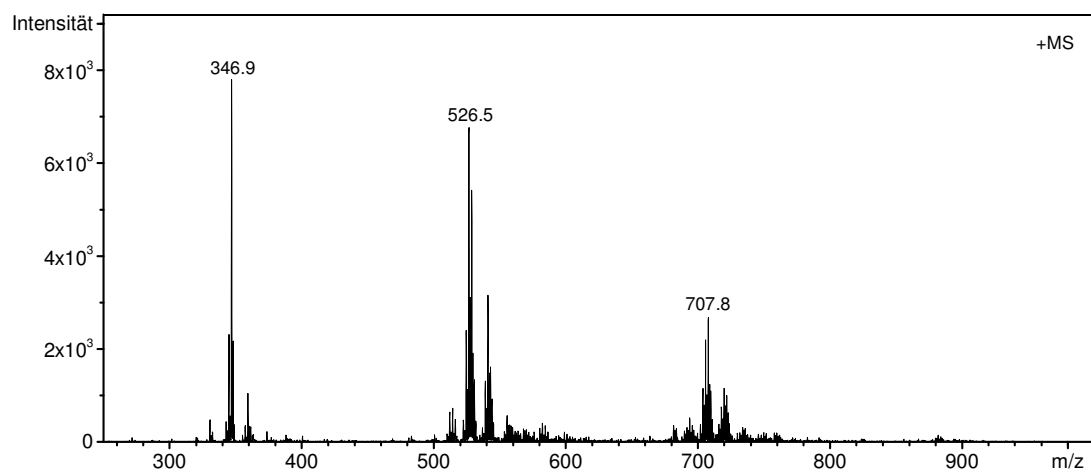


Abbildung 4-6: ESI-MS-Spektrum von Versuch 42.

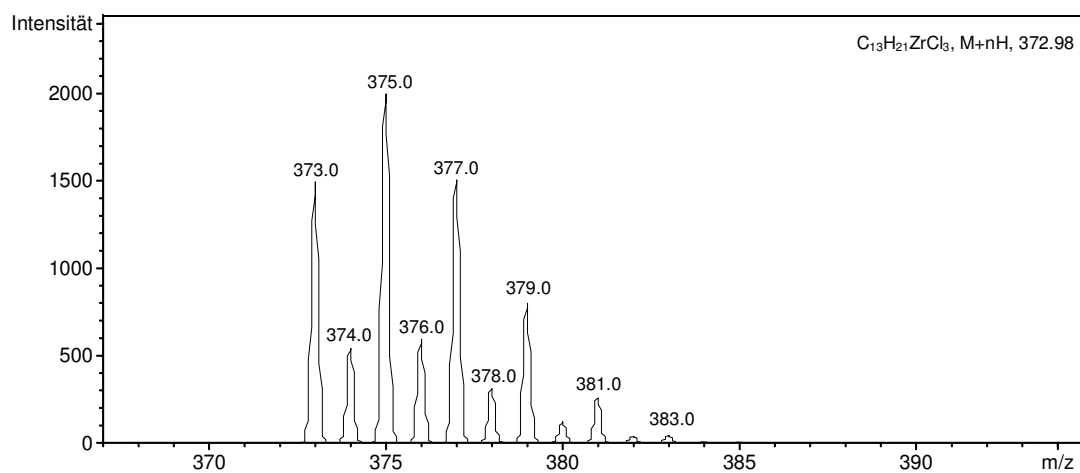
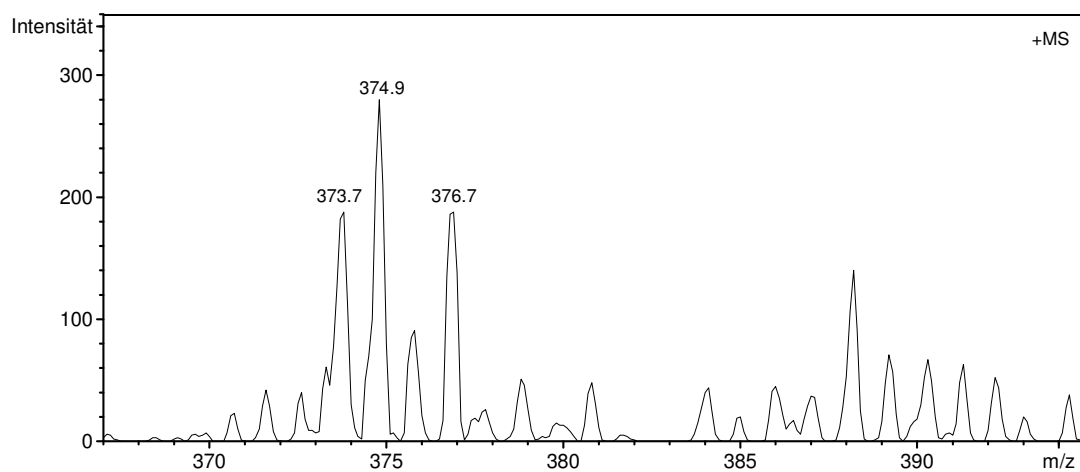
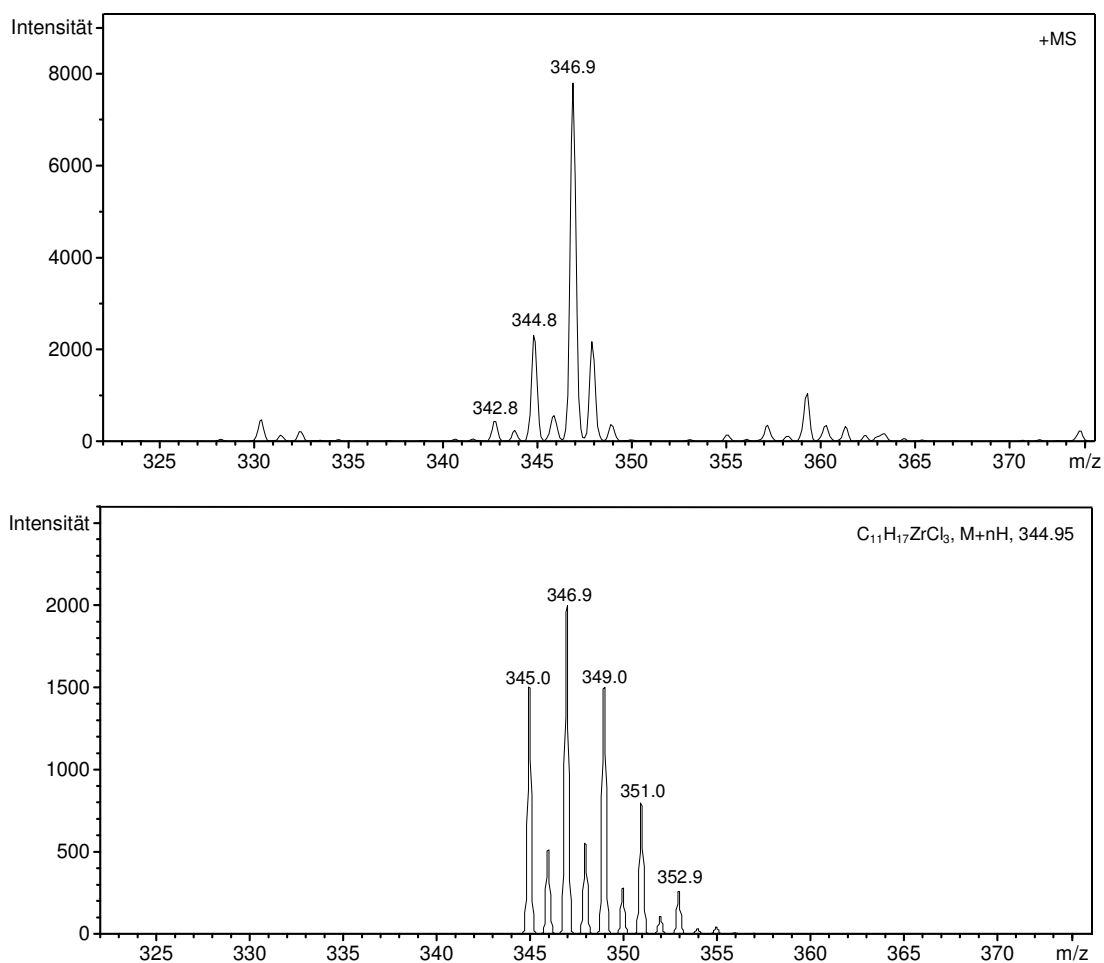


Abbildung 4-7: Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ESI-MS Spektrum von 42a.

Das Signal mit der höchsten Intensität bei  $m/z = 346.9$  kann einem Fragment dieses Komplexes zugeordnet werden. Durch Abspaltung von formal zwei  $\text{CH}_2$ -Einheiten (eventuell als Ethylen aus Isopropyl) kann die gefundene Masse mit der Summenformel  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ZrCl}_3 + \text{H}^+$  simuliert werden (Abbildung 4-8).

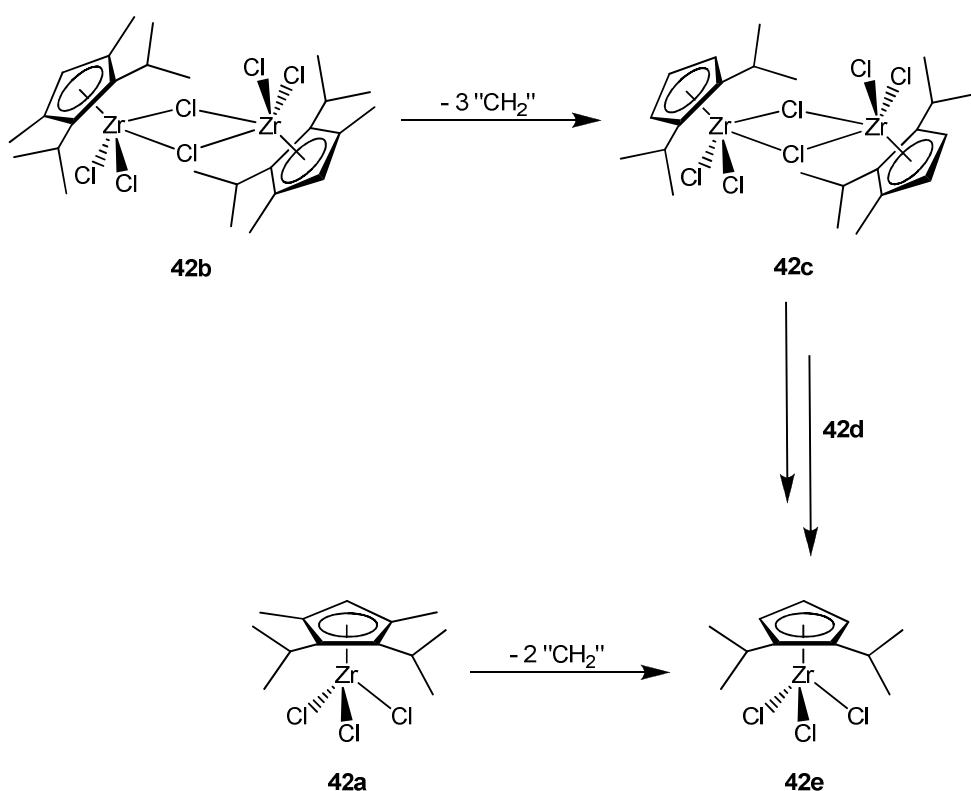
Schema 4-8 zeigt die mögliche Struktur dieses Fragmentes **42e**. Dieses Fragment kann entweder ausgehend von Monomer **42a** erhalten werden, oder durch Fragmentierung eines höherkernigen Komplexes.



**Abbildung 4-8:** Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ESI-MS Spektrum von **42e**.

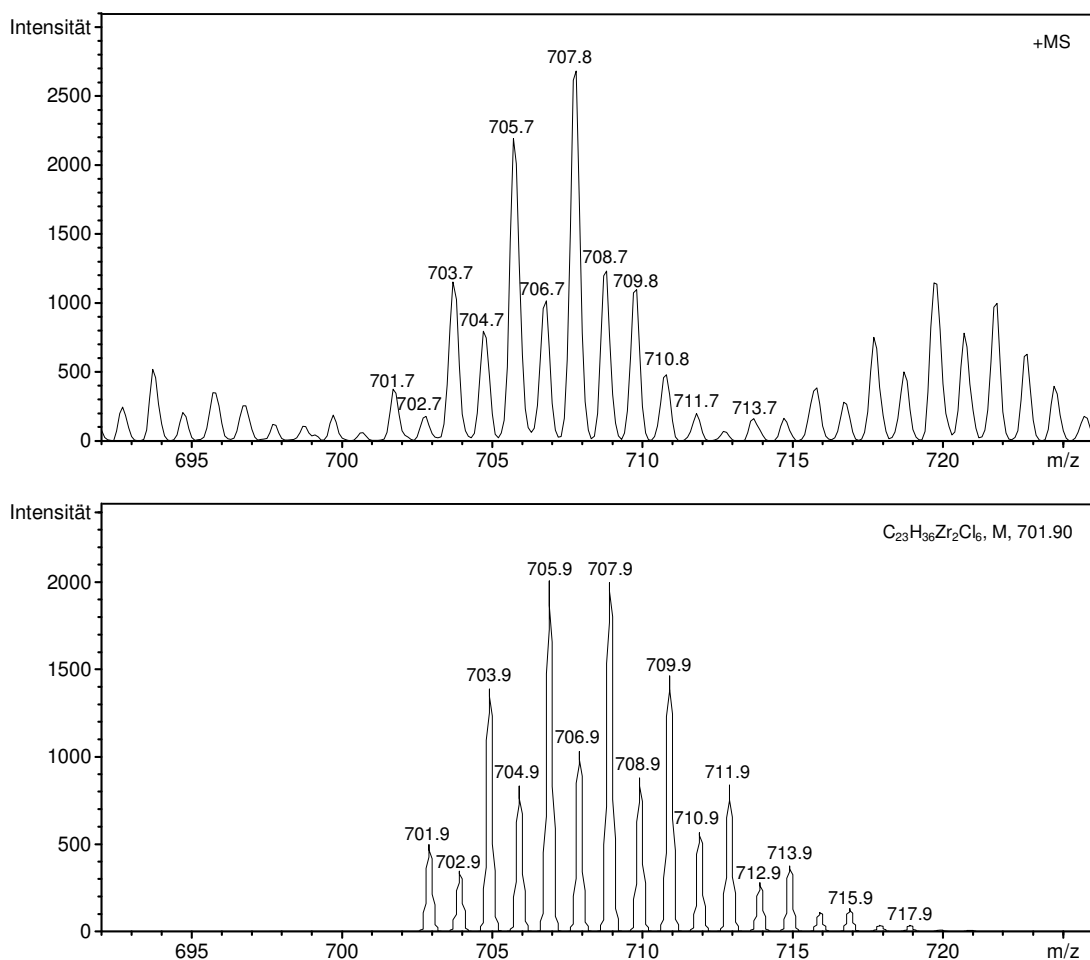
Wie schon in Abbildung 4-7 erkennt man auch bei der obigen Abbildung dass sowohl Chlor als auch Zirkonium in unterschiedlichen Isotopen vorkommen. Diese sind für Chlor  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  und für Zirkonium  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{91}\text{Zr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{94}\text{Zr}$  und  $^{96}\text{Zr}$  als stabile Isotope. Da in dem

vorliegenden Komplexfragment ein Zirconiumatom und drei Chloride vorhanden sind, kommt es durch unterschiedliche Kombination der verschiedenen Isotope zu einer Signalaufspaltung von bis zu 10 amu. Dabei können die Hauptpeaks sehr wahrscheinlich unterschiedlichen Isotopenkombinationen zugeordnet werden, welche in ihrer Masse nahezu identisch sind. Betrachtet man Abbildung 4-9, so erkennt man, dass die Aufspaltung des Signales sehr viel breiter wird. Dies kommt dadurch zustande, dass das Komplexfragment nun zwei Zirconiumatome und sechs Chloride besitzt und damit die Variationsbreite der möglichen Isotopomere nochmals steigt.



**Schema 4-8:** Fragmentierung und Bestandteile des ESI-MS-Spektrums.

Das Vorliegen eines zweikernigen Komplexes der Struktur **42b** kann aus dem Peak bei  $m/z = 707.8$  gefolgert werden. Dieser Peak kann durch Abspaltung von formal drei  $\text{CH}_2$ -Einheiten (eventuell als Propen) simuliert werden (Abbildung 4-9).



**Abbildung 4-9:** Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ESI-MS Spektrum von **42c**.

Dabei ergibt sich eine Summenformel von  $C_{23}H_{36}Zr_2Cl_6$ , welche mit der Struktur **42c** erklärt werden könnte (Schema 4-8). Dieses Fragment entsteht aus Verbindung **42b**, welche zwar keinen Molekülpeak im ESI-MS-Spektrum zeigt, deren Existenz jedoch durch die gefundenen Fragmente indirekt nachgewiesen werden kann. Die in Schema 4-8 dargestellte Struktur von **42b** orientiert sich aufgrund ihrer Zusammensetzung an der Struktur von  $[Cp^*ZrCl_3]_2$ .<sup>[89]</sup>

**Tabelle 4-16:** Bestandteile des ESI-MS-Spektrums ([Masse]=m/z) von **42**.

| Verbindung | Summenformel  | Masse |
|------------|---|-------|
| <b>42a</b> | C <sub>13</sub> H <sub>21</sub> ZrCl <sub>3</sub>               | 374.9 |
| <b>42b</b> | C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> Zr <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> | 749.8 |
| <b>42c</b> | C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> Zr <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> | 707.8 |
| <b>42d</b> | -   | 526.5 |
| <b>42e</b> | C <sub>11</sub> H <sub>17</sub> ZrCl <sub>3</sub>               | 346.9 |

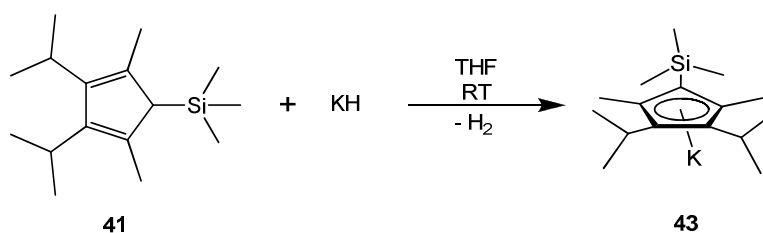
Auf welcher Struktur die Masse  $m/z = 526.5$  beruht konnte leider nicht geklärt werden (Tabelle 4-16). Zusammen mit dem Befund des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums, welches zwei Signalsätze für den Cyclopentadienylliganden im Verhältnis 1:2 zeigt, kann nach Studium der ESI-MS-Spektren davon ausgegangen werden, dass bei der Reaktion sowohl Verbindung **42a** als auch Verbindung **42b** gebildet werden und in etwa gleichem Verhältnis vorliegen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Signale von **42a** im NMR-Spektrum zu einem Cyclopentadienylliganden gehören und die Signale von **42b** mit doppelter Intensität von zwei Cp-Liganden eines Komplexes stammen. Ob in Lösung oder Gasphase ein Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer besteht, oder ob beide Verbindungen auch im Festkörper nebeneinander vorliegen, konnte nicht abschließend geklärt werden, da keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Die Aufnahme eines Festkörper-NMR-Spektrums könnte dazu weitere Hinweise liefern. Ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum in Lösung zeigt jedoch, dass sich eine Zuordnung der Signale sehr schwierig gestaltet. Aus diesem Grund wurde die Aussicht auf interpretierbare Festkörper-NMR-Spektren als zu gering eingestuft. Bessere Aussichten verspricht die Röntgenabsorptionsspektroskopie. Diese konnte jedoch aus terminlichen Gründen noch nicht durchgeführt werden, soll allerdings nach Möglichkeit zeitnah stattfinden.



### 4.3 Der 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienylligand

#### 4.3.1 Kalium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienid (43)

Im vorangehenden Kapitel wurde das 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (**41**) zur Komplexbildung an Zirconiumtetrachlorid genutzt. Um eine Koordination an weitere Übergangsmetalle zu erreichen, wird bevorzugt eine Alkali-metallverbindung des neuen Liganden **41** benötigt. Es zeigte sich, dass durch Umsetzung des  $H_2Cp^{TMS}$  (**41**) mit Kaliumhydrid ein gut zugängliches und leicht zu reinigendes Kaliumsalz **43** erhalten werden kann, welches für weitere Salzmetathesen eingesetzt werden kann (Schema 4-9).



**Schema 4-9.** Synthese von Kalium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienid (**43**).

Das gewünschte Produkt wurde nach dreitägigem Rühren als farbloser, THF-unlöslicher Feststoff erhalten, welcher nach Filtration mit Pentan gewaschen wurde.

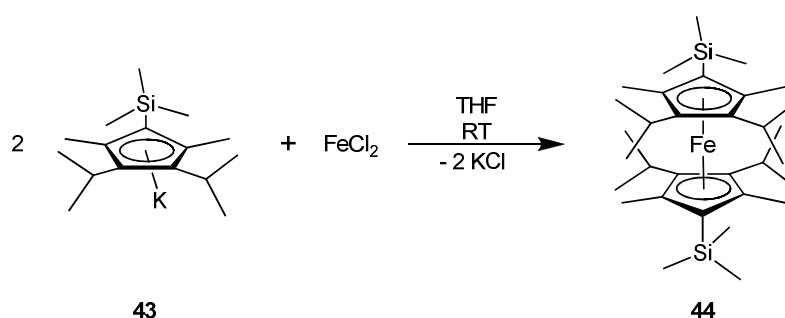
**Tabelle 4-17.** GC-Analyse von  $K_2Cp^{TMS}$  (**43**) nach Hydrolyse,  $C_{16}H_{30}Si$ ,  $M = 250.55$  g/mol.

| Retentionszeit $t_R$ | Verbindung | Anteil |
|----------------------|------------|--------|
| 7.98 min             | <b>41</b>  | 99 %   |

Das hydrolysierte Produkt konnte durch Aufnahme eines Gaschromatogrammes bei einer Retentionszeit von 7.98 min charakterisiert werden (Tabelle 4-17). Die Reinheit betrug dabei 99 %, was zur weiteren Verwendung ausreichend war.

### 4.3.2 Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl) eisen(II) (**44**)

Zunächst wurde das Kaliumsalz **43** mit wasserfreiem Eisen(II)chlorid zu einem Ferrocen umgesetzt (Schema 4-10). Die Reaktion bei Raumtemperatur lieferte nach 15 Stunden eine dunkle THF-Lösung. Durch Entfernen des Lösungsmittels und Extraktion des Rückstandes mit Pentan konnte eine orangerote Lösung gewonnen werden. Aus dieser konnten nach Einengen und Lagerung bei -5 °C nach wenigen Tagen orangefarbene Kristalle gewonnen werden.



**Schema 4-10.** Synthese von Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-eisen(II) (**44**).

Die erhaltenen Kristalle konnten durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie eindeutig als das gewünschte Ferrocen **44** identifiziert werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt bei 2.97 ppm das Signal für die Methinprotonen der beiden Isopropylsubstituenten (Tabelle 4-18).

**Tabelle 4-18.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $(^2\text{Cp}^{\text{TMS}})_2\text{Fe}$  (**44**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                  |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|----------------------------|
| 2.97                        | s, br         | 2H       | -                           | CH, isopropyl              |
| 1.95                        | s, br         | 6H       | -                           | $\text{CH}_3$ , methyl     |
| 1.34                        | m, br         | 12H      | -                           | $\text{CH}_3$ , isopropyl  |
| 0.38                        | s             | 9H       | -                           | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |

Dieses Signal, welches normalerweise als Septett aufgespalten vorliegt, besteht in diesem Fall nur aus einem breiten Singulett. Auch die beiden Signale für die CH<sub>3</sub>-Gruppen erscheinen verbreitert. Ursache dieser Verbreiterung sind vermutlich leichte, paramagnetische Verunreinigungen der Probe. Das breite Singulett bei 1.95 ppm mit einem Integral von sechs Protonen wird den beiden Methyl-Gruppen am Cp-Ring zugeordnet. Ein breites Multipllett bei 1.34 ppm stammt von den vier Methylgruppen des Isopropylsubstituenten. Abschließend erscheint bei höchstem Feld bei 0.38 ppm das Signal für die Methylgruppen des TMS-Substituenten.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum kann das Vorliegen des erwarteten Komplexes **44** ebenfalls bestätigen (Tabelle 4-19). Bei tiefem Feld erscheinen drei Signale der Kohlenstoffatome des Cp-Ringes. Dabei sind die beiden Signale bei 94.8 ppm und 84.1 ppm den methyl- und isopropylsubstituierten Kohlenstoffen zuzuordnen. Eine genauere Zuteilung lässt sich leider nicht treffen. Aufgrund des kleineren Integrals wurde das Signal bei 72.1 ppm dem Cp-Kohlenstoffatom zugeordnet, welches den TMS-Substituenten trägt. Für die Methylgruppen der beiden Isopropylsubstituenten erhält man zwei Signale bei 26.7 ppm und 24.4 ppm. Das Signal für die Methinkohlenstoffatome erscheint bei 24.0 ppm. Der Peak bei 16.2 ppm kann den beiden Kohlenstoffatomen der Methylsubstituenten zugeordnet werden. Abschließend erhält man für die drei Methylgruppen des TMS-Substituenten das Signal bei 3.2 ppm.

**Tabelle 4-19.** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten von (Cp<sup>TMS</sup>)<sub>2</sub>Fe (**44**) (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                         |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 94.8                        | C <sub>q</sub> , Cp               |
| 84.1                        | C <sub>q</sub> , Cp               |
| 72.1                        | C <sub>q</sub> -TMS, Cp           |
| 26.7                        | CH <sub>3</sub> , isopropyl       |
| 24.4                        | CH <sub>3</sub> , isopropyl       |
| 24.0                        | CH, isopropyl                     |
| 16.2                        | CH <sub>3</sub> , methyl          |
| 3.2                         | Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |

Zur Aufnahme eines  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrums wurde die Probe mit Tetramethylsilan versetzt, um einen Referenzwert zu erhalten. Relativ dazu liegt das erhaltene Signal für die Trimethylsilylgruppe bei  $-1.60$  ppm (Tabelle 4-20). Weitere Signale sind in diesem Spektrum nicht zu finden, was das Vorliegen nur einer Si-haltigen Verbindung bestätigt.

**Tabelle 4-20.**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten von  $(\text{Cp}^{\text{TMS}})_2\text{Fe}$  (**44**) (119 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                           |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| -1.60                       | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$          |
| 0.00                        | Referenz $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ |

Der Komplex **44** sublimiert in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei etwa  $120$  °C in Form dünner, nadelförmiger Kristalle und zersetzt sich ab  $150$  °C langsam. Eine Kristallisation aus  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur lieferte diffraktometertaugliche Kristalle.

Die Verbindung **44** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und besitzt die erwartete Sandwich-Struktur (Abbildung 4-10). Die Abstände zwischen den beiden Cyclopentadienylringen und dem Eisen sind mit etwa  $1.69$  Å aufgrund der sperrigen Cp-Liganden etwas größer als bei unsubstituiertem Ferrocen ( $1.66$  Å).<sup>[30]</sup> Durch den sterischen Druck der beiden pentasubstituierten Cyclopentadienylliganden kommt es zu einer Auslenkung vor allem der Trimethylsilylgruppe aus der Ringebene ( $18.54^\circ$  bzw.  $19.54^\circ$ ). Aber auch die Isopropylsubstituenten sind mit im Durchschnitt etwa  $9.5^\circ$  deutlich aus der Ringebene ausgelenkt (Tabelle 4-21).

**Tabelle 4-21.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $(\text{Cp}^{\text{TMS}})_2\text{Fe}$  (**44**).

|                           | Abstand |   | Winkel  |
|---------------------------|---------|---|---------|
| Fe-Cp1 <sub>cent</sub>    | 1.687 Å | Cp1 <sub>cent</sub> -Fe-Cp2 <sub>cent</sub> | 176.95° |
| Fe-Cp1 <sub>cent</sub>    | 1.690 Å | Cp1 <sub>plane</sub> -Cp2 <sub>plane</sub>  | 4.46°   |
| Cp1 <sub>plane</sub> -Si  | 0.615 Å | Cp1 <sub>plane</sub> -Si                    | 18.54°  |
| Cp2 <sub>plane</sub> -Si  | 0.644 Å | Cp2 <sub>plane</sub> -Si                    | 19.54°  |
| Cp1 <sub>plane</sub> -iPr | 0.268 Å | Cp1 <sub>plane</sub> -iPr                   | 9.46°   |
| Cp2 <sub>plane</sub> -iPr | 0.266 Å | Cp2 <sub>plane</sub> -iPr                   | 9.51°   |

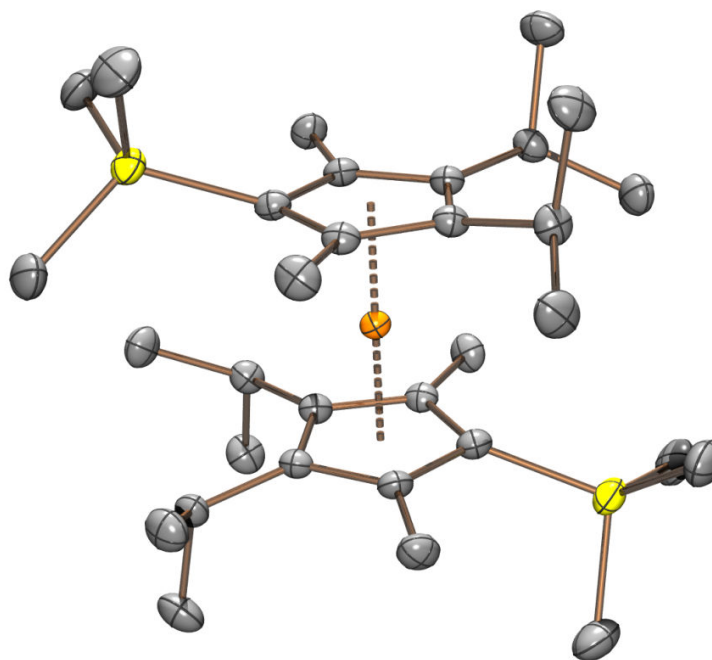


Abbildung 4-10. Festkörperstruktur von  $(\text{}^2\text{Cp}^{\text{TMS}})_2\text{Fe}$  (**44**).

Die Reinheit des Komplexes **44** wurde über eine CH-Analyse kontrolliert (Tabelle 4-22). Dabei konnten keine signifikanten Verunreinigungen gefunden werden. Die ermittelten Werte stimmen sehr gut mit den berechneten überein.

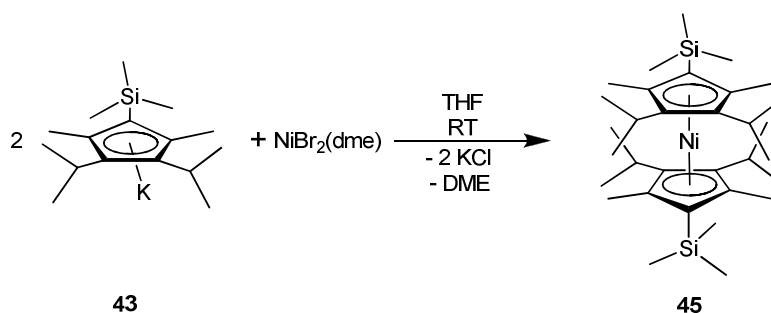
Tabelle 4-22. Elementaranalyse von  $(\text{}^2\text{Cp}^{\text{TMS}})_2\text{Fe}$  (**44**),  $\text{C}_{32}\text{H}_{58}\text{FeSi}_2$ ,  $M = 554.38$  g/mol.

|           | C       | H       |
|-----------|---------|---------|
| berechnet | 69.27 % | 10.54 % |
| gefunden  | 69.24 % | 10.32 % |

#### 4.3.3 Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**45**)

Nach der erfolgreichen Synthese des Ferrocenes **44** wurde im Folgenden versucht, das entsprechende Nickelocen herzustellen. Dazu wurde das Kaliumsalz **43** mit  $\text{NiBr}_2(\text{dme})$  in Tetrahydrofuran umgesetzt (Schema 4-11). Die Reaktion bei Raumtemperatur lieferte nach 15 Stunden eine dunkle, grün-braune Lösung. Durch Entfernen des Lösungsmittels

und Extraktion des Rückstandes mit Pentan konnte eine dunkelgrüne Lösung gewonnen werden. Aus dieser konnten nach Einengen und Lagerung bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  nach wenigen Tagen grüne Kristalle gewonnen werden.



**Schema 4-11.** Synthese von Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-nickel(II) (**45**).

Da es sich bei der erhaltenen Verbindung **45**, wie für das Nickelocen **40** bereits diskutiert, um einen 20 Valenzelektronenkomplex handelt, wird auch in diesem Fall ein paramagnetisches  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erwartet (Tabelle 4-23). Die Signale von **45** ähneln denen von **40**.

**Tabelle 4-23.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $(\text{}^2\text{Cp}^{\text{TMS}})_2\text{Ni}$  (**45**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Integral | Halbwertsbreite (Hz) | Zuordnung                  |
|-----------------------------|----------|----------------------|----------------------------|
| 225.90                      | 12H      | 1622                 | $\text{CH}_3$ , methyl     |
| 37.11                       | 4H       | 665                  | CH, isopropyl              |
| 25.46                       | 18H      | 463                  | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
| 17.83                       | 12H      | 816                  | $\text{CH}_3$ , isopropyl  |
| 10.39                       | 12H      | 957                  | $\text{CH}_3$ , isopropyl  |

Das Signal mit der größten Tieffeldverschiebung (225.90 ppm) kann den Cp-gebundenen Methylgruppen zugeordnet werden. Die Methinprotonen treten bei 37.11 ppm in Resonanz. Ein im Vergleich zu Komplex **40** neues Signal bei 25.46 ppm zeigt die Protonen der TMS-Gruppen an. Die Signale bei 17.83 ppm und 10.39 ppm stammen von den nichtäquivalenten Methylgruppen der Isopropylsubstituenten. Das zuvor beim

Nickelocen **40** zusätzlich enthaltene Signal bei hohem Feld (-244.95 ppm) für die Ringprotonen ist in Komplex **45** nicht mehr vorhanden. Dies zeigt die erfolgreiche Substitution an 5-Position an.

Die Elementaranalyse (Tabelle 4-24) bestätigt das Vorliegen des erwarteten Komplexes und dessen akzeptable Reinheit.

**Tabelle 4-24.** Elementaranalyse von  $(\zeta^2\text{Cp}^{\text{TMS}})_2\text{Ni}$  (**45**),  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Ni}$ ,  $M = 557.63$  g/mol.

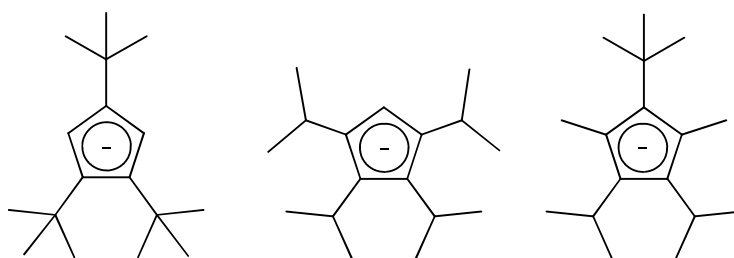
|           | <b>C</b> | <b>H</b> |
|-----------|----------|----------|
| berechnet | 68.92 %  | 10.51 %  |
| gefunden  | 67.98 %  | 10.30 %  |

Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (**45**) zersetzt sich bei Temperaturen über 120 °C.

## 4.4 Der 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-*tert*-butyl-cyclopentadienylligand

### 4.4.1 Lithium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-*tert*-butyl-cyclopentadienid (47)

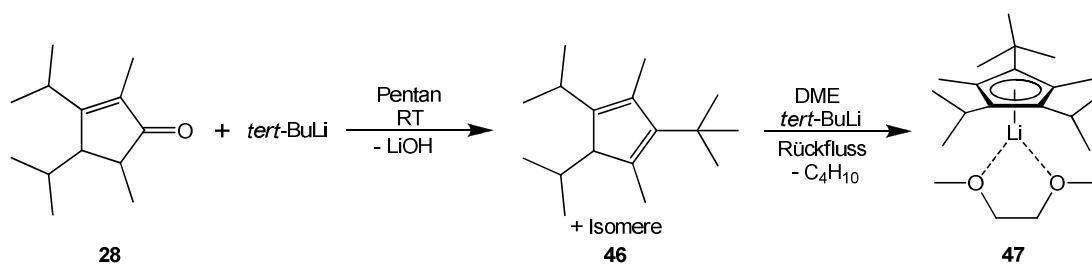
Nachdem der 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilylligand erfolgreich synthetisiert und komplexiert werden konnte, wurde nun das *tert*-butyl-substituierte Derivat hergestellt. Dieses ist in zweierlei Hinsicht von Interesse: Zum einen ist die Bindung zwischen dem Cp-Ring und dem tertiären Kohlenstoffatom des Substituenten kürzer und weniger flexibel als die Cp-Ring-Si-Bindung, wodurch sich die Trimethylsilylgruppe weit aus der Ringebene herausbeugen kann, und somit sterischem Druck ausweicht. Somit sollte der *tert*-butyl-substituierte Cp-Ligand sterisch anspruchsvoller sein als der trimethylsilyl-substituierte Ligand. Des Weiteren ist der 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-*tert*-butyl-cyclopentadienylligand ein Isomer zu Cp''' und <sup>4</sup>Cp (Schema 4-12). Dadurch wäre es interessant, Unterschiede und Gemeinsamkeiten in der Komplexierung und im sterischen Anspruch dieser drei Liganden zu erforschen.



**Schema 4-12.** Isomere Cyclopentadienylliganden der Summenformel C<sub>17</sub>H<sub>29</sub>, M = 233.46 g/mol.

Die Synthese erfolgte im Unterschied zum Trimethylsilylderivat ausgehend von 3,4-Diisopropyl-2,5-dimethylcyclopent-2-en-1-on (Schema 4-13). Dieses literaturbekannte Cyclopentenon<sup>[35]</sup> wurde zunächst mit einem Äquivalent *tert*-Butyllithium umgesetzt, wobei bei Raumtemperatur nach 24 Stunden und wässrig-saurer Aufarbeitung H<sub>2</sub>Cp'-Isomere in 72 % Reinheit gewonnen werden konnten (Tabelle 4-25). Eine Verdoppelung der Reaktionsdauer brachte keine höhere Ausbeute, sodass entstandene Nebenprodukte sowie etwa noch vorhandenes Edukt **28** destillativ entfernt werden mussten, wobei **46** in reiner Form erhalten werden konnte.





**Schema 4-13.** Synthese von DME-Lithium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-*tert*-butyl-cyclopentadienid (**47**).

**Tabelle 4-25.** GC-Analyse von H<sub>2</sub>Cp' (**46**), C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>, M = 234.47 g/mol.

| Retentionszeit t <sub>R</sub> | Verbindung | Anteil |
|-------------------------------|------------|--------|
| 7.112 min                     | 55         | 2 %    |
| 7.6-7.8 min                   | 56         | 98 %   |

Die anschließende Metallierung erwies sich als schwierig. Letztlich konnte mit einem weiteren Äquivalent *tert*-Butyllithium in Dimethoxyethan unter Rückfluss das beste Ergebnis erzielt werden. Dadurch wurde **47** als gelblich-beigefarbener Feststoff in ausreichender Reinheit erhalten (Tabelle 4-26).

**Tabelle 4-26.** GC-Analyse von Li<sub>2</sub>Cp'(dme) (**47**) nach Hydrolyse, C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>LiO<sub>2</sub>, M = 331.55 g/mol.

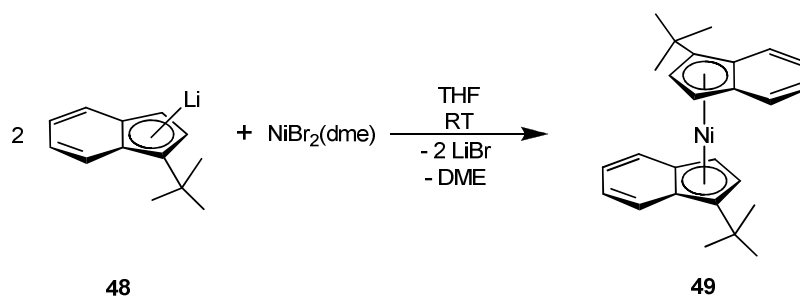
| Retentionszeit t <sub>R</sub> | Verbindung | Anteil |
|-------------------------------|------------|--------|
| 7.6-7.8 min                   | 56         | 99 %   |

Bisher konnte zwar gezeigt werden, dass der neue 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-*tert*-butyl-cyclopentadienylligand synthetisierbar ist, allerdings ist die Metallierung dieses Liganden noch stark verbesserungswürdig. Das Salz **47** konnte zwar in sehr geringen Ausbeuten erhalten werden, allerdings enthielt dieses noch nicht durch GC detektierbare Nebenprodukte, die vermutlich durch Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel entstehen. In dieser mangelnden Reinheit eignet sich das Produkt nicht zur Salzmetathese mit einer Übergangsmetallverbindung.

## 4.5 Bis( $\eta^5$ -1-*tert*-butyl-indenyl)nickel(II) (**49**)

Die katalytische Aktivität von Indenylnickel(II)komplexen induzierte in den letzten Jahren eine Vielzahl von neuen Entwicklungen und Erkenntnissen auf diesem Gebiet. So gelingt es beispielsweise, Phenylsilan in der Gegenwart des Indenylnickel(II)-Komplexes (1-Methylindenyl)Ni(PPh<sub>3</sub>)Me zu oligomerisieren.<sup>[90]</sup> Weiterhin sind N-heterocyclische Carbenkomplexe von Indenylnickel(II)chloriden in der Lage, Styrol zu polymerisieren.<sup>[91]</sup> Als Ausgangsverbindungen für diese Komplexe dienen Bis(indenyl)nickel(II) und Bis(1-methylindenyl)nickel(II). Zusammen mit dem bekannten Indenyl-Effekt, welcher auf einer slip-fold-Verzerrung des Indenylliganden von  $\eta^5$ - zu  $\eta^3$ -Koordination beruht,<sup>[30]</sup> wodurch die Reaktivität bei S<sub>N</sub>1 und S<sub>N</sub>2 Substitutionsreaktionen<sup>[92][93][94][95]</sup> sowie einigen weiteren Reaktionen<sup>[96][97][98]</sup> stark erhöht wird, scheint der bisher unbekannte Bis( $\eta^5$ -1-*tert*-Butyl-indenyl)nickel(II)komplex eine vielversprechende Ausgangsverbindung zu sein. Zusätzlich ließen sich mit den bereits bekannten Eisen(II)-<sup>[99]</sup> und Cobalt(II)derivaten<sup>[100]</sup> Vergleiche bezüglich Struktur und Reaktivität anstellen.

Die Synthese des Bis( $\eta^5$ -1-*tert*-butyl-indenyl)nickel(II)-Komplexes **49** erfolgt ausgehend von Lithium-1-*tert*-butyl-indenid (**48**) und einem Nickel(II)bromid-Dimethoxyethan-Komplex (Schema 4-14). Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Pentan bei tiefen Temperaturen kann der gewünschte Komplex **49** in Form dunkelroter Kristalle gewonnen werden.



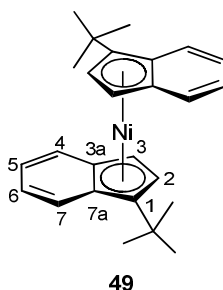
**Schema 4-14.** Synthese von Bis( $\eta^5$ -1-*tert*-butyl-indenyl)nickel(II) (**49**).

Der Nickelkomplex **49** konnte durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Durch Zuhilfenahme von HMQC- und H,H-COSY-Spektren können einige Signale zugeordnet werden. Bei dem Dublett bei 6.98 ppm handelt es sich um das Signal für das

Proton an C2 (Schema 4-15). Die  $^3J$ -Kopplung zu dem Proton an C3 beträgt dabei 2.9 Hz. Dieses Proton erzeugt ebenfalls ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2.9 Hz bei 5.02 ppm. Die Multipletts bei 6.69 ppm und 6.37 ppm stammen von den Protonen in 4- und 7-Position des Indenylringes. Die Protonen in den Positionen 5 und 6 fallen zu einem Multiplett bei 6.48 ppm zusammen. Bei hohem Feld erscheint das Signal für die Methylgruppen der *tert*-Butylsubstituenten bei 1.20 ppm (Tabelle 4-27).

**Tabelle 4-27.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $(\text{Ind}')_2\text{Ni}$  (**49**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                          |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|------------------------------------|
| 6.98                        | d             | 2H       | 2.9                         | C2, Ind'                           |
| 6.69                        | m             | 2H       | -                           | Ind'                               |
| 6.48                        | m             | 4H       | -                           | Ind'                               |
| 6.37                        | m             | 2H       | -                           | Ind'                               |
| 5.02                        | d             | 2H       | 2.9                         | C3, Ind'                           |
| 1.20                        | s             | 18H      | -                           | $\text{CH}_3$ , <i>tert</i> -butyl |



**Schema 4-15.** Zuordnung der NMR-Signale von  $(\text{Ind}')_2\text{Ni}$  (**49**).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen bei tiefem Feld zwei Signale für die zwei quartären Kohlenstoffatome C3a und C7a des Indenylringes bei 135.3 ppm sowie 133.2 ppm. Die vier Signale zwischen 117.4 ppm und 123.6 ppm lassen sich den protonierten Kohlenstoffatomen 4-7 des Indenylringes zuordnen. Die beiden weiteren protonierten Kohlenstoffatome 2 und 3 treten bei 104.6 ppm und 64.8 ppm in Resonanz. Dabei kann das Signal bei hohem Feld sehr wahrscheinlich dem Kohlenstoffatom 3 zugeordnet werden. Zwischen diesen beiden Signalen ist bei 100.5 ppm das Signal des *tert*-butyl-

substituierten Kohlenstoffatoms 1 zu erkennen. Bei hohem Feld erscheinen die beiden verbleibenden Resonanzen. Dabei wird das Signal bei 33.4 ppm dem quartären Kohlenstoff der *tert*-Butyl-Gruppe zugeordnet, das Signal bei 30.3 ppm den Methyl-Gruppen des Substituenten (Tabelle 4-28).

**Tabelle 4-28.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(\text{Ind}')_2\text{Ni}$  (**49**) (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                          |
|-----------------------------|------------------------------------|
| 135.3                       | 3a/7a, Ind'                        |
| 133.2                       | 3a/7a, Ind'                        |
| 123.6                       | CH, Ind'                           |
| 123.6                       | CH, Ind'                           |
| 118.0                       | CH, Ind'                           |
| 117.4                       | CH, Ind'                           |
| 104.6                       | C3, Ind'                           |
| 100.5                       | C1, Ind'                           |
| 64.8                        | C2, Ind'                           |
| 33.4                        | $\text{C}_q$ , <i>tert</i> -butyl  |
| 30.3                        | $\text{CH}_3$ , <i>tert</i> -butyl |

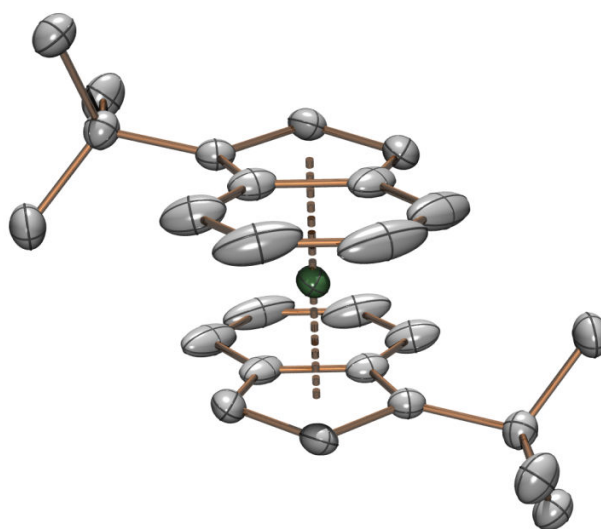
Zur Überprüfung der Reinheit der Verbindung **49** wurde eine Elementaranalyse angefertigt (Tabelle 4-29). Diese zeigt die erwartete Zusammensetzung und gute Reinheit des kristallisierten Komplexes.

**Tabelle 4-29.** Elementaranalyse von  $(\text{Ind}')_2\text{Ni}$  (**49**),  $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Ni}$ ,  $M = 401.22$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 77.83 % | 7.54 % |
| gefunden  | 77.75 % | 7.38 % |

Der luftempfindliche Komplex **49** lässt sich bei 100-120 °C in einer Glasampulle unter Vakuum sublimieren. Dabei entstehen rote, meist verwachsene Kristalle. Diese zeigen bei  $10^{-2}$  mbar einen Schmelzpunkt von 165-168 °C.

Um eine Festkörperstruktur von Verbindung **49** zu erhalten, wurde eine stark eingeeengte Pentanlösung des Komplexes bei Raumtemperatur für mehrere Wochen gelagert. Dabei wurden diffraktometertaugliche prismatische Kristalle gebildet. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass die Verbindung **49** in der Raumgruppe P-1 kristallisiert und dabei in der erwarteten sandwichartigen Struktur vorliegt (Abbildung 4-11). Dabei kristallisiert der Komplex mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit, wobei die Nickelatome jeweils auf kristallographischen Inversionzentren liegen.

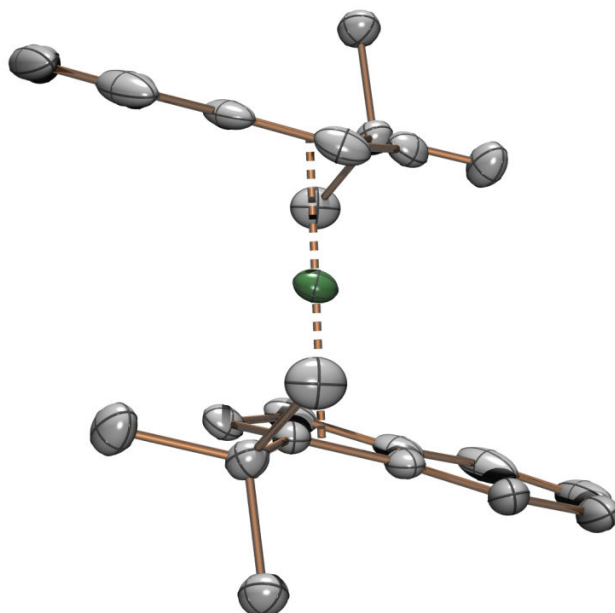


**Abbildung 4-11.** Festkörperstruktur von  $(\text{Ind}')_2\text{Ni}$  (**49**).

Die beiden Indenylliganden liegen in einer gestaffelten Anordnung mit einem Torsionswinkel von  $180^\circ$  vor. Durch die unsymmetrische Fünfringkoordination erhält man, wie bereits bei ähnlichen Komplexen beobachtet,<sup>[99]</sup> zwei unterschiedliche Abstandsbereiche, denen sich die fünf Ni-C-Bindungen zuordnen lassen. Die drei kürzeren Bindungen weisen Bindungslängen von 2.124 Å, 1.994 Å und 2.049 Å auf, die beiden größeren Bindungslängen betragen 2.460 Å und 2.505 Å (Tabelle 4-30), was sogar die Bindungslängen beim entsprechenden Co-Komplex übertrifft.<sup>[99]</sup> Der Abstand vom Nickel zum Centroid des Fünfrings beträgt 1.795 Å.

**Tabelle 4-30.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von (Ind')<sub>2</sub>Ni (**49**).

| Abstand                |              | Winkel         |       |
|------------------------|--------------|----------------|-------|
| Ni-Ind <sub>cent</sub> | 1.795 Å      | Faltungswinkel | 4.28° |
| Ni-C1                  | 2.1237(14) Å | C1-C10         | 7.20° |
| Ni-C2                  | 1.9942(15) Å |                |       |
| Ni-C3                  | 2.0492(15) Å |                |       |
| Ni-C4                  | 2.4604(15) Å |                |       |
| Ni-C5                  | 2.5048(14) Å |                |       |

**Abbildung 4-12.** Festkörperstruktur von (Ind')<sub>2</sub>Ni (**49**). Seitliche Ansicht zur Veranschaulichung des Faltungswinkels.

Ob bei den beiden längeren Abständen überhaupt noch von einer Bindung gesprochen werden kann, ist umstritten. Von *Köhler* wird in diesem Fall eine reine  $\eta^3$ -Koordination postuliert.<sup>[101]</sup> Dies würde einen Nickelkomplex mit 16 Valenzelektronen nach sich ziehen, wie er beispielsweise für das Bis( $\eta^3$ -allyl)nickel<sup>[102]</sup> schon lange bekannt ist. Allerdings bestehen aufgrund der geringen Entfernung der Kohlenstoffatome 3a und 7a zum Nickelzentrum durchaus auch Wechselwirkungen dieser beiden Brückenatome mit dem

Metallzentrum, was als eine schwache  $\eta^2$ -Koordination aufgefasst werden kann. Daher wird für solche Komplexe seit einiger Zeit das Modell einer  $\eta^2+\eta^3$ -Koordination diskutiert.<sup>[103]</sup> Diese Koordinationsform geht einher mit einer relativ schwachen Hochfeldverschiebung der beiden Signale für die Brückenatome C3a und C7a im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie einem relativ stumpfen Faltungswinkel von  $165.94^\circ$  entlang einer Achse durch C1 und C3 (Abbildung 4-12). Bei einer zweifachen  $\eta^3$ -Koordination würde zudem ein 16 VE-Komplex entstehen, wohingegen bei einer  $\eta^2+\eta^3$ -Koordination von einem Fünf-Elektronen-Donor ausgehend rechnerisch ein 18 VE-Komplex erhalten würde. Somit liegt die tatsächliche Haptizität mit einer  $\eta^3$ - und einer abgeschwächten  $\eta^2$ -Koordination zwischen einer reinen  $\eta^3$ -Koordination und einer reinen  $\eta^5$ -Koordination. Die Verringerung der Haptizität resultiert aus der widerstrebenden Beteiligung des Benzolringes an der Ligand-Metall-Bindung, da dieser das Bestreben besitzt, seinen aromatischen Charakter zu wahren. Durch die beiden verlängerten Ni-C-Bindungen verschiebt sich die Projektion des Nickelzentrums auf den Fünfring vom Mittelpunkt in Richtung der Kohlenstoffatome C1, C2 und C3. Dieser Fußpunkt liegt nun zwischen dem Cp-Centroid und dem Allyl-Centroid. Dabei beträgt der Abstand des Fußpunktes zum Centroid der  $\eta^3$ -Koordination  $0.441 \text{ \AA}$ , zum Centroid der  $\eta^5$ -Koordination nur  $0.22 \text{ \AA}$ . Man kann also sagen, dass der vorliegende Bindungsmodus näher an einer  $\eta^5$ -Koordination liegt als an einer  $\eta^3$ -Koordination, wenn man dabei die Auslenkung des Indenylliganden zugrunde legt. Durch diese Auslenkung des Indenylliganden kommt es zu einer veränderten Wechselwirkung der p-Orbitale des Liganden mit den d-Orbitalen des Nickels. Die bei Nickelocenen vorliegende Entartung der beiden energetisch höchsten d-Orbitale (Abbildung 4-13, linke Seite) wird dadurch aufgehoben. Dies betrifft die  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale. Die  $e_{2g}$ -Orbitale ( $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) und das  $a_{1g}$ -Orbital ( $d_{z^2}$ ) liegen energetisch tiefer und werden durch diese Verschiebung nicht signifikant beeinflusst. Abbildung 4-13 zeigt die Verschiebung des Indenylliganden in y-Richtung und die daraus resultierende Auswirkung auf die Energien der Metallorbitale. Durch die oben dargestellte Verschiebung entfernt sich das  $\pi$ -Elektronensystem des Indenylliganden von einem Lappen des  $d_{yz}$ -Orbitals. Das  $d_{xz}$ -Orbital erfährt keine entsprechende Entlastung und findet sich daher bei höherer Energie als das  $d_{yz}$ -Orbital wieder.

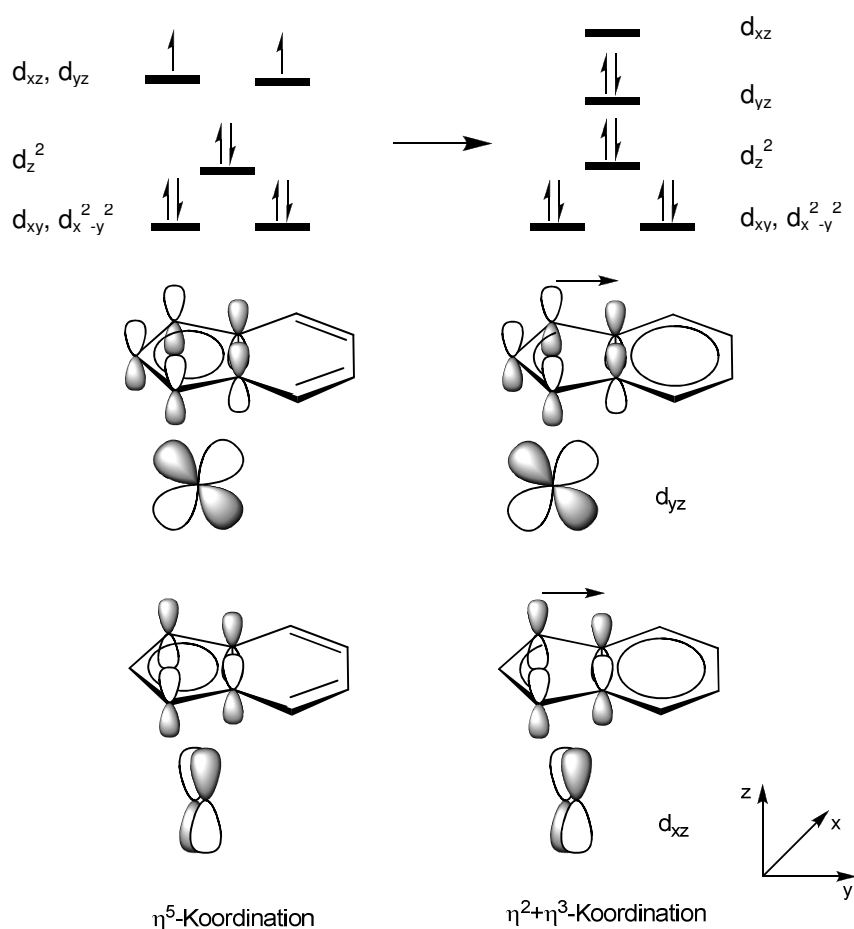


Abbildung 4-13. Wechselwirkung der Ligandorbitale mit den  $d_{yz}$ - und  $d_{xz}$ -Orbitalen.

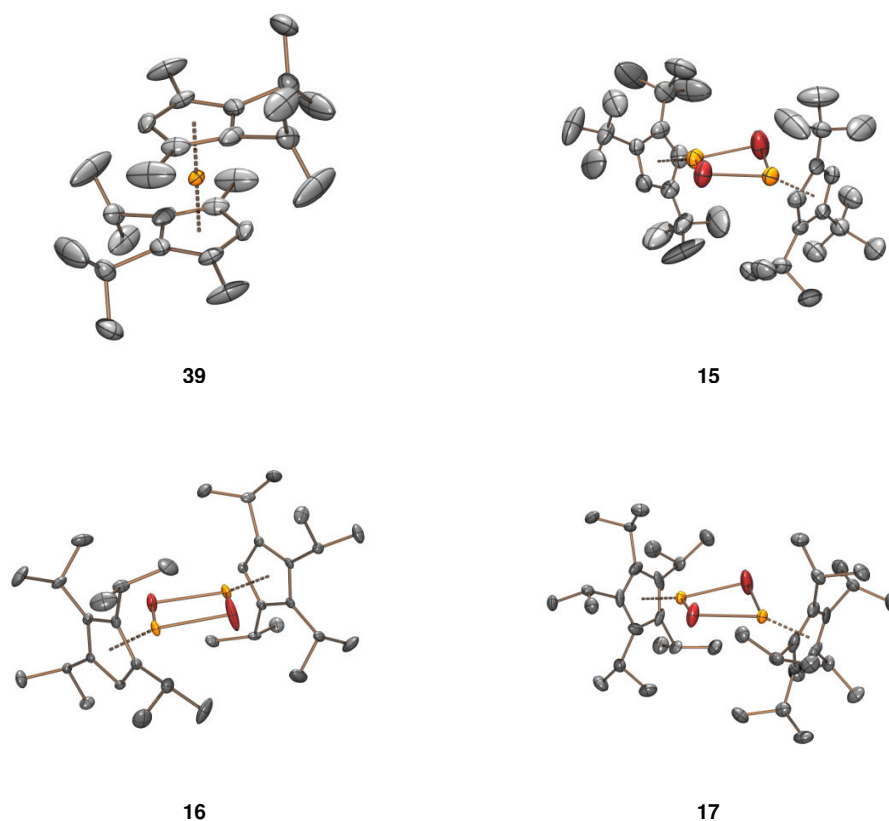
Während also die beiden letztgenannten Orbitale bei Nickelocenen entartet vorliegen und mit jeweils einem Elektron besetzt sind (SOMO), was zu einer paramagnetischen Verbindung führt, wird diese Entartung durch die verzerrte Koordination der Indenylliganden aufgehoben. Somit verteilen sich die beiden zuvor ungepaart vorliegenden Elektronen in das energetisch tieferliegende Orbital (HOMO,  $d_{yz}$ ), während das energetisch höhere Orbital nun unbesetzt bleibt (LUMO,  $d_{xz}$ ). Dies führt im Fall von Bis(indenyl)nickel-Verbindungen zu Diamagnetismus.

Der vorgestellte Bis( $\eta^5$ -1-*tert*-butylindenyl)nickel(II)-Komplex **49** konnte in dieser Arbeit synthetisiert und erstmalig ausführlich charakterisiert werden. Weitere Informationen zur gemessenen Festkörperstruktur können dem Anhang oder dem bereits veröffentlichten Artikel entnommen werden.<sup>[104]</sup>



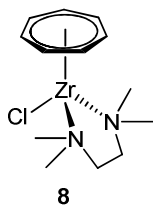
## 5 Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden

In den nachfolgenden Kapiteln werden bisher unbekannte Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexe vorgestellt, die unvorhergesehene Reaktivitäten zeigen und teilweise neuartige Verbindungsklassen beschreiben. Diese sehr interessanten Eigenschaften beruhen neben elektronischen Effekten größtenteils auf unterschiedlichen sterischen Eigenschaften der Cyclopentadienylliganden. Durch Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen erhält man beispielsweise, resultierend aus dem Platzanspruch der Substituenten, eine Sandwichstruktur bei  $(\zeta^2\text{Cp})_2\text{Fe}$  (**39**), aber eine dinukleare Halbsandwichstruktur für  $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**15**) [5.18],  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) oder  $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**17**) (Abbildung 5-1).



**Abbildung 5-1.** Festkörperstrukturen von  $(\zeta^2\text{Cp})_2\text{Fe}$  (**39**),  $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**15**)<sup>[32b]</sup>,  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) und  $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**17**).

Man kann also durch die erhaltenen Strukturen ableiten, dass die Cp<sup>'''</sup>-, <sup>4</sup>Cp- und <sup>5</sup>Cp-Liganden räumlich anspruchsvoller sind als der <sup>2</sup>Cp-Ligand, der noch „klein“ genug ist, um mit zwei solcher Liganden an ein Eisenatom koordinieren zu können, während bei den anderen Beispielen zwei bromidverbrückte Eisenatome zur Koordination zweier Liganden benötigt werden. Da Ausnahmen oft die Regel bestätigen, ist auch das Octaisopropylferrocen, (<sup>4</sup>Cp)<sub>2</sub>Fe, bekannt. Allerdings wird dieses nur durch Reaktion bei Raumtemperatur und mit mittelmäßiger Ausbeute gebildet,<sup>[35][38]</sup> während eine Halbsandwichverbindung des Typs [<sup>2</sup>CpFe(μ-Br)]<sub>2</sub> selbst bei tiefer Temperatur bisher nicht beobachtet wurde. Während bei dem genannten Beispiel eine grobe Abschätzung der „Größe“ von substituierten Liganden anhand der Komplexstruktur recht einfach ist, stellt sich die Frage nach einer Einordnung der Cp<sup>'''</sup>-, <sup>4</sup>Cp- und <sup>5</sup>Cp-Liganden untereinander, da diese drei eine Halbsandwichstruktur bevorzugen. Was könnte als Maß für den sterischen Anspruch dieser Cyclopentadienylliganden verwendet werden um die Größe und damit auch Reaktivität, Komplexstruktur und Koordination abzuschätzen und eventuell vorherzusagen? Schon seit einiger Zeit hat sich bei Phosphanliganden das Konzept der Kegelwinkel, eingeführt durch *Tolman*, sehr bewährt.<sup>[58][105]</sup> Dieses Konzept wurde später von *Coville* auf Cyclopentadienylliganden übertragen,<sup>[106]</sup> allerdings eingeschränkt auf fast ausnahmslos einfach substituierte Derivate und in den meisten Fällen ermittelt über Molecular Modeling und nicht beruhend auf der tatsächlichen Molekülstruktur. In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Tamm konnte schließlich ein Modellsystem gefunden werden, welches es möglich machte, die Untersuchungen zur Bestimmung von Kegelwinkeln an sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden wieder aufzunehmen. Der literaturbekannte Komplex (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Zr(Cl)(tmeda) (**8**) (Schema 5-2) wurde von *Glöckner* in seiner Forschung aufgegriffen und diente als Ausgangsverbindung für eine beeindruckende Anzahl neuartiger Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe.<sup>[29]</sup>



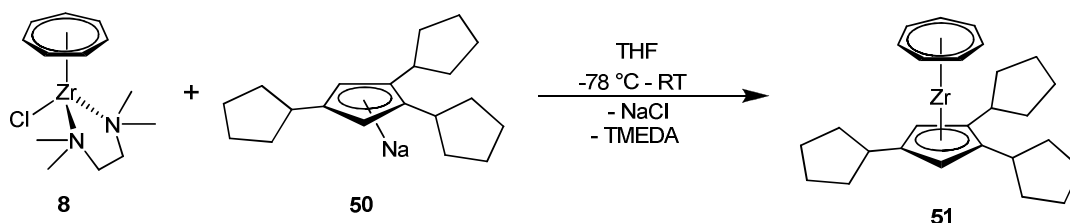
**Schema 5-1.** (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Zr(Cl)(tmeda) (**8**): Ausgangspunkt zur Synthese einer Vielzahl neuer Verbindungen.

Da sich an dieses Komplexfragment neben einer Vielzahl weiterer Substituenten auch Pentadienyl- und offene Indenylliganden über einfache Salzmetathese koordinieren lassen,<sup>[6]</sup> sollten verschiedene, auch mehrfach substituierte Cyclopentadienyl-derivate möglich sein. Dabei liegen die Vorteile dieses Modellsystems auf der Hand: Durch die einfache Salzmetathesereaktion sind die verschiedenen Derivate mit geringem Aufwand herzustellen und zeigen des Weiteren eine ausgeprägte Kristallisationsfreudigkeit, was die Bestimmung der Kegelwinkel an Festkörperstrukturen erlaubt. Außerdem liegen die unterschiedlichen Zr-Cp<sub>cent</sub>-Abstände in einem engen Bereich von 2.172-2.234 Å, was einer Varianz von unter 3 % entspricht. Dieser geringe Unterschied ist notwendig, um die Kegelwinkel der unterschiedlichen Derivate miteinander vergleichen zu können, denn je größer der Zr-Cp<sub>cent</sub>-Abstand wird, desto kleiner wird folglich der Kegelwinkel eines bestimmten Liganden. Durch den unsubstituierten Cycloheptatrienylliganden erhalten die Substituenten der Cyclopentadienylliganden genügend Raum, um ihre stabilste Konformation anzunehmen, wobei der Cyclopentadienylring immer noch frei rotieren kann, was nicht immer möglich ist, wenn Komplexe sterisch anspruchsvolle Cp-Liganden tragen.<sup>[52][107][108]</sup> Die aufgezeigten Vorteile führen dazu, dass sich Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Zirconium-Komplexe hervorragend für einen solchen Vergleich des sterischen Aufwandes von Cp-Liganden eignen und der Frage „How big is a Cp?“ nachgegangen werden konnte.

Im nachfolgenden Kapitel werden zehn Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe vorgestellt und umfassend charakterisiert. Die wichtigsten Merkmale dieser Komplexe werden in Kapitel 5.11 ausführlich zusammengefasst und erläutert. Des Weiteren findet sich dort eine Auflistung aller per Festkörperstruktur gemessenen bzw. per DFT-Rechnung bestimmten Kegelwinkel. Das Verfahren zur Bestimmung dieser Winkel wird erläutert und die untersuchten Cyclopentadienylliganden werden anhand ihres sterischen Anspruchs geordnet.

## 5.1 (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienyl)-zirconium (51)

Zur Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienyl)zirconium (**51**) wurde ein Äquivalent (TMEDA)zirconiumchlorid (**8**) mit einem Äquivalent Natrium-1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienid (**50**) in THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  umgesetzt (Schema 5-2). Nach Zugabe der blauen THF-Lösung des Zirconium-Komplexes **8** färbte sich die Reaktionsmischung innerhalb weniger Minuten braun, eine halbe Stunde später hatte sich ihre Farbe nach dunkelviolett geändert. Diese Farbe intensivierte sich noch etwas beim Rühren bei Raumtemperatur über drei Stunden, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde und der Rückstand mit Pentan extrahiert wurde. Aus der so erhaltenen violetten Lösung konnte der Zirconium-Komplex **51** durch Kristallisation bei tiefer Temperatur in mittelmäßiger Ausbeute gewonnen werden. Die entstandenen Kristalle waren klein und stark verwachsen. Auch eine Sublimation bei  $100\text{-}120\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $10^{-2}$  mbar ergab meist diese kleine, stark verwachsene Kristallform.



**Schema 5-2.** Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienyl)zirconium (**51**).

Die Charakterisierung des Komplexes **51** erfolgte über  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, wobei auch ein zweidimensionales HMQC-Spektrum zur eindeutigen Zuordnung der Signale aufgenommen wurde. Die Signale und deren Zuordnung sind in Tabelle 5-1 und Tabelle 5-2 zusammengefasst. Charakteristisch für diese Verbindung – wie auch für alle nachfolgenden Zirconium-Komplexe – ist das Signal des Cycloheptatrienylliganden, welches in diesem Fall bei einer Verschiebung von 5.30 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Singulett mit einem Integral von sieben Protonen erscheint. Die beiden Ringprotonen des Cp-Ringes treten bei nur leicht tieferem Feld, bei einer Verschiebung von 5.32 ppm, in Resonanz. Die Signale für die Protonen der Cyclopentylsubstituenten sind etwas unübersichtlich. Dies hängt damit zusammen, dass

der alleinstehende Substituent eine etwas andere Verschiebung mit sich bringt als die beiden einander benachbarten Substituenten, die chemisch äquivalent sind. Die dadurch eigentlich entstehenden Signalsätze im Verhältnis 1:2 werden dadurch komplex, dass der Cyclopentylligand keine planare Konfiguration annimmt, sondern in einer sogenannten Envelope-Konfiguration vorliegt, wie bereits für das Bis(1,2,4-tricyclopentylcyclopentadienyl)eisen gezeigt werden konnte.<sup>[88]</sup> Somit erhält man ein Multiplett zwischen 2.68 ppm und 2.60 ppm für die drei CH-Gruppen der Substituenten sowie ein Multiplett zwischen 1.90 ppm und 1.49 ppm für die 24 Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppen.

**Tabelle 5-1.** <sup>1</sup>H-NMR-Daten von (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Zr(Cp<sup>cpent</sup>) (**51**) (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                     |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|-------------------------------|
| 5.32                        | s             | 2H       | -                           | Cp-H                          |
| 5.30                        | s             | 7H       | -                           | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> |
| 2.60 – 2.68                 | m             | 3H       | -                           | CH, cpentyl                   |
| 1.49 – 1.90                 | m             | 24H      | -                           | CH <sub>2</sub> , cpentyl     |

Für das <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Spektrum ergibt sich ein ähnliches Bild. Auch hier ist das Signal für den CHT-Liganden charakteristisch, in diesem Fall bei 82.4 ppm. Die Signale für den koordinierten Cp-Ring liegen allesamt bei tieferem Feld. So treten die drei quartären Kohlenstoffatome bei 125.4 ppm und 124.9 ppm in Resonanz, die beiden protonen-tragenden Kohlenstoffatome des Ringes sind hingegen hochfeldverschoben bei einer Verschiebung von 98.0 ppm. Die Signale der Kohlenstoffatome der Cyclopentylsubstituenten sind aufgrund der angesprochenen Envelope-Konfiguration zahlreicher als angenommen. Es ergeben sich drei unterschiedliche Signale für die Cp-gebundenen Kohlenstoffatome bei 40.4 ppm, 38.0 ppm und 37.3 ppm, welche sich über die HMQC-Spektren zuordnen lassen. Die übrigen fünf Signale (35.0 ppm, 34.2 ppm, 26.1 ppm, 25.9 ppm und 25.6 ppm) stammen von den CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatomen der Substituenten.

**Tabelle 5-2.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{cpent}})$  (**51**) (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung               | Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung               |
|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 125.4                       | $\text{C}_q, \text{Cp}$ | 37.2                        | CH, cpentyl             |
| 124.9                       | $\text{C}_q, \text{Cp}$ | 35.0                        | $\text{CH}_2$ , cpentyl |
| 98.0                        | CH, Cp                  | 34.2                        | $\text{CH}_2$ , cpentyl |
| 81.4                        | $\text{C}_7\text{H}_7$  | 26.1                        | $\text{CH}_2$ , cpentyl |
| 40.4                        | CH, cpentyl             | 25.9                        | $\text{CH}_2$ , cpentyl |
| 38.0                        | CH, cpentyl             | 25.6                        | $\text{CH}_2$ , cpentyl |

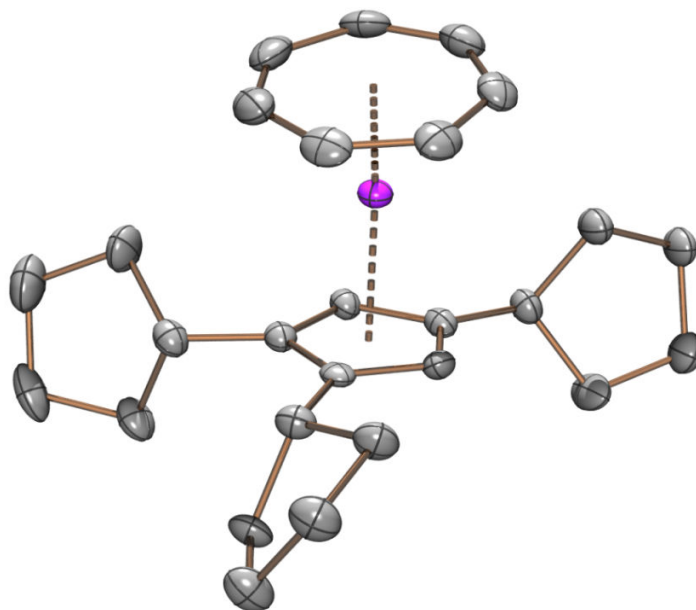
Die NMR-Spektren zeigen keine Verunreinigungen mehr an, was mit Hilfe der Elementaranalyse bestätigt werden kann (Tabelle 5-3).

**Tabelle 5-3.** Elementaranalyse von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{cpent}})$  (**51**),  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{Zr}$ ,  $M = 451.85$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 71.76 % | 8.05 % |
| gefunden  | 71.24 % | 8.14 % |

Der violette Komplex **51** zeigt einen Schmelzpunkt zwischen  $89\text{ }^\circ\text{C}$  und  $91\text{ }^\circ\text{C}$ . Dieser wurde in einer abgeschmolzenen Glaskapillare unter vermindertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) gemessen, da der Komplex Oxidations- bzw. Hydrolyseempfindlichkeit zeigt. Sowohl als Feststoff, sehr viel schneller aber in Lösung entstehen innerhalb weniger Minuten farblose Zersetzungsprodukte. Unter Inertgasatmosphäre ist die Verbindung stabil und sehr gut lagerfähig.

Wie zuvor erwähnt, kristallisiert und sublimiert dieser Zirconium-Komplex nur in kleinen Kristallen unter Ausbildung zusammengewachsener Konglomerate. Nichtsdestotrotz konnten durch Sublimation in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei etwa  $120\text{ }^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  mbar violette, plättchenförmige Kristalle erhalten werden, welche eine Strukturbestimmung zuließen. Die in Abbildung 5-2 dargestellte Festkörperstruktur zeigt zum ersten Mal den cyclopentylsubstituierten Cyclopentadienylliganden in einem Komplex.



**Abbildung 5-2.** Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{pent})$  (**51**).

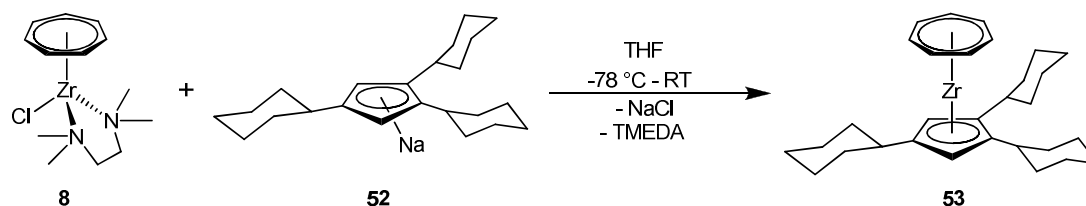
Der Abstand des Cp-Liganden zum Zirconiumatom beträgt 2.191 Å (Tabelle 5-4). Im Vergleich dazu ist der Abstand des CHT-Liganden zu Zirconium bedingt durch den größeren Liganddurchmesser mit 1.673 Å deutlich kleiner. Durch die vorliegende Anordnung der sperrigen Cyclopentylsubstituenten kommt es zu einer leichten Abwinklung des Liganden, was zu einem  $CHT_{cent}-Zr-Cp_{cent}$ -Winkel von  $172.03^\circ$  führt. Die Ebenen der beiden Ringliganden sind um  $8.36^\circ$  aus der parallelen Anordnung ausgelenkt.

**Tabelle 5-4.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{pent})$  (**51**).

| Abstand          |            | Winkel                    |                |
|------------------|------------|---------------------------|----------------|
| Zr- $CHT_{cent}$ | 1.673 Å    | $CHT_{cent}-Zr-Cp_{cent}$ | $172.03^\circ$ |
| Zr- $Cp_{cent}$  | 2.191 Å    | $CHT_{plane}-Cp_{plane}$  | $8.36^\circ$   |
| Zr-C8            | 2.482(3) Å |                           |                |
| Zr-C9            | 2.515(3) Å |                           |                |
| Zr-C10           | 2.491(3) Å |                           |                |
| Zr-C11           | 2.511(2) Å |                           |                |
| Zr-C12           | 2.496(3) Å |                           |                |

## 5.2 (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclohexyl-cyclopentadienyl)-zirconium (53)

Analog zur Synthese des cyclopentylsubstituierten Derivates verlief die Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclohexyl-cyclopentadienyl)zirconium (**53**) (Schema 5-3).



**Schema 5-3.** Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclohexyl-cyclopentadienyl)zirconium (**53**).

Nach Zugabe einer blauen Lösung von **8** in THF zu einer Suspension des metallierten Liganden **52** in THF wurde innerhalb weniger Minuten eine Farbänderung zu violett sichtbar. Die Farbe blieb beim Erwärmen auf Raumtemperatur erhalten und zeigte sich auch nach Extraktion mit Pentan in dem erhaltenen Extrakt. Bei einer Temperatur von -30 °C konnte **53** in Form von meist verwachsenen Kristallen in mittelmäßiger Ausbeute isoliert werden.

Bei der Zuordnung der Signale des  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums ist ein HMQC-Spektrum hilfreich. Die Signale sowie deren Zuordnung sind in den Tabellen 5-5 und 5-6 aufgelistet.

**Tabelle 5-5.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{chex}})$  (**53**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung              |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|------------------------|
| 5.35                        | s             | 2H       | -                           | Cp-H                   |
| 5.29                        | s             | 7H       | -                           | $\text{C}_7\text{H}_7$ |
| 2.17 – 2.34                 | m             | 3H       | -                           | CH, chexyl             |
| 1.04 – 1.94                 | m             | 30H      | -                           | $\text{CH}_2$ , chexyl |

Dabei zeigen die beiden Cyclopentadienylprotonen ein Singulett bei 5.35 ppm und bei etwas höherem Feld die sieben Cycloheptatrienylprotonen ein Singulett bei 5.29 ppm.



Aufgrund der Vielzahl unterschiedlicher Signale mit ähnlicher Verschiebung kann für die Signale der Cyclohexylsubstituenten keine genaue Aufspaltung angegeben werden. Hier spielt wie schon bei (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienyl)zirconium (**51**) die gewinkelte Konfiguration der Substituenten eine Rolle, sodass sämtliche Signale chemisch nicht äquivalent sind und sich in weiten Bereichen des Spektrums überschneiden. In einem Multipllett im Bereich von 2.34-2.17 ppm finden sich die drei Protonen am tertiären Kohlenstoffatom der drei Cyclohexylringe wieder und zwischen 1.94 ppm und 1.04 ppm die übrigen dreißig Protonen.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lassen sich die beiden Signale bei 129.2 ppm und 126.9 ppm den drei quartären Kohlenstoffen des Cp-Ringes zuordnen. Bei 97.4 ppm erscheint das Signal des protonierten Kohlenstoffatoms des Cyclopentadienylliganden; die Kohlenstoffatome der  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Gruppe treten hingegen bei 81.5 ppm in Resonanz. Die übrigen zehn Signale im Spektrum stammen von den Cyclohexylgruppen. Eine genauere Zuordnung dieser Resonanzen lässt sich wegen der im Vergleich zu den Cyclopentylsubstituenten noch größeren konformativen Beweglichkeit der Cyclohexylgruppen nicht treffen.

**Tabelle 5-6.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{chex}})$  (**53**) (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                             | Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                    |
|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 129.2                       | $\text{C}_q, \text{Cp}^{\text{chex}}$ | 36.7                        | $\text{CH}_2, \text{chexyl}$ |
| 126.9                       | $\text{C}_q, \text{Cp}^{\text{chex}}$ | 35.4                        | $\text{CH}_2, \text{chexyl}$ |
| 97.4                        | $\text{CH}, \text{Cp}^{\text{cphe}}$  | 35.2                        | $\text{CH}_2, \text{chexyl}$ |
| 81.5                        | $\text{C}_7\text{H}_7$                | 35.1                        | $\text{CH}_2, \text{chexyl}$ |
| 38.7                        | $\text{CH}, \text{chexyl}$            | 27.3                        | $\text{CH}_2, \text{chexyl}$ |
| 38.3                        | $\text{CH}, \text{chexyl}$            | 27.0                        | $\text{CH}_2, \text{chexyl}$ |
| 37.5                        | $\text{CH}, \text{chexyl}$            | 26.5                        | $\text{CH}_2, \text{chexyl}$ |

Wie aus Tabelle 5-7 ersichtlich ist, stimmen die gemessenen Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff recht gut mit den berechneten Werten überein. Eine kleine Toleranz der Werte in dieser Größenordnung kann sich durch die Präparation der Zinnkapseln in der Glove-Box ergeben, da dort durch die Vielzahl an vorhandenen Chemikalien und die in

der Atmosphäre vorhandenen Lösungsmitteldämpfe eine kontaminationsfreie Abfüllung der Kapseln sehr aufwändig und schwierig ist. Jedoch zeigen die Analysen das Vorliegen des erwarteten Komplexes **53** sowie eine ausreichende Reinheit.

**Tabelle 5-7.** Elementaranalyse von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{chex})$  (**53**),  $C_{30}H_{42}Zr$ ,  $M = 493.94$ .

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 72.94 % | 8.59 % |
| gefunden  | 71.67 % | 8.74 % |

Der Schmelzpunkt der violetten Kristalle liegt bei 100-103 °C bei  $10^{-2}$  mbar. Die Verbindung zersetzt sich rasch bei Luftkontakt, sowohl in Lösung als auch in kristalliner Form. Eine Sublimation konnte nicht beobachtet werden, stattdessen aber in unterschiedlichen Sublimationsampullen eine Zersetzung ab 120 °C. Dies ist insofern erstaunlich, da andere synthetisierte Zirconiumkomplexe, sofern sie als Feststoff isoliert werden konnten, rege bis sehr gute Sublimationstendenzen zeigen.

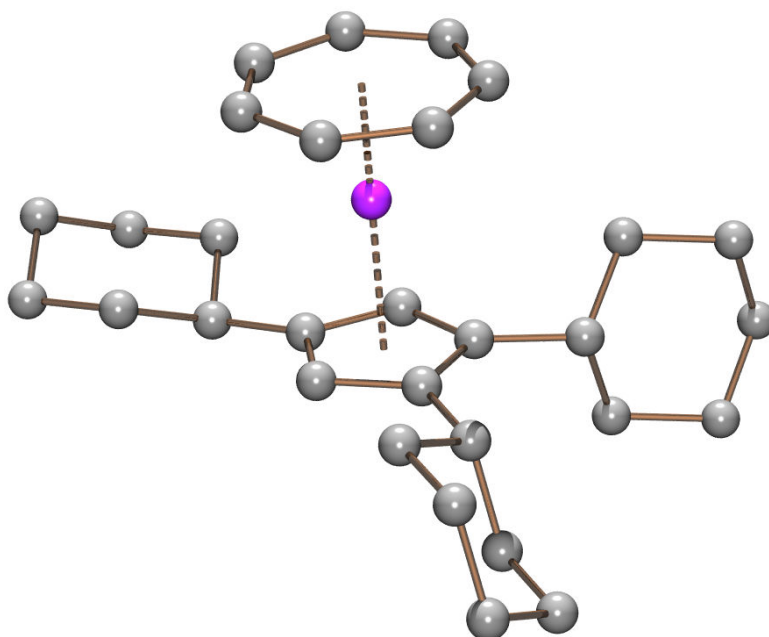
Von Komplex **53** konnten keine diffraktometertauglichen Kristalle gewonnen werden, weshalb die Bestimmung der Struktur im Festkörper über DFT-Berechnungen erfolgte. Dabei ergibt sich eine Nullpunktenergie von -1214.308569 Ha (Tabelle 5-8).

**Tabelle 5-8.** Energien der berechneten Struktur von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{chex})$  (**53**).

| E(0 K) <sup>a</sup> [Ha] | H(298 K) <sup>b</sup> [Ha] | G(298 K) <sup>b</sup> [Ha] |
|--------------------------|----------------------------|----------------------------|
| -1214.308569             | -1214.278364               | -1214.368433               |

<sup>a</sup>DFT-Energie inkl. Nullpunktenergie; <sup>b</sup>Standardbedingungen (T = 298.15 K, p = 1 atm).

Die Kalkulation ergibt die in Abbildung 5-3 dargestellte Struktur. Auffällig ist dabei die Anordnung der Cyclohexylliganden. Während die beiden benachbarten Substituenten wohl aus sterischen Gründen senkrecht zur Cp-Ringebene angeordnet sind, liegt die dritte Cyclohexylgruppe in der Ringebene.



**Abbildung 5-3.** Berechnete Struktur von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{chex})$  (53).

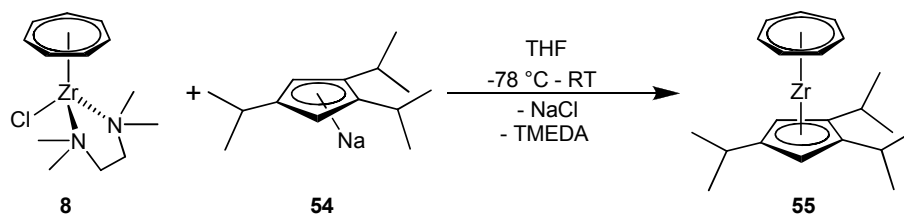
Die Berechnung liefert vergleichsweise große Abstände zwischen dem Zirconiumion und den beiden Ringebenen (Tabelle 5-9). Der Abstand von Zirconium beträgt zum CHT-Centroid  $1.684 \text{ \AA}$  und zum Cp-Centroid  $2.213 \text{ \AA}$ .

**Tabelle 5-9.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der berechneten Struktur von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{chex})$  (53).

| Abstand                |                     | Winkel                                     |                |
|------------------------|---------------------|--|----------------|
| Zr-CHT <sub>cent</sub> | $1.684 \text{ \AA}$ | CHT <sub>cent</sub> -Zr-Cp <sub>cent</sub> | $178.06^\circ$ |
| Zr-Cp <sub>cent</sub>  | $2.213 \text{ \AA}$ | CHT <sub>plane</sub> -Cp <sub>plane</sub>  | $1.96^\circ$   |

Die Achse zwischen den beiden Centroiden ist nur geringfügig aus der linearen Anordnung heraus abgewinkelt ( $178.06^\circ$ ). Dies bedingt auch eine nahezu parallele Anordnung der beiden cyclischen Liganden. Der CHT-Ligand kann also kaum abgewinkelt werden, um dem sterischen Druck der beiden benachbarten Cyclohexylsubstituenten auszuweichen. Dies verhindert die dritte, um etwa  $90^\circ$  gegenüber der Fünfringebene verdrehte Cyclohexylgruppe sehr wirkungsvoll, sodass der CHT-Ring keinen Raum findet, um sich abzuwinkeln.

### 5.3 (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-triisopropyl-cyclopentadienyl)-zirconium (55)



Schema 5-4. Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-triisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium (55).

Die Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-triisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium (55) verlief analog zur Herstellung der beiden bereits vorgestellten dreifach substituierten Derivate (Schema 5-4). Die Farbveränderung verlief über dunkelrot-braun bei tiefer Temperatur hin zu rot-violett nach Rühren bei Raumtemperatur. Die rötliche Färbung der Reaktionsmischung in THF ließ vermuten, dass sich aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs des <sup>3</sup>Cp-Liganden ein THF-Addukt am lewis-aziden Zirconiumion ausbilden konnte, wie bereits zuvor für moderat substituierte Komplexe dieser Art gezeigt werden konnte.<sup>[23]</sup> Nach Aufarbeitung blieb ein violettcs Öl zurück, welches mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie als das ausschließlich 1,2,4-substituierte Derivat identifiziert werden konnte (Tabelle 5-10).

Tabelle 5-10. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Zr(<sup>3</sup>Cp) (55) (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                     |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|-------------------------------|
| 5.33                        | s             | 2H       | -                           | Cp-H                          |
| 5.26                        | s             | 7H       | -                           | C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> |
| 2.57                        | sept          | 1H       | -                           | CH, isopropyl                 |
| 2.49                        | sept          | 2H       | -                           | CH, isopropyl                 |
| 1.17                        | d             | 6H       | 6.9                         | CH <sub>3</sub> , isopropyl   |
| 1.07                        | d             | 6H       | 6.9                         | CH <sub>3</sub> , isopropyl   |
| 0.98                        | d             | 6H       | 6.8                         | CH <sub>3</sub> , isopropyl   |

Die Aufnahme eines HMQC-Spektrums und eines  $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -gekoppelten Spektrums neben  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erlauben eine Zuordnung der erhaltenen Signale. Wie für ein reines 1,2,4-substituiertes  $^3\text{Cp}$ -Derivat zu erwarten, zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal für ein Cp-gebundenes Proton bei 5.33 ppm mit einem Integral von zwei. Die sieben Protonen des CHT-Ringes treten bei 5.26 ppm in Resonanz. Durch Wechselwirkung des Methinprotons der Isopropylsubstituenten mit den beiden angrenzenden Methylgruppen werden diese Signale in zwei Septetts aufgespalten. Dabei handelt es sich bei dem Septett bei 2.57 ppm mit einem Integral von einem Proton um die einzelne Isopropylgruppe; bei dem Septett bei 2.49 ppm mit einem Integral von zwei Protonen um die beiden benachbarten Isopropylgruppen. Die drei Dubletts bei 1.17 ppm, 1.07 ppm und 0.98 ppm werden jeweils den Methylgruppen der drei Substituenten zugeordnet. Die Kopplung zwischen den beiden Signalen der drei Dubletts beträgt 6.8 Hz bzw. 6.9 Hz. Warum es nicht zu zwei Signalen mit einer Intensität von 1:2 wie bei den Methinprotonen kommt, kann leider nicht hinreichend erklärt werden.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 5-11) werden aufgrund der Symmetrieachse zwei Signale für die drei quartären Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylliganden bei erwartet tiefem Feld gefunden (128.4 ppm, 2C bzw. 127.5 ppm, 1C).

**Tabelle 5-11.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{}^3\text{Cp})$  (**55**) (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$<br>(ppm) | Zuordnung                       |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 128.4                          | $\text{C}_q, {}^3\text{Cp}$     |
| 127.5                          | $\text{C}_q, {}^3\text{Cp}$     |
| 96.9                           | $\text{CH}, {}^3\text{Cp}$      |
| 81.5                           | $\text{C}_7\text{H}_7$          |
| 28.6                           | $\text{CH}, \text{isopropyl}$   |
| 26.3                           | $\text{CH}_3, \text{isopropyl}$ |
| 24.6                           | $\text{CH}_3, \text{isopropyl}$ |
| 24.1                           | $\text{CH}_3, \text{isopropyl}$ |

Die beiden wasserstoffsubstituierten Kohlenstoffatome des Cp-Ringes erscheinen weiter hochfeldverschoben bei 96.9 ppm; die sieben C-Atome des CHT-Ringes bei 81.5 ppm. Im Gegensatz zum  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhält man für die drei Methin-Kohlenstoffatome nur ein Signal bei 28.6 ppm und keine zwei. Dieses etwas breitere Signal ergibt sich vermutlich aus einer Überlagerung der beiden Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Dahingegen sind die sechs Methylgruppen der Isopropylsubstituenten in drei Signale bei 26.3 ppm, 24.6 ppm und 24.1 ppm aufgespalten. Dabei wird ein Signal durch die beiden symmetrieäquivalenten Methylgruppen des isolierten Isopropylsubstituenten verursacht. Die anderen beiden Signale entsprechen den diastereotopen Positionen der beiden benachbarten Isopropylgruppen. Jedes dieser beiden Signale entspricht einer Methylgruppe des einen und der symmetrieäquivalenten Methylgruppe des anderen Isopropylsubstituenten. Schema 5-6 zeigt die entsprechenden Verhältnisse am Beispiel des  $^4\text{Cp}$ -Liganden.

Der Komplex **55** konnte nicht in kristalliner Form erhalten werden. Trotz zahlreicher Versuche, auch bei Temperaturen von  $-36\text{ }^\circ\text{C}$ , konnte aus dem violetten Öl kein Feststoff gewonnen werden. Somit konnte kein Schmelzpunkt bestimmt werden und auch ein Sublimationsversuch aus dem Öl war nicht erfolgreich. Die Elementaranalyse zeigt jedoch, dass der erwartete Komplex **55** in guter Reinheit vorliegt (Tabelle 5-12).

**Tabelle 5-12.** Elementaranalyse von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{}^3\text{Cp})$  (**55**),  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{Zr}$ ,  $M = 373.73\text{ g/mol}$ .

|           | <b>C</b> | <b>H</b> |
|-----------|----------|----------|
| berechnet | 67.48 %  | 8.11 %   |
| gefunden  | 66.97 %  | 8.02 %   |

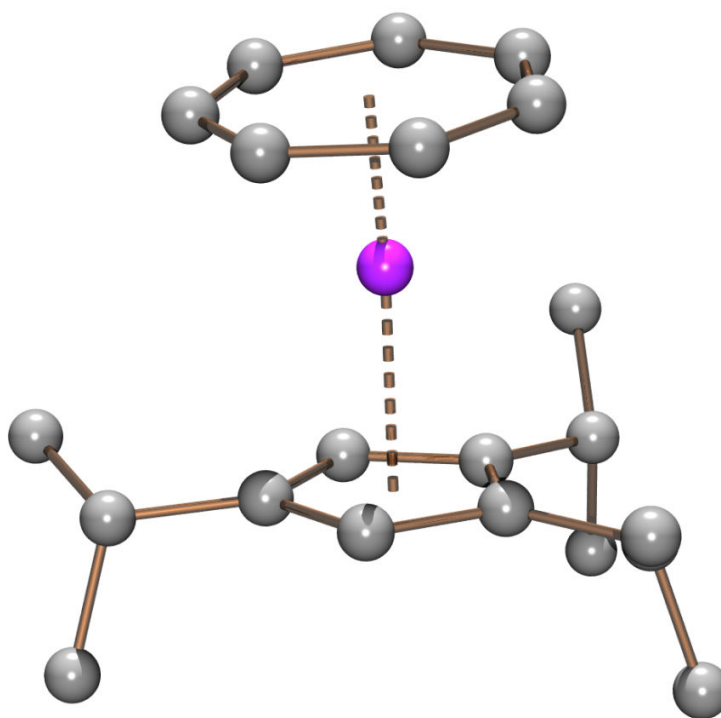
Bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit oder -sauerstoff verfärbt sich das violette Öl innerhalb einer Minute hellbraun, zersetzt sich jedoch bis  $120\text{ }^\circ\text{C}$  nicht merklich. Um die Struktur im Festkörper bestimmen zu können, wurden DFT-Kalkulationen herangezogen. Dabei konnte eine Nullpunktsenergie von  $-864.480488\text{ Ha}$  bestimmt werden (Tabelle 5-13).

**Tabelle 5-13.** Energien der berechneten Struktur von  $(C_7H_7)Zr(^3Cp)$  (55).

| <b>E(0 K)<sup>a</sup> [Ha]</b> | <b>H(298 K)<sup>b</sup> [Ha]</b> | <b>G(298 K)<sup>b</sup> [Ha]</b> |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| -864.480488                    | -864.455314                      | -864.533336                      |

<sup>a</sup>DFT-Energie inkl. Nullpunktenergie; <sup>b</sup>Standardbedingungen (T = 298.15 K, p = 1 atm).

Die dabei erhaltene Struktur zeigt die erwarteten und bereits von anderen  $^3Cp$ -Komplexen bekannten Eigenschaften (Abbildung 5-4). Um dem sterischen Druck des CHT-Liganden zu entgehen, versuchen die Isopropylsubstituenten, ihre Methylgruppen so weit wie möglich von dem CHT-Ring wegzudrehen. Dadurch liegen die sterisch sehr viel weniger anspruchsvollen Methinprotonen näher am Siebenring.

**Abbildung 5-4.** Berechnete Struktur von  $(C_7H_7)Zr(^3Cp)$  (55).

Die Abstände zwischen Zirconium und den beiden Ringmitten liegen im selben Bereich wie bei anderen CHT-Zr-Cp-Komplexen (Tabelle 5-14). Durch die Drehung der Isopropylgruppen, vor allem der alleinstehenden, wird sterischer Druck abgebaut, was der CHT-Ligand nutzt, um sich in Richtung dieser Gruppe abzuwinkeln ( $6.51^\circ$ ).

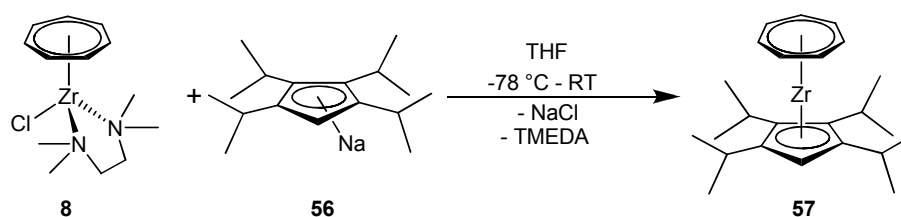
**Tabelle 5-14.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der berechneten Struktur von  $(C_7H_7)Zr(^3Cp)$  (**55**).

| <b>Abstand</b>      |         | <b>Winkel</b>                |         |
|---------------------|---------|------------------------------|---------|
| Zr- $CH_{T_{cent}}$ | 1.679 Å | $CH_{T_{cent}}-Zr-Cp_{cent}$ | 174.20° |
| Zr- $Cp_{cent}$     | 2.205 Å | $CH_{T_{plane}}-Cp_{plane}$  | 6.51°   |



## 5.4 (Cycloheptatrienyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-zirconium (57)

Einen Komplex mit einem vierfach substituierten Liganden erhielt man durch Verwendung von Tetraisopropyl-cyclopentadienid (Schema 5-5). Die Synthese dieses Komplexes verlief analog in THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Es entstand zunächst eine gräuliche Lösung, welche sich erst nach Erwärmen auf Raumtemperatur violett färbte. Dies war ein Hinweis auf den größeren sterischen Anspruch des  ${}^4\text{Cp}$ -Liganden im Vergleich zu den bisher vorgestellten dreifach substituierten Derivaten, da die Bildung des violetten Komplexes langsamer verlief. Da sämtliche erhaltenen Zirconiumkomplexe eine violette Farbe besitzen, kann die Färbung der Lösung sehr gut als Gradmesser genommen werden, um zu erkennen, ob die Synthese funktioniert.



Schema 5-5. Synthese von (Cycloheptatrienyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium (57).

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte das Produkt **57** in Form von nadelförmigen, violetten Kristallen gewonnen werden. Das Kristallisieren muss aus einer sehr konzentrierten Pentanlösung erfolgen, da die vorgestellten Zirconiumkomplexe – mit Ausnahme von **62** – äußerst gut in unpolaren Lösungsmitteln löslich sind. So sind beispielsweise 170 mg des Komplexes  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}''')$  in 0.8 ml  $\text{C}_6\text{H}_6$  löslich.<sup>[6b]</sup> Diese Eigenschaft der Komplexe macht es sehr schwierig, bei der Kristallisation hohe Ausbeuten zu erzielen. Nichtsdestotrotz konnte Verbindung **57** mit einer Ausbeute von 68 % isoliert werden.

Die  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen das Vorliegen des Komplexes **57** an. Das einzelne H-Atom des Cp-Ringes erscheint dort bei 5.34 ppm als Singulett (Tabelle 5-15). Ein weiteres Singulett bei 5.26 ppm zeigt die Koordination des CHT-Ringes an. Die Signale der Methinprotonen 4 bzw. 4' sowie 5 bzw. 5' spalten sich zu zwei Septetts bei 2.77 ppm und

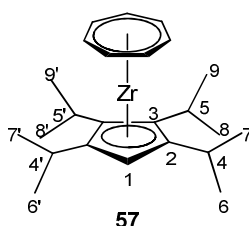
2.67 ppm auf, die sich teilweise überlagern. Aus NMR-Messungen bei erniedrigten Temperaturen, die früher in unserem Arbeitskreis mit Pentaisopropyl-cyclopentadienyl-Komplexen durchgeführt wurden, welche dann ein sehr viel komplizierteres Spektrum aufweisen, lässt sich eine freie Drehbarkeit der Isopropylgruppen bei Raumtemperatur ableiten, die eine Aufspaltung der Signale in Septetts bewirkt. Es ist auffällig, dass die beiden Septetts um über ein ppm hochfeldverschoben in Bezug auf bekannte  $^4\text{CpZr}$ -Komplexe erscheinen. Zum Vergleich sei hier das  $\text{Cp}^{***}\text{CpZrCl}_2$  von Zhou erwähnt.<sup>[107]</sup> Dort wurden für die Methinprotonen der Isopropylsubstituenten Signale bei einer Verschiebung von 3.42 ppm bzw. 3.21 ppm gefunden. Die Hochfeldverschiebung der Methinprotonen bei diesen CHT-Zirconium-Komplexen (siehe auch für  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{}^3\text{Cp})$  **55**) kommt sehr wahrscheinlich durch den Ringstromeffekt des CHT-Ringes zustande. Durch seinen großen Durchmesser und seine Nähe zum Cp-Ring wirkt sich dieser Effekt stark auf die Methinprotonen aus. Eine noch dramatischere Hochfeldverschiebung konnte für die Methylgruppen bei  $\text{Cp}^*\text{Mo}$ -Komplexen mit Hexaphosphabenzol (0.47 ppm)<sup>[109]</sup> und Hexaarsabenzol (-0.75 ppm)<sup>[110]</sup> als Liganden mit ähnlichen, jedoch stärkeren Ringstromeffekten gefunden werden.

Tabelle 5-15.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{}^4\text{Cp})$  (**57**) (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                 |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|---------------------------|
| 5.34                        | s             | 1H       | -                           | Cp-H                      |
| 5.26                        | s             | 7H       | -                           | $\text{C}_7\text{H}_7$    |
| 2.77                        | sept          | 2H       | -                           | CH, isopropyl             |
| 2.67                        | sept          | 2H       | -                           | CH, isopropyl             |
| 1.24                        | d             | 6H       | 6.7                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 1.21                        | d             | 6H       | 6.9                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 1.20                        | d             | 6H       | 6.9                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 0.96                        | d             | 6H       | 6.7                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl |

Durch die unterschiedlichen Substituenten an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 wird dort ein Chiralitätszentrum erzeugt. Dies bedeutet, dass die Methylgruppen der prochiralen Isopropylgruppe nicht symmetrieäquivalent sind. Wird beispielsweise die Methylgruppe

6' durch eine Drehung der Isopropylgruppe in die Position 7' und umgekehrt 7' in 6' gebracht, zeigt das ursprünglich nach vorne ausgerichtete Methinproton nun nach hinten. Somit ergeben sich durch die unsymmetrische Umgebung für die beiden diastereotopen CH<sub>3</sub>-Gruppen auch bei freier Drehbarkeit unterschiedliche Signale im NMR-Spektrum. Letztendlich bilden die Signalgruppen 6 und 6', 7 und 7', 8 und 8' sowie 9 und 9' jeweils ein Dublett mit einem Integral von sechs H-Atomen bei 1.24 ppm, 1.21 ppm, 1.20 ppm und 0.96 ppm. Dies stimmt auch mit der bisher beobachteten Aufspaltung des Tetraisopropyl-cyclopentadienyls überein.<sup>[107]</sup>



**Schema 5-6.** Zuordnung der Atome von (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Zr(<sup>4</sup>Cp) (**57**) in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

Die Signale bei 126.9 ppm und 125.1 ppm lassen sich den substituierten Kohlenstoffatomen 2 und 3 des Cp-Ringes zuordnen, wobei für die vier Atome aus Symmetriegründen nur zwei Signale entstehen (Tabelle 5-16). Eine genaue Zuordnung eines Signals zu einem bestimmten Atom lässt sich nicht ohne weiteres treffen. Durch den großen Intensitätsunterschied und die Übereinstimmung mit Literaturwerten kann das Signal bei 94.9 ppm dem unsubstituierten Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden sowie das Signal bei 81.6 ppm dem Cycloheptatrienylliganden. Durch die Zuhilfenahme eines HMQC-Spektrums können die Peaks bei 27.1 ppm und 26.4 ppm den beiden Methinkohlenstoffatomen 4 und 5 zugeordnet werden. Die vier verbleibenden Signale stammen von den acht Methylgruppen, wobei sich wie im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum immer zwei Gruppen für ein Signal verantwortlich zeigen.

**Tabelle 5-16.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{}^4\text{Cp})$  (**57**) (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$<br>(ppm) | Zuordnung                        |
|--------------------------------|----------------------------------|
| 126.9                          | $\text{C}_q, \text{}^4\text{Cp}$ |
| 125.1                          | $\text{C}_q, \text{}^4\text{Cp}$ |
| 94.9                           | $\text{Cp-H}$                    |
| 81.6                           | $\text{C}_7\text{H}_7$           |
| 27.1                           | CH, isopropyl                    |
| 27.0                           | $\text{CH}_3$ , isopropyl        |
| 26.4                           | CH, isopropyl                    |
| 24.9                           | $\text{CH}_3$ , isopropyl        |
| 24.9                           | $\text{CH}_3$ , isopropyl        |
| 24.1                           | $\text{CH}_3$ , isopropyl        |

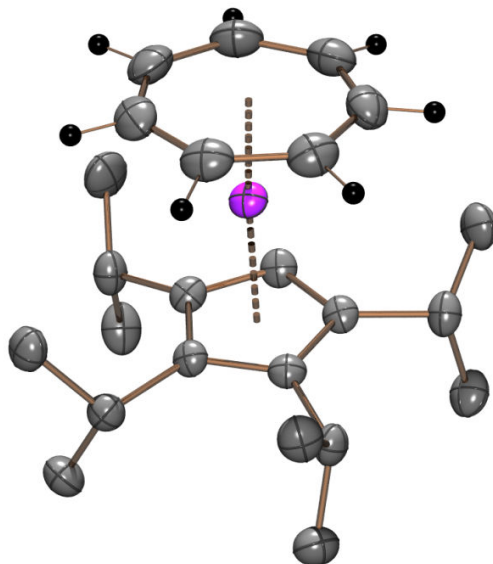
In einem Sandbad konnten bei Temperaturen zwischen 60 °C und 85 °C in einer abgeschmolzenen Ampulle violette Kristalle unterschiedlicher Geometrie erhalten werden, welche meist zu Konglomeraten zusammengewachsen waren. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei erniedrigtem Druck ( $10^{-2}$  mbar) bei 115-117 °C. Das erhaltene Produkt ist äußerst oxidations- bzw. hydrolyseempfindlich. Im Feststoff zeigt sich nach wenigen Minuten an Luft eine Braunfärbung der Substanz. In Lösung wird eine Zersetzung der Substanz ebenfalls beobachtet, was mittels  $^1\text{H}$ -NMR Spektroskopie gezeigt werden konnte. Eine Elementaranalyse (Tabelle 5-17) zeigt die Reinheit der Verbindung.

**Tabelle 5-17.** Elementaranalyse von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{}^4\text{Cp})$  (**57**),  $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Zr}$ ,  $M = 415.82$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 69.32 % | 8.74 % |
| gefunden  | 68.89 % | 8.72 % |

Durch Kristallisation aus einer gesättigten Pentanlösung bei unter -30 °C konnten violette Kristalle gewonnen werden, die eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichten. Dabei konnte die in Abbildung 5-5 dargestellte Festkörperstruktur erhalten werden. Der Sandwich-

komplex kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  und zeigt die erwartete 16-VE-Sandwichstruktur.



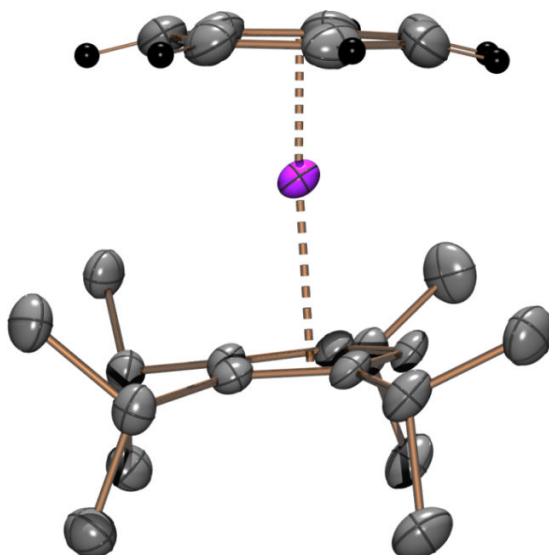
**Abbildung 5-5.** Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(^4Cp)(57)$ .

Der Abstand zwischen Cycloheptatrienylcentroid und Zirconiumion liegt bei 1.678 Å und ist damit deutlich kleiner als der Abstand zwischen Cyclopentadienylcentroid und Zirconium, welcher bei 2.207 Å liegt (Tabelle 5-18).

**Tabelle 5-18.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(^4Cp)$  (57).

| Abstand                |            | Winkel                                     |         |
|------------------------|------------|--|---------|
| Zr-CHT <sub>cent</sub> | 1.678 Å    | CHT <sub>cent</sub> -Zr-Cp <sub>cent</sub> | 175.43° |
| Zr-Cp <sub>cent</sub>  | 2.207 Å    | CHT <sub>plane</sub> -Cp <sub>plane</sub>  | 6.42°   |
| Zr-C8                  | 2.514(4) Å |  |         |
| Zr-C9                  | 2.533(4) Å |  |         |
| Zr-C10                 | 2.542(4) Å |  |         |
| Zr-C11                 | 2.521(4) Å |  |         |
| Zr-C12                 | 2.479(3) Å |  |         |

Dies ist zum einen durch den sterischen Anspruch der vier Isopropylgruppen am Cp-Ring bedingt, zum anderen durch den großen Durchmesser des CHT-Ringes, der somit sehr nahe an das Zirconiumzentrum heranrückt. Begünstigt wird dieser kurze Abstand durch eine Abwinklung der p-Orbitale der Kohlenstoffatome des CHT-Ringes, die somit eine bessere Überlappung mit den Orbitalen des Zirconiums erreichen. Infolgedessen sind auch die Wasserstoffatome des Liganden zum Metall hin etwas abgewinkelt. Abbildung 5-4 zeigt diese Abwinklung zum Zentralion am Beispiel der gemessenen Struktur von  $(C_7H_7)Zr(^4Cp)$  **57**. Um diese Wechselwirkung zu berücksichtigen, wurden die Wasserstoffatome bei der Verfeinerung der Struktur nicht fixiert, wodurch eine Abwinklung von im Durchschnitt  $7.9^\circ$  bestimmt werden konnte. Der R-Wert der Struktur beträgt 0.0387.

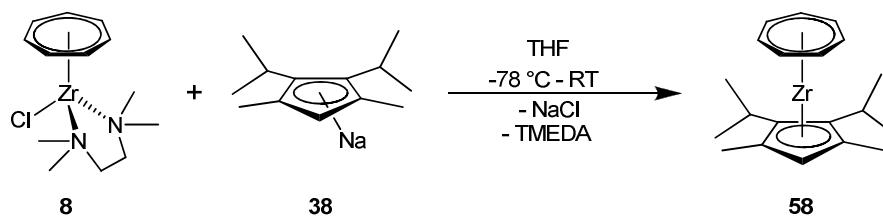


**Abbildung 5-6.** Abwinklung der Wasserstoffatome am CHT-Liganden und der Isopropylgruppen am Cp-Liganden bei Komplex **57**.

Durch den Platzanspruch des substituierten Cyclopentadienylliganden neigen sich die Isopropylsubstituenten um bis zu  $10^\circ$  aus der Ringebene heraus vom Metall weg (Abbildung 5-6). Dieser sterische Anspruch der Substituenten zeigt sich auch darin, dass der Cyclopentadienylligand nicht parallel zu dem CHT-Liganden liegt, sondern um  $6.42^\circ$  in Richtung des unsubstituierten Kohlenstoffatoms geneigt ist. Daraus ergibt sich eine kürzere Bindung vom Zirconium zum unsubstituierten Cp-Kohlenstoffatom ( $2.478 \text{ \AA}$ ) als für die isopropylsubstituierten Cp-Kohlenstoffatome ( $2.521 \text{ \AA}$  bzw.  $2.542 \text{ \AA}$ ).

## 5.5 (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconium (**58**)

Nach Zugabe einer blau gefärbten Lösung von **8** zu einer farblosen Suspension von Natrium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienid (**38**) in THF bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  verfärbte sich diese augenblicklich violett. Aufgrund der schnellen Reaktion wurde nur 30 Minuten bei tiefer Temperatur gerührt, anschließend eine weitere Stunde bei Raumtemperatur. Nach Aufarbeitung und Kristallisation erhielt man den erwarteten Komplex **58** in guten Ausbeuten (Schema 5-7).



**Schema 5-7.** Synthese von (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconium (**58**).

Durch NMR-spektroskopische Methoden konnte Verbindung **58** zweifelsfrei nachgewiesen werden. Auffällig bei diesem Komplex ist die Hochfeldverschiebung der Ringprotonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 5-19). Sowohl der Wert für den CHT-Ring (5.22 ppm) als auch das CpH-Signal (5.14 ppm) liegen bei diesem Komplex bei höherem Feld als bei sämtlichen anderen in dieser Arbeit untersuchten Zirconium-Komplexe. Lediglich bei zweifach substituierten Indenylderivaten wurde bisher eine stärkere Hochfeldverschiebung für den Cycloheptatrienylliganden bei dieser Komplexklasse beobachtet.<sup>[6b]</sup> Außerdem ist in diesem Fall bemerkenswert, dass das Signal für das Ringproton des Cp-Ringes im Vergleich zum CHT-Signal etwas stärker hochfeldverschoben ist. Dies konnte für alle anderen Komplexe dieser Art nicht beobachtet werden. Für die beiden Methinprotonen der chemisch äquivalenten Isopropylgruppen ergibt sich ein Septett bei 2.66 ppm mit einer Kopplung von 7.2 Hz. Das auftretende Singulett bei 1.89 ppm ist den beiden äquivalenten Methylgruppen am Cp-Ring zuzuordnen. Für die vier Methylgruppen der beiden Isopropylsubstituenten erscheinen im Spektrum zwei Dubletts bei 1.20 ppm mit einer Kopplung von 7.2 Hz und bei 1.08 ppm

mit einer Kopplung von 7.1 Hz. Diese Aufspaltung ist wie zuvor schon besprochen auf den prochiralen Charakter der Isopropylgruppe zurückzuführen.

**Tabelle 5-19.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp})_2$  (**58**) (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                 |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|---------------------------|
| 5.22                        | s             | 7H       | -                           | $\text{C}_7\text{H}_7$    |
| 5.14                        | s             | 1H       | -                           | Cp-H                      |
| 2.66                        | sept          | 2H       | 7.2                         | CH, isopropyl             |
| 1.89                        | s             | 6H       | -                           | $\text{CH}_3$             |
| 1.20                        | d             | 6H       | 7.2                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 1.08                        | d             | 6H       | 7.1                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl |

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 5-20) erhält man, wie erwartet, drei Signale für die C-Atome des Fünfrings. Das Signal bei tiefstem Feld ist den beiden isopropyl-substituierten Kohlenstoffatomen zuzuordnen (126.1 ppm), das Signal bei 112.0 ppm den beiden methylsubstituierten C-Atomen. Dies geht sowohl aus Literaturvergleichen<sup>[69]</sup> als auch aus zweidimensionalen NMR-Spektren hervor.

**Tabelle 5-20.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp})_2$  (**58**) (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                   |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 126.1                       | $\text{C}_q$ , Cp-isopropyl |
| 112.0                       | $\text{C}_q$ , Cp-methyl    |
| 106.0                       | CH, $^4\text{Cp}$           |
| 81.9                        | $\text{C}_7\text{H}_7$      |
| 26.5                        | CH, isopropyl               |
| 24.2                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl   |
| 24.1                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl   |
| 14.6                        | $\text{CH}_3$               |



Bei einer Verschiebung von 81.9 ppm erscheint die Resonanz für den Cycloheptatrienylring. Den Methinkohlenstoffatomen der beiden Isopropylsubstituenten kann das Signal bei 26.5 ppm zugeordnet werden und den daran anknüpfenden Methylgruppen aus Chiralitätsgründen die beiden Werte von 24.2 ppm und 24.1 ppm. Das verbleibende Signal bei höchstem Feld (14.6 ppm) kommt durch die beiden äquivalenten Methylgruppen am Cp-Ring zustande.

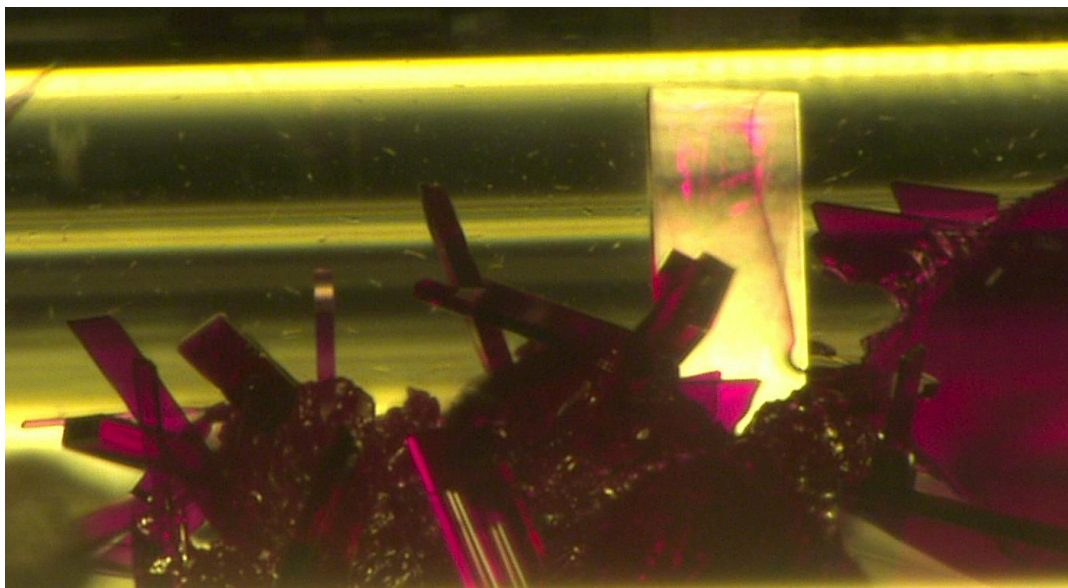
Durch Sublimation bei 120 °C im Sandbad können violette Kristalle meist prismatischer Form erhalten werden, die eine ausreichende Reinheit aufweisen (Tabelle 5-21).

**Tabelle 5-21.** Elementaranalyse von  $(C_7H_7)Zr(\eta^5Cp)$  (**58**),  $C_{20}H_{28}Zr$ ,  $M = 359.70$  g/mol.

|           | <b>C</b> | <b>H</b> |
|-----------|----------|----------|
| berechnet | 66.78 %  | 7.86 %   |
| gefunden  | 65.93 %  | 7.71 %   |

Der 16-Valenzelektronen-Komplex zeigt einen Schmelzpunkt von 108-109 °C bei erniedrigtem Druck in einer abgeschmolzenen Ampulle. Bei Luftkontakt tritt wie bei allen übrigen Vertretern dieser Art sowohl in Lösung als auch im Feststoff Hydrolyse auf.

Von den durch Sublimation in einer geschlossenen Ampulle bei  $10^{-2}$  mbar gewonnen Kristallen wurden Fotos unter einem Mikroskop aufgenommen. Die vergrößerten Aufnahmen (Abbildung 5-7 und 5-8) zeigen deutlich die Zusammenlagerung der violetten Kristalle zu Konglomeraten. Ebenfalls sichtbar werden die unterschiedlichen Formen, welche bei der Sublimation entstehen. Sowohl nadelförmige, als auch prismatische und flache, kubische Kristalle sind zu erkennen. Diese sind meist klar und durchsichtig und weisen scharfe Kanten auf.



**Abbildung 5-7.** Vergrößerte Aufnahme sublimerter Kristalle von  $(C_7H_7)Zr(Cp)_2$  (**58**).



**Abbildung 5-8.** Vergrößerte Aufnahme sublimerter Kristalle von  $(C_7H_7)Zr(Cp)_2$  (**58**).

Die so erhaltenen Kristalle erwiesen sich als diffraktometertauglich. Somit war es möglich, eine Festkörperstruktur der Verbindung **58** zu bestimmen. Der Zirconiumkomplex **58** kristallisiert in der Raumgruppe  $Pcba$  und weist die erwartete sandwichartige Struktur auf (Abbildung 5-9). Der Abstand zwischen dem Zr-Zentralion und dem CHT-Centroid liegt mit  $1.677 \text{ \AA}$  ebenso in dem bisher beobachteten Bereich wie der Abstand zwischen dem Zr-Zentralion und dem Cp-Centroid mit  $2.192 \text{ \AA}$

(Tabelle 5-22).<sup>[6b]</sup> Wie schon zuvor erwähnt, besitzt der Cycloheptatrienylligand durch seinen großen Durchmesser die Möglichkeit, näher an das Zirconiumion heranzurücken und durch leichte Abwinklung der p-Orbitale an den  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen eine verbesserte Ligand-Metall-Überlappung zu erzeugen. Dies führt wiederum zu einer leichten Abwinklung der Wasserstoffatome aus der Ringebene in Richtung des Zirconiumzentrums, wie schon für  $(C_7H_7)Zr(^4Cp)$  gezeigt wurde. Aus diesem Grund ist der Zr-CHT-Abstand abermals sehr viel geringer als der Zr-Cp-Abstand.

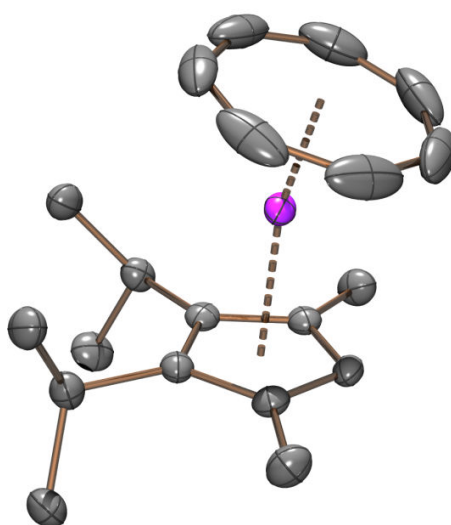


Abbildung 5-9. Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(^2Cp)$  (58).

Durch die unsymmetrische Substitution am Cyclopentadienylring weichen beide Liganden von ihrer Parallelität ab. Sie sind um  $14.77^\circ$  gegeneinander gekippt, sodass das unsubstituierte Kohlenstoffatom des Cp-Ringes mit  $2.471 \text{ \AA}$  eine kürzere Bindung zum Zirconiumzentrum besitzt als die beiden isopropylsubstituierten Kohlenstoffatome ( $2.536 \text{ \AA}$  bzw.  $2.516 \text{ \AA}$ ). Dies schlägt sich auch in einer mit  $167.98^\circ$  gewinkelten  $CHT_{cent}$ -Zr-Cp<sub>cent</sub>-Achse nieder.

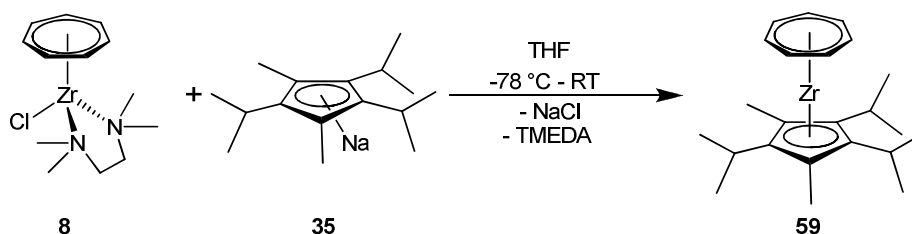
**Tabelle 5-22.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(\eta^5Cp)$  (**58**).

| Abstand                |              | Winkel                                     |         |
|------------------------|--------------|--|---------|
| Zr-CHT <sub>cent</sub> | 1.677 Å      | CHT <sub>cent</sub> -Zr-Cp <sub>cent</sub> | 167.98° |
| Zr-Cp <sub>cent</sub>  | 2.192 Å      | CHT <sub>plane</sub> -Cp <sub>plane</sub>  | 14.77°  |
| Zr-C8                  | 2.4714(16) Å |  |         |
| Zr-C9                  | 2.4928(17) Å |  |         |
| Zr-C10                 | 2.5358(16) Å |  |         |
| Zr-C11                 | 2.5164(16) Å |  |         |
| Zr-C12                 | 2.4998(16) Å |  |         |

Durch den sterischen Druck, den das große Zr-Zentralion vor allem auf den Cyclopentadienylliganden ausübt, kommt es bei den Methyl- und Isopropylsubstituenten zu einer Abwinklung von 2° bis 5° aus der Cp-Ringebene vom Metall weg. Eine ausführliche Auflistung aller Parameter zur Kristallstruktur können dem Anhang bzw. dem beigefügten Datenträger entnommen werden.

## 5.6 (Cycloheptatrienyl)(2,3,5-triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconium (**59**)

Die Reaktion wurde analog zu den bisher beschriebenen Umsetzungen durchgeführt (Schema 5-8). Dabei fiel auf, dass nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur noch keine violette Farbe zu beobachten war. Aus diesem Grund wurde die Reaktionsmischung noch weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem nun eine rot-violette Färbung vorlag, wurde die Reaktion aufgearbeitet und der stark eingeeengte violette Pentanextrakt auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt.



**Schema 5-8.** Synthese von (Cycloheptatrienyl)(2,3,5-triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconium (**59**).

Trotz mehrmaliger Versuche und Anwendung unterschiedlicher Kristallisationsmethoden konnte Verbindung **59** jedoch nie in Form eines Feststoffes gewonnen werden. Vielmehr fiel auf, dass aus einer Mischung der Verbindungen **58** und **59** lediglich Verbindung **58** in fester Form auskristallisierte. Verbindung **59** lag selbst nach langer Vakuumbehandlung immer noch als violettes Öl vor, zeigte jedoch in den aufgenommenen NMR-Spektren die erwarteten Signale und keinerlei Anzeichen für das Vorhandensein von Lösungsmitteln. Die ölige Konsistenz könnte daher kommen, dass in der günstigsten Konformation zwei Rotamere existieren, in denen die Methylgruppen des Isopropylsubstituenten in Position 5 ober- und unterhalb der Ringebene stehen und das Methinproton vom Zirconiumatom aus betrachtet einmal nach links und einmal nach rechts zeigt. Möglicherweise wirkt sich die Stellung der Isopropylgruppe noch auf die Neigung des Siebenrings aus und stört die Kristallisation des Rotamerengemischs.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt das typische Signal für die sieben Protonen der CHT-Gruppe bei 5.23 ppm. Die zu erwartenden beiden Septetts der drei Isopropylgruppen überlagern

sich in einem Bereich von 2.78 ppm bis 2.73 ppm, wobei keine genaue Aufspaltung oder Zuordnung mehr zu erkennen ist. Das Signal für die sechs äquivalenten Protonen der beiden Methylgruppen erscheint als Singulett bei 1.96 ppm. Des Weiteren erzeugen die Isopropylgruppen drei Dubletts mit Kopplungskonstanten von 7.1 Hz bzw. 7.2 Hz bei 1.24 ppm, 1.18 ppm und 1.14 ppm. Das Integral beträgt jeweils sechs Protonen (Tabelle 5-23).

**Tabelle 5-23.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta\text{Cp})$  (**59**) (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                 |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|---------------------------|
| 5.23                        | s             | 7H       | -                           | $\text{C}_7\text{H}_7$    |
| 2.78 - 2.73                 | m             | 3H       | -                           | CH, isopropyl             |
| 1.96                        | s             | 6H       | -                           | $\text{CH}_3$ , methyl    |
| 1.24                        | d             | 6H       | 7.2                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 1.18                        | d             | 6H       | 7.1                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 1.14                        | d             | 6H       | 7.2                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl |

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind bei tiefem Feld drei unterschiedliche Signale für den Cyclopentadienylring zu erkennen. Diese Signale liegen bei 126.5 ppm, 125.5 ppm und 111.7 ppm und stammen von den quartären Ringkohlenstoffatomen (Tabelle 5-24). Mit einer chemischen Verschiebung von 82.1 ppm liegt das Signal für die Kohlenstoffatome des CHT-Substituenten im erwarteten Bereich. Die chemisch nicht äquivalenten Methinkohlenstoffatome erzeugen zwei Resonanzen bei 27.7 ppm und 24.2 ppm. Dabei ist ein Signal dem Isopropylsubstituenten in 5-Position zuzuordnen, das andere Signal den beiden Isopropylgruppen in 2- und 3-Position. Die drei Signale bei 26.4 ppm, 24.6 ppm und 24.1 ppm entstehen durch die Methylgruppen der Isopropylsubstituenten, wie bereits im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Bei höchstem Feld treten die Kohlenstoffatome der beiden Methylsubstituenten in Resonanz (12.5 ppm).

**Tabelle 5-24.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp})_2$  (**59**) (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung<br>$\delta$ (ppm) | Zuordnung                 |
|--------------------------------|---------------------------|
| 126.5                          | $\text{C}_q$ , Cp         |
| 125.5                          | $\text{C}_q$ , Cp         |
| 111.7                          | $\text{C}_q$ , Cp         |
| 82.1                           | $\text{C}_7\text{H}_7$    |
| 27.7                           | CH, isopropyl             |
| 26.4                           | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 24.6                           | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 24.2                           | CH, isopropyl             |
| 24.1                           | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 12.5                           | $\text{CH}_3$ , methyl    |

Das Fehlen von Fremdsignalen in den NMR-Spektren lässt bereits auf eine ausreichende Reinheit schließen. Diese wird durch eine Elementaranalyse bestätigt (Tabelle 5.25).

**Tabelle 5-25.** Elementaranalyse von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp})_2$  (**59**),  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{Zr}$ ,  $M = 401.79$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 68.75 % | 8.55 % |
| gefunden  | 68.54 % | 8.43 % |

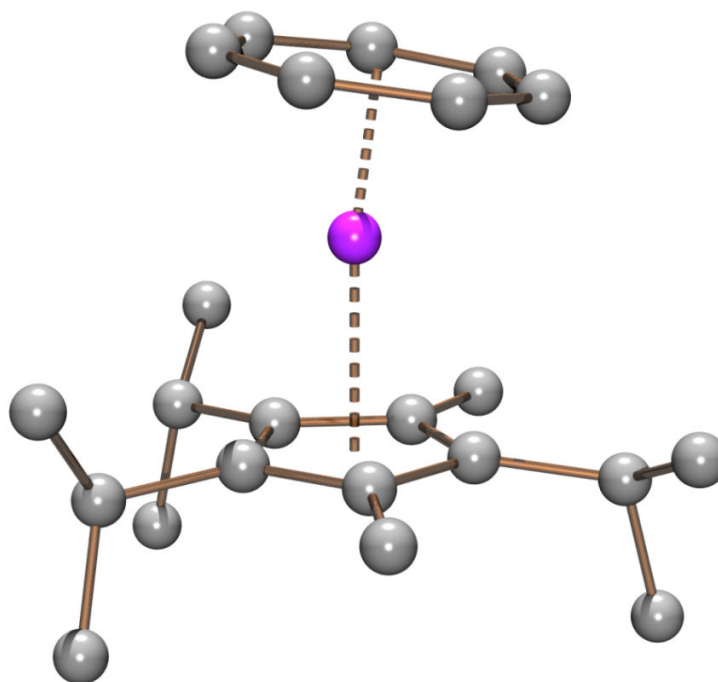
Da der Komplex **59** nicht in fester Form gewonnen werden konnte, konnte kein Schmelzpunkt bestimmt und keine Struktur im Festkörper gemessen werden. Auch ein Sublimationsversuch endete nicht erfolgreich. Nichtsdestotrotz kann Verbindung **59** durch die dargestellten analytischen Methoden eindeutig als das gewünschte Reaktionsprodukt nachgewiesen werden. Eine DFT-Kalkulation zeigt bei einer Nullpunktsenergie von -943.002914 Ha (Tabelle 5-26) die optimierte Struktur (Abbildung 5-10).

**Tabelle 5-26.** Energien der berechneten Struktur von  $(C_7H_7)Zr(\zeta_3Cp)$  (**59**).

| <b>E(0 K)<sup>a</sup> [Ha]</b> | <b>H(298 K)<sup>b</sup> [Ha]</b> | <b>G(298 K)<sup>b</sup> [Ha]</b> |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| -943.002914                    | -942.975277                      | -943.055824                      |

<sup>a</sup>DFT-Energie inkl. Nullpunktenergie; <sup>b</sup>Standardbedingungen (T = 298.15 K, p = 1 atm).

Auch hier ist eine deutliche Drehung der Isopropylsubstituenten, vor allem der zwischen den beiden Methylsubstituenten gelegenen, erkennbar. Damit soll der sterische Druck entspannt werden. Bei den beiden benachbarten Isopropylsubstituenten ist die Drehbarkeit durch die jeweilige sperrige Nachbargruppe eingeschränkt. Durch deren sterischen Anspruch muss sich der CHT-Ring auf die gegenüberliegende Seite neigen. Der dort befindliche Isopropylsubstituent versucht diesem Druck zu entgehen, indem er seine Methylgruppe in die Ringebene dreht.

**Abbildung 5-10.** Berechnete Struktur von  $(C_7H_7)Zr(\zeta_3Cp)$  (**59**).

Durch diese Faktoren bilden die beiden Ringebenen einen Winkel von  $8.55^\circ$  zueinander (Tabelle 5-27). Das ist deutlich weniger, als beim zuvor beschriebenen, an 5-Position unsubstituierten Derivat (**58**). Der Winkel  $CHT_{cent}-Zr-Cp_{cent}$  beträgt  $172.05^\circ$ . Der Abstand



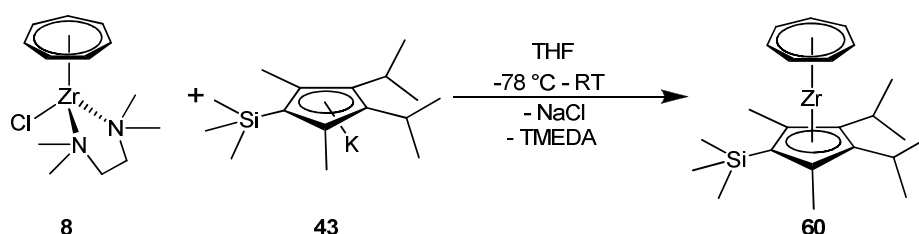
des Zirconiums zum Cp-Centroid liegt mit 2.201 Å ebenso im erwarteten Bereich wie der Abstand zwischen Zirconium und dem CHT-Centroid mit 1.683 Å.

**Tabelle 5-27.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der berechneten Struktur von  $(C_7H_7)Zr(\frac{3}{2}Cp)$  (**59**).

| Abstand                |         | Winkel                                     |         |
|------------------------|---------|--|---------|
| Zr-CHT <sub>cent</sub> | 1.683 Å | CHT <sub>cent</sub> -Zr-Cp <sub>cent</sub> | 172.05° |
| Zr-Cp <sub>cent</sub>  | 2.202 Å | CHT <sub>plane</sub> -Cp <sub>plane</sub>  | 8.55°   |

## 5.7 (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)zirconium (60)

Der Komplex **60** konnte durch Zugabe einer Lösung von **8** in THF zu einer Suspension von **43** in THF synthetisiert werden. Die Reaktionsmischung färbte sich nach Zugabe bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zunächst rosa, nach Erwärmen auf Raumtemperatur änderte sich die Farbe über braun nach rotviolett. Durch Extraktion mit Pentan konnte eine violette Lösung gewonnen werden, welche das Produkt in guter Reinheit und mittelmäßiger Ausbeute enthielt. Durch Kristallisation oder Sublimation konnte die Verbindung **60** in hoher Reinheit isoliert werden (Schema 5-9).



**Schema 5-9.** Synthese von (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)zirconium (**60**).

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Tabelle 5-28) ist vergleichbar mit dem des Derivats **58**. Das typische Signal für den Cycloheptatrienylliganden tritt bei 5.25 ppm in Erscheinung. Das Septett bei 2.77 ppm wird den beiden Methinprotonen der *i*Pr-Substituenten zugeordnet.

**Tabelle 5-28.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3) (\mathbf{60})$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                  |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|----------------------------|
| 5.25                        | s             | 7H       | -                           | $\text{C}_7\text{H}_7$     |
| 2.77                        | sept, br      | 2H       | -                           | CH, isopropyl              |
| 2.05                        | s             | 6H       | -                           | $\text{CH}_3$              |
| 1.22                        | d             | 6H       | 7.3                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl  |
| 1.13                        | d             | 6H       | 7.2                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl  |
| 0.32                        | s             | 9H       | -                           | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |

Das Singulett bei 2.05 ppm mit einem Integral von sechs Protonen stammt von den beiden Methylsubstituenten am Cyclopentadienylring. Wie zuvor bereits beschrieben, verantworten die vier Methylgruppen der Isopropylsubstituenten zwei Dubletts mit einem Integral von jeweils sechs Protonen. Das charakteristische Signal für die TMS-Gruppe dieses Cp-Derivats erscheint im NMR-Spektrum bei höchstem Feld bei 0.32 ppm.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lässt ebenfalls keinen Zweifel daran, dass der erwartete Komplex **60** entstanden ist (Tabelle 5-29). Die beiden Signale bei tiefstem Feld (129.9 ppm und 128.3 ppm) können den vier quartären Kohlenstoffatomen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden, an welche die Isopropyl- bzw. Methylgruppen gebunden sind. An das quartäre Kohlenstoffatom bei 119.8 ppm des Cp-Ringes ist die Trimethylsilylgruppe gebunden. Das Signal bei 82.1 ppm ist charakteristisch für die Kohlenstoffatome des CHT-Ringes. Die Resonanz der beiden Methinkohlenstoffatome tritt bei 25.4 ppm auf. Bei 24.3 ppm und 24.0 ppm erscheinen die beiden Signale für die vier Methylgruppen der Isopropylsubstituenten und bei 15.3 ppm das Signal für die beiden cyclopentadienylgebundenen Methylgruppen. Bei höchstem Feld (3.1 ppm) ist ein Signal für die drei Methylgruppen des Silylsubstituenten anzutreffen.

**Tabelle 5-29.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\frac{1}{2}\text{Cp}^{\text{TMS}})$  (**60**) (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                  |
|-----------------------------|----------------------------|
| 129.9                       | $\text{C}_q$ , Cp          |
| 128.3                       | $\text{C}_q$ , Cp          |
| 119.8                       | $\text{C}_q$ , Cp-Si       |
| 82.1                        | $\text{C}_7\text{H}_7$     |
| 26.4                        | CH, isopropyl              |
| 24.3                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl  |
| 24.0                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl  |
| 15.3                        | $\text{CH}_3$              |
| 3.1                         | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |

Zur weiteren Charakterisierung wurde noch ein  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum aufgenommen (Tabelle 5-30). Dieses zeigt ein Signal bei -9.27 ppm, wobei als Referenz mit einer chemischen Verschiebung von 0 ppm Tetramethylsilan zugesetzt wurde. Da für ähnliche, bereits in der Literatur bekannte trimethylsilylsubstituierte CHT-Zirconium-Komplexe kein  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum publiziert wurde, muss ein Vergleich der chemischen Verschiebungen entfallen.

**Tabelle 5-30.**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{TMS}})_2$  (**60**) (119 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{TMS}$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                  |
|-----------------------------|----------------------------|
| -9.27                       | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |

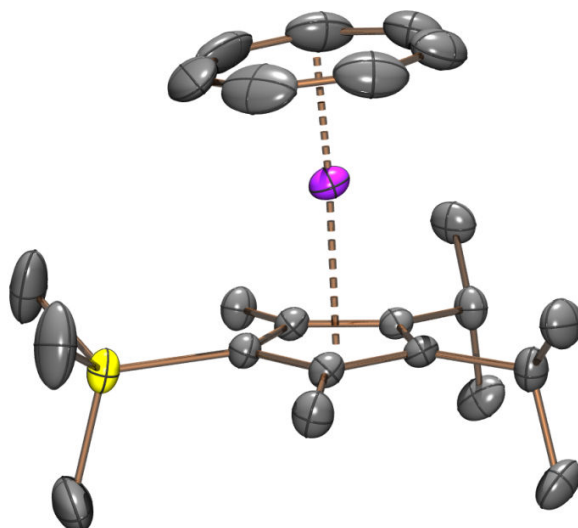
Der  $\text{Cp}^{\text{TMS}}$ -Komplex **60** konnte durch Sublimation bei etwa 120 °C in einer abgeschmolzenen Ampulle bei vermindertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) im Sandbad in Form violetter, quaderförmiger Kristalle erhalten werden. Diese zeigen eine ausgezeichnete Reinheit, wie durch die Elementaranalyse (Tabelle 5-31) bestätigt wird. Die Verbindung schmilzt in einem Bereich zwischen 85 °C und 90 °C und scheint stabiler als andere hier vorgestellte Derivate zu sein. Wenn Komplex **60** als Feststoff an Luft aufbewahrt wird, ändert sich die Farbe innerhalb einer Stunde nicht. Erst danach treten sichtbare Veränderungen auf, was bei allen anderen bisher untersuchten Derivaten schon innerhalb weniger Minuten geschieht.

**Tabelle 5-31.** Elementaranalyse von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{TMS}})_2$  (**60**),  $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{SiZr}$ ,  $M = 431.90$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 63.96 % | 8.42 % |
| gefunden  | 63.87 % | 8.44 % |

Durch Sublimation konnten Kristalle erhalten werden, welche eine Röntgenstrukturanalyse ermöglichten. Der Komplex **60** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Cmca$  in Form violetter Quader. Die erwartete Sandwichstruktur zeigt abermals einen kurzen  $\text{CHT}_{\text{cent}}$ -Zirconium-Abstand von 1.673 Å, da die Kohlenstoffatome des Siebenrings erst bei kürzen Metall-Ring-Abständen auf normale Zr-C-Abstände im Bereich von 2.30-2.36 Å kommen (Abbildung 5-11). Der Abstand vom Zirconium zum Cp-

Ring ist aufgrund dessen vergleichsweise geringen Durchmessers, aber vor allem durch die fünf sterisch anspruchsvollen Substituenten mit 2.187 Å deutlich größer. Im Vergleich zu den bisher vorgestellten CHT-Zirconium-Komplexen ist die CHT<sub>cent</sub>-Zr-Cp<sub>cent</sub>-Achse mit 176.75° nur leicht gewinkelt und auch die beiden Ringebenen stehen in einem vergleichsweise geringen Winkel von nur 5.67° zueinander (Tabelle 5-32).

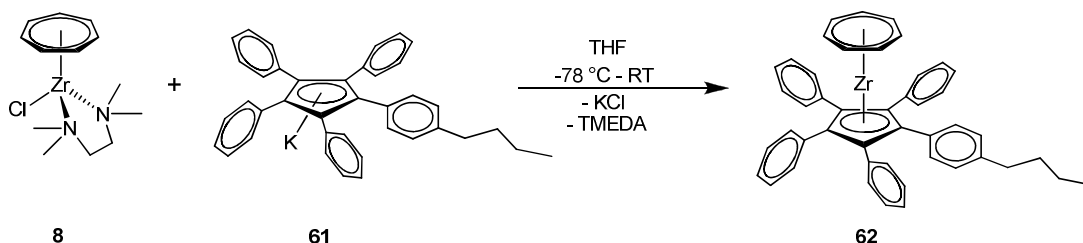


**Abbildung 5-11.** Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(\frac{1}{2}Cp^{TMS})$  (**60**).

**Tabelle 5-32.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(\frac{1}{2}Cp^{TMS})$  (**60**).

| Abstand                |              | Winkel                                     |         |
|------------------------|--------------|--|---------|
| Zr-CHT <sub>cent</sub> | 1.673 Å      | CHT <sub>cent</sub> -Zr-Cp <sub>cent</sub> | 176.75° |
| Zr-Cp <sub>cent</sub>  | 2.187 Å      | CHT <sub>plane</sub> -Cp <sub>plane</sub>  | 5.67°   |
| Zr-C8                  | 2.488(3) Å   |  |         |
| Zr-C9                  | 2.502(2) Å   |  |         |
| Zr-C10                 | 2.5121(19) Å |  |         |
| Zr-C11                 | 2.5121(19) Å |  |         |
| Zr-C12                 | 2.502(2) Å   |  |         |

## 5.8 (Cycloheptatrienyl)((*para*-butylphenyl)-tetraphenyl-cyclopentadienyl)zirconium (**62**)



**Schema 5-10.** Synthese von (Cycloheptatrienyl)((*para*-butylphenyl)-tetraphenyl-cyclopentadienyl)zirconium (**62**).

Der (Cycloheptatrienyl)((*para*-butylphenyl)-tetraphenyl-cyclopentadienyl)zirconium-Komplex **62** sollte zunächst über die gleiche Prozedur mit denselben Reaktionszeiten wie alle weiteren hier vorgestellten Zirconium-Komplexe synthetisiert werden (Schema 5-10). Dazu wurde das Kaliumsalz des Cyclopentadienylliganden **61** in THF bei tiefer Temperatur mit einer Lösung des Ausgangskomplexes **8** versetzt. Allerdings konnte nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur nur eine braun-gelbe Färbung der Reaktionsmischung in THF beobachtet werden. Dieses wurde als Zeichen für eine sehr langsame Reaktion gewertet und die Reaktion wurde drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit änderte sich die Farbe täglich über verschiedene Rottöne nach violett. An diesem Punkt wurde die Reaktion abgebrochen und der getrocknete Rückstand mit Pentan extrahiert. Auffällig dabei war, dass sich nur eine schwache Färbung des Extraktes einstellte, während der extrahierte Rückstand nicht sichtbar an Farbe verlor. Es zeigte sich durch NMR-spektroskopische Untersuchungen, dass der Pentan-Extrakt den gewünschten Komplex nur in vernachlässigbaren Mengen enthält und stattdessen enthaltene Verunreinigungen extrahiert wurden. Bei diesem Derivat **62** eignete sich Pentan also sehr gut zum Waschen des Rückstandes, jedoch nicht zur Extraktion des Produktes. Gute Extraktionsergebnisse konnten mit Toluol erhalten werden. Jedoch zeigte sich hier, dass bei Verwendung von zu viel Lösungsmittel auch noch nicht reagiertes Edukt **8** extrahiert wird. Die Verwendung der richtigen Menge Toluol zur Extraktion ist in diesem Fall also entscheidend, um den gewünschten

Komplex **62** in ausreichender Reinheit zu erhalten. Als Leitsatz kann hier gelten: So wenig wie möglich, so viel wie nötig.

Dass der Komplex **62** in der gewünschten Form erhalten wurde, zeigen neben der violetten Farbe vor allem die NMR-Spektren. Eine Interpretation des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums ist aufgrund einer Vielzahl chemisch ähnlicher Protonen nur eingeschränkt möglich (Tabelle 5-33). Für die insgesamt 24 Protonen der Phenylgruppen können Signale beziehungsweise Signalgruppen angegeben werden. Zwischen 7.23 ppm und 7.13 ppm erstreckt sich ein Multiplett aus etwa acht Protonen, welches zu Teilen durch das Signal des Lösungsmittels (Benzol) überdeckt wird. Ein zweites Multiplett bestehend aus etwa 12 Protonen liegt zwischen 6.95 ppm und 6.90 ppm. Zu den Phenylprotonen gehört noch ein Dublett bei 6.79 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.2 Hz. Eindeutig zuordnen lässt sich das Singulett bei 5.48 ppm. Dieses zeigt ein Integral von sieben Protonen und stammt vom Cycloheptatrienylliganden. Es weist die größte Tieffeldverschiebung aller CHT-Liganden der in dieser Arbeit hergestellten Zirconiumkomplexe auf. Als Ursache dessen können Ringstromeffekte der Phenylgruppen des Cyclopentadienylliganden angenommen werden. Hochfeldverschoben findet man abschließend noch die neun Protonen der *n*-Butylgruppe. Diese Protonen überlagern zu einem Multiplett zwischen 1.43 ppm und 1.11 ppm.

**Tabelle 5-33.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{BIGe}})$  (**62**) (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung  |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|--|
| 7.23-7.13                   | m             | 8        | -                           | CH, phenyl   |
| 6.95-6.90                   | m             | 12       | -                           | CH, phenyl   |
| 6.79                        | d             | 4        | 8.2                         | CH, phenyl   |
| 5.48                        | s             | 7H       | -                           | $\text{C}_7\text{H}_7$                             |
| 1.43-1.11                   | m             | 9H       | -                           | $\text{CH}_2$ , $\text{CH}_3$ ,<br><i>n</i> -butyl |

Ebenfalls sehr unübersichtlich zeigen sich die Signale der Phenylkohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Tabelle 5-34). Dort können lediglich fünf unterschiedliche Signale für die Phenylringe zwischen 134.9 ppm und 126.9 ppm detektiert werden. Mit großer

Wahrscheinlichkeit liegen weitere Signale unter dem breiten Peak des Lösungsmittels (Benzol). Dies könnte eine erneute Messung in einem anderen Lösungsmittel zeigen, welches keine Signale in diesem aromatischen Bereich aufweist. Allerdings musste bisher aufgrund der zu geringen Substanzmenge darauf verzichtet werden. Das Signal der Cp-Kohlenstoffatome liegt bei 122.2 ppm. Charakteristisch ist auch in diesem Fall wieder die Resonanz des Cycloheptatrienylliganden bei 85.9 ppm. Auch hier wird, wie bereits im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, die größte Tieffeldverschiebung des CHT-Liganden bei diesen Zirconium-komplexen beobachtet. Die Signale bei hohem Feld (35.6 ppm, 33.5 ppm, 22.7 ppm und 14.3 ppm) können dem *n*-Butylsubstituenten eines der fünf Arylringe zugeordnet werden.

**Tabelle 5-34.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{BIGe}})$  (**62**) (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                       |
|-----------------------------|---------------------------------|
| 134.9                       | C, phenyl                       |
| 134.8                       | C, phenyl                       |
| 132.6                       | C, phenyl                       |
| 132.6                       | C, phenyl                       |
| 126.8                       | C, phenyl                       |
| 122.2                       | $\text{C}_q$ , Cp               |
| 85.9                        | $\text{C}_7\text{H}_7$          |
| 35.6                        | $\text{CH}_2$ , <i>n</i> -butyl |
| 33.5                        | $\text{CH}_2$ , <i>n</i> -butyl |
| 22.7                        | $\text{CH}_2$ , <i>n</i> -butyl |
| 14.3                        | $\text{CH}_3$ , <i>n</i> -butyl |

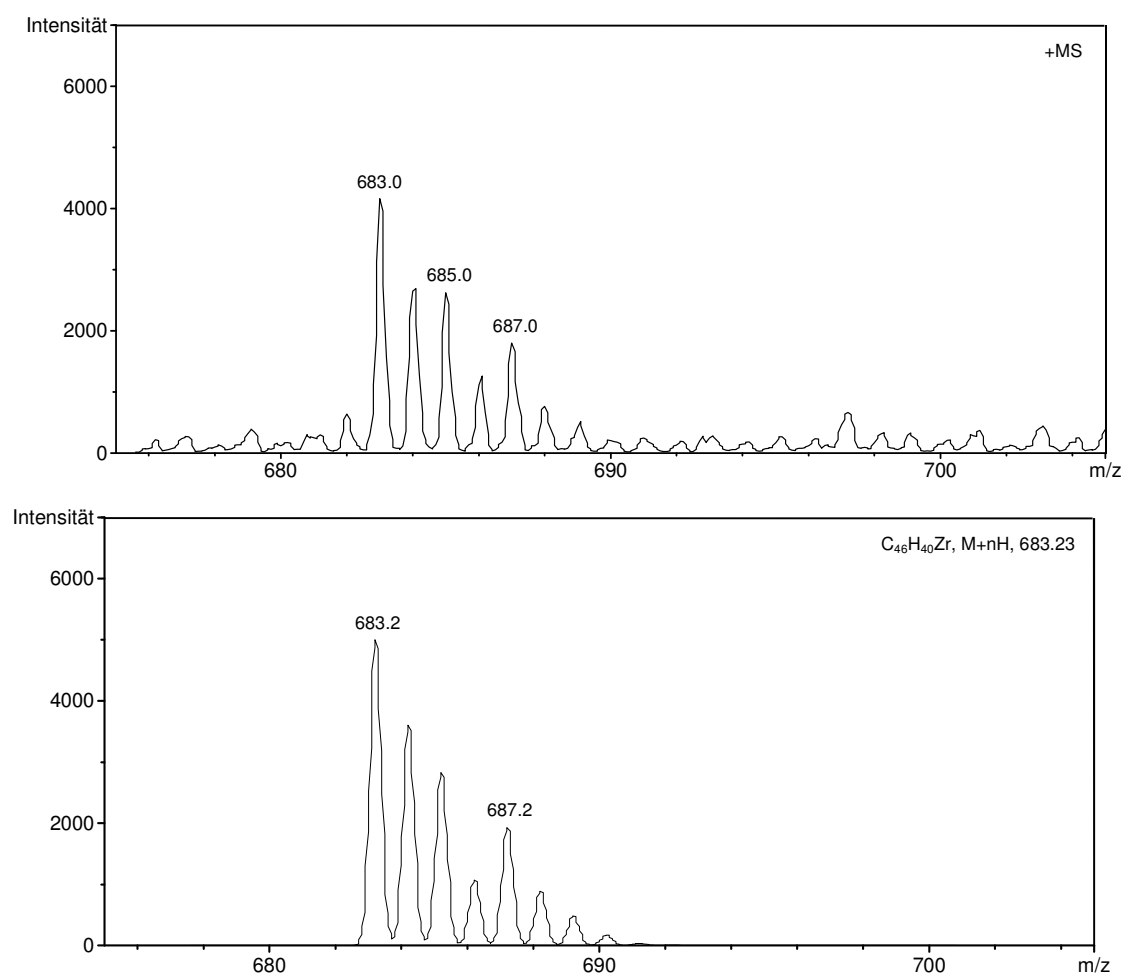
Auch eine Elementaranalyse zeigt, dass das gewünschte Produkt entstanden ist (Tabelle 5-35). Die Reinheit ist aufgrund der angesprochenen Löslichkeitsproblematik nicht perfekt, kann jedoch als ausreichend bezeichnet werden.



**Tabelle 5-35.** Elementaranalyse von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{BIGc})$  (**62**),  $C_{46}H_{40}Zr$ ,  $M = 684.08$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 80.76 % | 5.91 % |
| gefunden  | 79.24 % | 5.03 % |

Das Produkt konnte nicht sublimiert werden und zeigte statt eines Schmelzpunktes oberhalb von 150 °C die Tendenz zur Zersetzung. Auch ein Massenspektrum zeigt das Vorliegen der Verbindung **62** (Abbildung 5-12).

**Abbildung 5-12.** Gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ESI-MS-Spektrum von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{BIGc})$  (**62**).

Da der Komplex **62** unter den Bedingungen im Massenspektrometer sehr leicht fragmentiert, kann der Molekülpeak nur mit geringer Intensität detektiert werden. Ein simuliertes Spektrum der Summenformel  $C_{46}H_{40}Zr$  zeigt nahezu die identische Isotopenverteilung bei einer Hauptmasse von 683.2 m/z. Dass diese Masse um eine Massenzahl unter der berechneten Molekülmasse von 684.08 g/mol liegt, beruht auf der Verteilung der unterschiedlichen Kohlenstoff- und Zirconiumisotope.

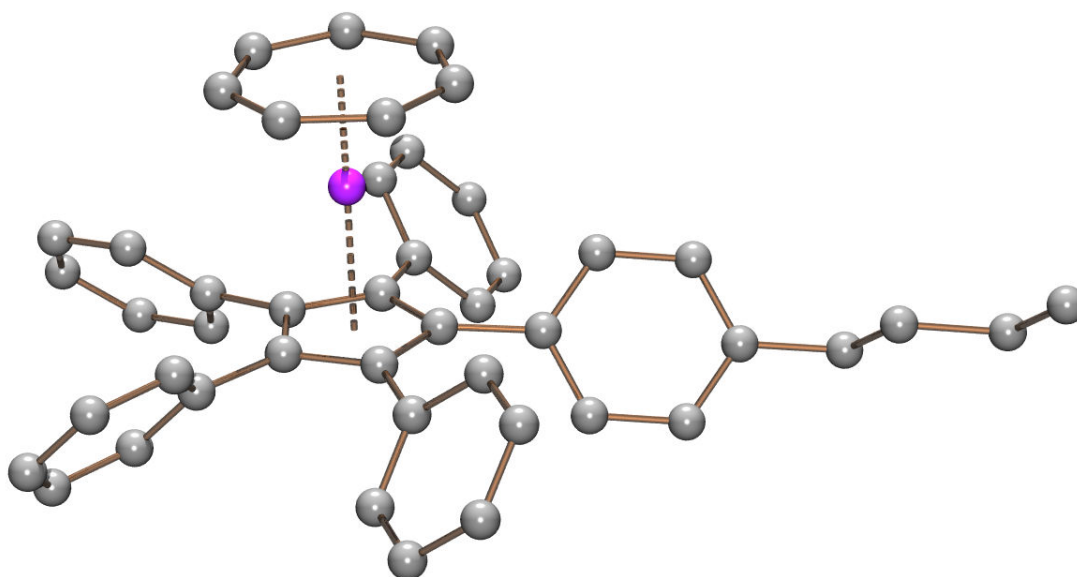
Eine DFT-Kalkulation liefert eine Nullpunktsenergie von -1822.383888 Ha (Tabelle 5-36). Die ermittelte Struktur ist in Abbildung 5-13 dargestellt.

**Tabelle 5-36.** Energien der berechneten Struktur von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{BIGc})$  (**62**).

| <b>E(0 K)<sup>a</sup> [Ha]</b> | <b>H(298 K)<sup>b</sup> [Ha]</b> | <b>G(298 K)<sup>b</sup> [Ha]</b> |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| -1822.383888                   | -1822.341888                     | -1822.460307                     |

<sup>a</sup>DFT-Energie inkl. Nullpunktsenergie; <sup>b</sup>Standardbedingungen (T = 298.15 K, p = 1 atm).

Die berechnete Struktur zeigt die erwartete Anordnung der Phenylsubstituenten. Durch ihren sterischen Anspruch können sie nicht senkrecht zum Cyclopentadienylliganden angeordnet sein, da sie sonst zu nahe an den CHT-Liganden reichen. Eine Anordnung in der Cp-Ringebene ist ebenfalls nicht möglich, da sich dabei die Wasserstoffatome in *ortho*-Position zweier benachbarter Phenylringe berühren würden. Daraus folgt eine Verdrehung um etwa 47°, also in der Hälfte zwischen senkrechter und paralleler Anordnung. Daraus entsteht bei diesem Komplex eine helicale Chiralität, da die Phenylsubstituenten alle in die gleiche Richtung gedreht sind und sowohl mit einem rechten als auch mit einem linken Drehsinn angeordnet sein können.



**Abbildung 5-13.** Berechnete Struktur von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{BIGe})$  (**62**).

Bei einer Kristallstruktur des Komplexes mit dem Pentaphenyl-cyclopentadienylliganden liegen in der Elementarzelle zwei Moleküle mit unterschiedlicher Drehrichtung vor.<sup>[111]</sup> Die Berechnung erfolgt nur für die dargestellte Drehrichtung. Die Abstände von Zirconium zu den beiden Ringcentroiden sind vergleichsweise groß (Tabelle 5-37).

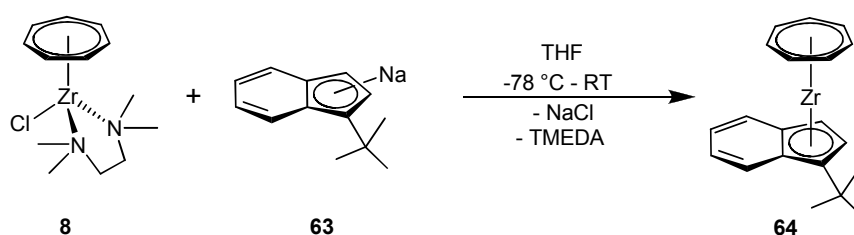
**Tabelle 5-37.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der berechneten Struktur von  $(C_7H_7)Zr(Cp^{BIGe})$  (**62**).

| Abstand          |         | Winkel                        |         |
|------------------|---------|-------------------------------|---------|
| Zr- $CHT_{cent}$ | 1.679 Å | $CHT_{cent}$ -Zr- $Cp_{cent}$ | 179.43° |
| Zr- $Cp_{cent}$  | 2.233 Å | $CHT_{plane}$ - $Cp_{plane}$  | 0.62°   |

Durch die fünffache, gleichmäßige Substitution am Cyclopentadienylligand hat der CHT-Ring keinerlei Möglichkeit, auf den sterischen Druck der Phenylsubstituenten durch eine Abwinklung zu einer weniger sperrigen Seite zu reagieren. Somit ist die  $CHT_{cent}$ -Zr- $Cp_{cent}$ -Achse mit 179.43° nahezu linear und die Abwinklung des CHT-Liganden mit 0.62° im Rahmen der Genauigkeit der Berechnung eigentlich vernachlässigbar.

## 5.9 (Cycloheptatrienyl)(1-*tert*-butyl-indenyl)zirconium (**64**)

Die Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1-*tert*-butyl-indenyl)zirconium (**64**) erfolgte durch Zugabe einer Lösung von Vorstufe **8** in THF zu einer Lösung von Natrium-1-*tert*-butyl-indenid (**63**) in THF bei -78 °C (Schema 5-11). Die bei tiefer Temperatur dunkelrote Lösung färbte sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur violett und nach drei Stunden Reaktionszeit wurde die zuvor im Vakuum getrocknete Reaktionsmischung mit Pentan extrahiert.



**Schema 5-11.** Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1-*tert*-butyl-indenyl)zirconium (**64**).

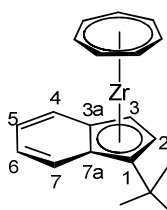
Eine Kristallisation des hochkonzentrierten Pentanextraktes bei tiefer Temperatur ergab violette Kristalle, die schon eine gute Reinheit besaßen, jedoch durch Sublimation in einer abgeschmolzenen Ampulle bei 120 °C im Sandbad weiter gereinigt werden konnten.

Zur Charakterisierung der Verbindung **64** wurden NMR-spektroskopische Methoden verwendet. Eine Zuordnung der Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum gestaltet sich durch eine komplexe Aufspaltung als schwierig. Die in Tabelle 5-38 aufgelisteten Signale zwischen 7.51 ppm und 6.74 ppm können nur als drei Multipletts mit einem Integral von insgesamt vier Protonen angegeben werden. Dabei handelt es sich um die vier Protonen 4-7 des kondensierten Sechsrings des Indenylliganden (Schema 5-12). Das Multiplett bei 6.78 ppm bis 6.74 ppm besitzt ein Integral von zwei und kommt durch die beiden mittleren Protonen 5 und 6 zustande, deren Signale durch die ähnliche Umgebung in einem Signal zusammenfallen. Bei der Resonanz bei 5.70 ppm handelt es sich um ein dublettiertes Dublett, welches zum einen durch eine <sup>3</sup>J-Kopplung von 3.7 Hz des Protons 3 mit Proton 2 zustande kommt, zum anderen durch eine <sup>4</sup>J-Kopplung von Proton 3 mit Proton 4 (0.8 Hz). Das Signal bei 5.50 ppm (Proton 2) erscheint durch <sup>3</sup>J-Kopplung mit 3 als Dublett (3.7 Hz). Mit einem Integral von sieben tritt der CHT-Ring bei 5.01 ppm als

Singulett in Resonanz. Die drei Methylgruppen des *tert*-Butylsubstituenten erzeugen ein Singulett bei 1.25 ppm.

**Tabelle 5-38.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Ind}') (\mathbf{64})$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                          |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|------------------------------------|
| 7.51-7.48                   | m             | 1H       | -                           | Ind'                               |
| 7.26-7.23                   | m             | 1H       | -                           | Ind'                               |
| 6.78-6.74                   | m             | 2H       | -                           | H5, H6                             |
| 5.70                        | dd            | 1H       | 0.8 / 3.7                   | H3, Ind'                           |
| 5.50                        | d             | 1H       | 3.7                         | H2, Ind'                           |
| 5.01                        | s             | 7H       | -                           | $\text{C}_7\text{H}_7$             |
| 1.25                        | s             | 9H       | -                           | $\text{CH}_3$ , <i>tert</i> -butyl |



**Schema 5-12.** Zuordnung der NMR-Signale von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Ind}') (\mathbf{64})$ .

Durch Aufnahme eines HMQC-Spektrums können einige Signale des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums zugeordnet werden (Tabelle 5-39). Eine Zuordnung der Signale zu einzelnen Kohlenstoffatomen könnte nur ungenau erfolgen und wäre sehr spekulativ. Aus diesem Grund wird darauf verzichtet. Zumindest die protonierten Kohlenstoffatome C2 bis C7 können von den quartären Kohlenstoffatomen des Indenylliganden unterschieden werden. Somit ergeben sich für die vier Kohlenstoffatome C4 bis C7 die Resonanzen bei 124.0 ppm, 122.8 ppm, 122.1 ppm und 121.8 ppm. Die drei quartären Kohlenstoffatome des Indenylringes erscheinen bei 123.0 ppm, 122.4 ppm und 119.2 ppm, da bei diesen keine Kopplung zu einem Proton zu erkennen ist. Das Signal bei 105.6 ppm kann C3 zugeordnet werden, ebenso wie die Resonanz bei 90.2 ppm C2 zugeordnet werden kann. Bei 83.4 ppm erhält man das typische Signal für den Cycloheptatrienylring. Schließlich können die beiden Resonanzen bei höchstem Feld der *t*-Bu-Gruppe zugeordnet werden.

**Tabelle 5-39.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Ind}')$  (**64**) (150 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$<br>(ppm) | Zuordnung                          |
|--------------------------------|------------------------------------|
| 124.0                          | CH, Ind'                           |
| 123.0                          | $\text{C}_q$ , Ind'                |
| 122.8                          | CH, Ind'                           |
| 122.4                          | $\text{C}_q$ , Ind'                |
| 122.1                          | CH, Ind'                           |
| 121.8                          | CH, Ind'                           |
| 119.2                          | $\text{C}_q$ , Ind'                |
| 105.6                          | C3                                 |
| 90.2                           | C2                                 |
| 83.4                           | $\text{C}_7\text{H}_7$             |
| 32.9                           | $\text{C}_q$ , <i>tert</i> -butyl  |
| 32.0                           | $\text{CH}_3$ , <i>tert</i> -butyl |

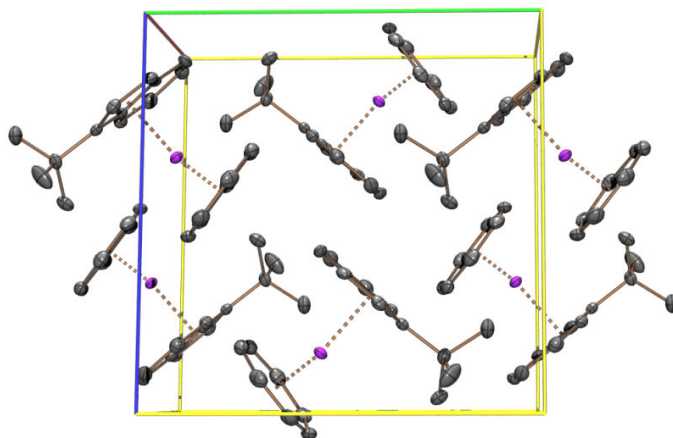
Die schon aus den NMR-Spektren ersichtliche, sehr gute Reinheit wurde durch eine Elementaranalyse bestätigt (Tabelle 5-40). Dazu wurde Komplex **64** zunächst bei tiefer Temperatur kristallisiert und die Kristalle anschließend im Sandbad bei etwa 120 °C sublimiert. Der Schmelzpunkt der Verbindung **64** liegt bei 136-139 °C. Die Empfindlichkeit des Komplexes ist als außerordentlich zu bezeichnen – sowohl in Lösung als auch im Feststoff.

**Tabelle 5-40.** Elementaranalyse von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Ind}')$  (**64**),  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Zr}$ ,  $M = 353.64$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 67.92 % | 6.28 % |
| gefunden  | 67.13 % | 6.26 % |

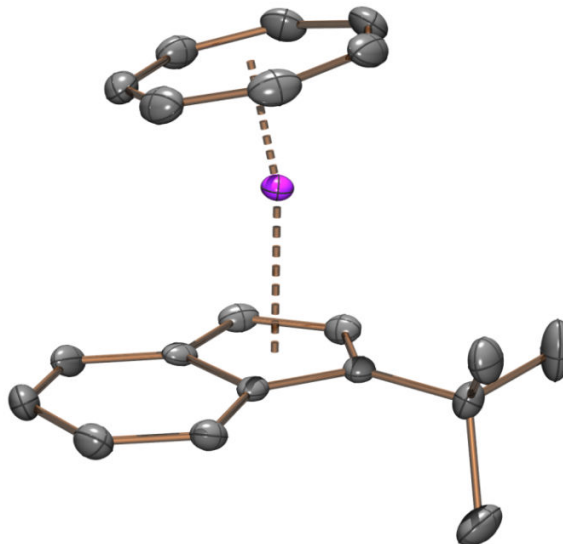
Von den durch Sublimation erhaltenen Kristallen konnte eine Struktur der Verbindung im Festkörper bestimmt werden. Der erhaltene Komplex kristallisiert in der Raumgruppe P21/c in Form von violetten Quadern. In einer Elementarzelle liegen vier Moleküle vor,

wobei, wie erwartet, beide möglichen Enantiomeren als Racemat enthalten sind (Abbildung 5-14).



**Abbildung 5-14.** Elementarzelle der Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(Ind')$  (**64**).

Die Sandwichstruktur zeigt eine  $\eta^7$ -Koordination des Cycloheptatrienylliganden und eine  $\eta^5$ -Koordination des Indenylliganden (Abbildung 5-15).



**Abbildung 5-15.** Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(Ind')$  (**64**).

In diesem Fall von einer bei Indenylliganden oft bevorzugten  $\eta^2+\eta^3$ -Koordination zu sprechen, wäre nicht korrekt. Der Vergleich mit dem Bis(1-*tert*-butyl-indenyl)nickel **49**

zeigt dies deutlich. Während bei obigem Zirconiumkomplex **64** der Unterschied zwischen der kürzesten und der längsten Zr-Ind-Bindung nur 0.052 Å beträgt, ist diese Differenz beim genannten Nickel-Komplex mit 0.51 Å gut zehnmal so groß, weshalb dort von einer  $\eta^2+\eta^3$ -Koordination gesprochen wird (Kapitel 4.5). Der Abstand zwischen Zirconium und dem CHT-Centroid beträgt 1.661 Å und ist damit vergleichbar mit den bei den bisherigen Zirconiumkomplexen gemessenen Abständen (Tabelle 5-41). Auch der Zr-Ind<sub>cent</sub>-Abstand liegt mit 2.202 Å im erwarteten Bereich, was für die spätere Bestimmung der Kegelwinkel wichtig ist. Die Achse zwischen den beiden Ring-Centroiden ist mit 167.55° leicht gewinkelt, was durch den sterischen Effekt des *tert*-Butyl-Substituenten zustande kommt. Dadurch ergibt sich ein Winkel von 13.03° zwischen den beiden Ringebenen.

**Tabelle 5-41.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $(C_7H_7)Zr(Ind')$  (**64**).

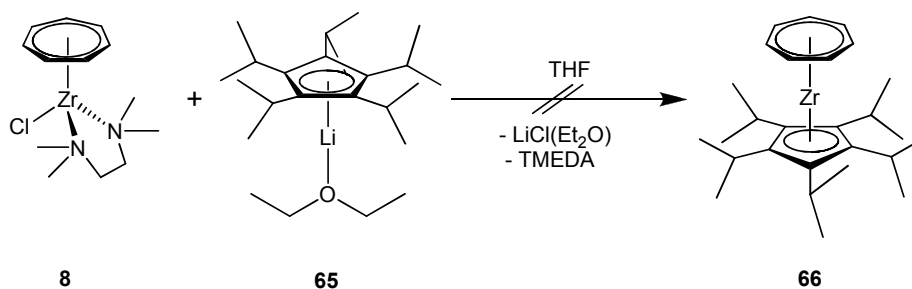
| Abstand                |              | Winkel                                      |         |
|------------------------|--------------|---|---------|
| Zr-CHT <sub>cent</sub> | 1.661 Å      | CHT <sub>cent</sub> -Zr-Ind <sub>cent</sub> | 167.55° |
| Zr-Ind <sub>cent</sub> | 2.202 Å      | CHT <sub>plane</sub> -Ind <sub>plane</sub>  | 13.03°  |
| Zr-C8                  | 2.507(2) Å   |   |         |
| Zr-C9                  | 2.492(2) Å   |   |         |
| Zr-C10                 | 2.494(2) Å   |   |         |
| Zr-C11                 | 2.5335(19) Å |   |         |
| Zr-C12                 | 2.544(2) Å   |   |         |

Weitere Daten zur Röntgenstruktur können dem Anhang entnommen werden.



## 5.10 (Cycloheptatrienyl)(pentaïsopropyl-cyclopentadienyl) zirconium (66)

### 5.10.1 Syntheseveruche



**Schema 5-13.** Geplante Synthese von (Cycloheptatrienyl)(pentaïsopropyl-cyclopentadienyl)zirconium (**66**).

Durch die Erfahrungen mit dem Pentaïsopropyl-cyclopentadienylliganden in unserem Arbeitskreis gilt dieser als einer der sterisch anspruchsvollsten Cyclopentadienylliganden überhaupt. Lediglich dem Dimethylamino(1-naphtyl)methyl-tetraïsopropyl-cyclopentadienylliganden (<sup>D</sup>Cp) wird ein höherer sterischer Anspruch zugemessen.<sup>[34]</sup> Aus diesem Grund wurde die Synthese des <sup>5</sup>Cp-Zirconium-Derivates mit Spannung verfolgt. Leider gelang es jedoch nicht, den Komplex **66** nach dem bekannten Reaktionsweg herzustellen (Schema 5-13). Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur konnten nur die Edukte wieder zurückgewonnen werden. Auch eine Verlängerung der Reaktionszeit brachte keinen Erfolg. Erhöht man die Temperatur und rührt die Reaktionsmischung mehrere Tage in siedendem THF, zersetzen sich die Edukte nach einiger Zeit, die Bildung der gewünschten Produkte kann jedoch nicht beobachtet werden, ebenso wenig ein anderes, definiertes Produkt. Um trotzdem eine Aussage über den sterischen Anspruch machen zu können, wurde ein hypothetischer (CHT)Zr(<sup>5</sup>Cp)-Komplex mit DFT-Methoden kalkuliert.

### 5.10.2 Theoretische Berechnungen

Die Berechnungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Tamm an der Technischen Universität Braunschweig angefertigt und bereits veröffentlicht.<sup>[6b]</sup> Dazu wurden DFT-Methoden des Programms Gaussian09<sup>[112]</sup> verwendet. Für die Hauptgruppenelemente (C, H) wurde ein Triple- $\zeta$  Basissatz (6-311G<sup>\*\*</sup>)<sup>[113]</sup> verwendet und

dieser mit einer Double- $\zeta$  Basis (Stuttgart RSC 1997 ECP)<sup>[114]</sup> für das Übergangsmetall (Zr), welche das effektiver Kernpotential berücksichtigt, kombiniert.

Durch diese Kalkulation ergeben sich die in Tabelle 5-42 gezeigten Energien.

**Tabelle 5-42.** Energien der berechneten Struktur von  $(C_7H_7)Zr(^5Cp)$  (**66**).

| <b>E(0 K)<sup>a</sup> [Ha]</b> | <b>H(298 K)<sup>b</sup> [Ha]</b> | <b>G(298 K)<sup>b</sup> [Ha]</b> |
|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| -1100.049170                   | -1100.016005                     | -1100.107138                     |

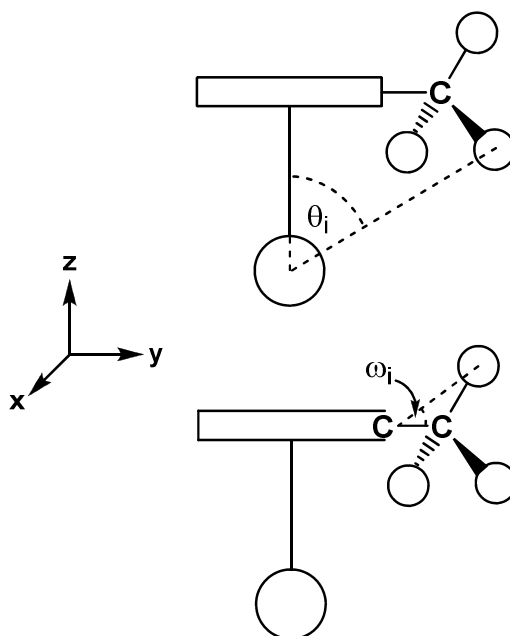
<sup>a</sup>DFT-Energie inkl. Nullpunktenergie; <sup>b</sup>Standardbedingungen (T = 298.15 K, p = 1 atm).

Aus den berechneten Daten kann eine Struktur des Komplexes **66** abgeleitet werden. Die Bindungen des Zirconiums zu den Kohlenstoffatomen der beiden Liganden liegen dabei im gleichen Bereich wie bei den anderen Verbindungen dieser Klasse <sup>[6b]</sup>. Aus der somit erhaltenen Struktur lässt sich der Kegelwinkel des Penta-isopropyl-cyclopentadienyl-liganden mit  $\Theta = 167.4^\circ$  bestimmen, während der Kegelwinkel der Substituenten  $\Omega = 88.6^\circ$  beträgt.

Im abschließenden Kapitel spielen diese Kegelwinkel die zentrale Rolle. Es wird erläutert, wie diese aus den Festkörperstrukturen bestimmt wurden und welche Aussagen aus den beiden Winkel  $\Theta$  und  $\Omega$  abgeleitet werden können.

## 5.11 How big is Cp?

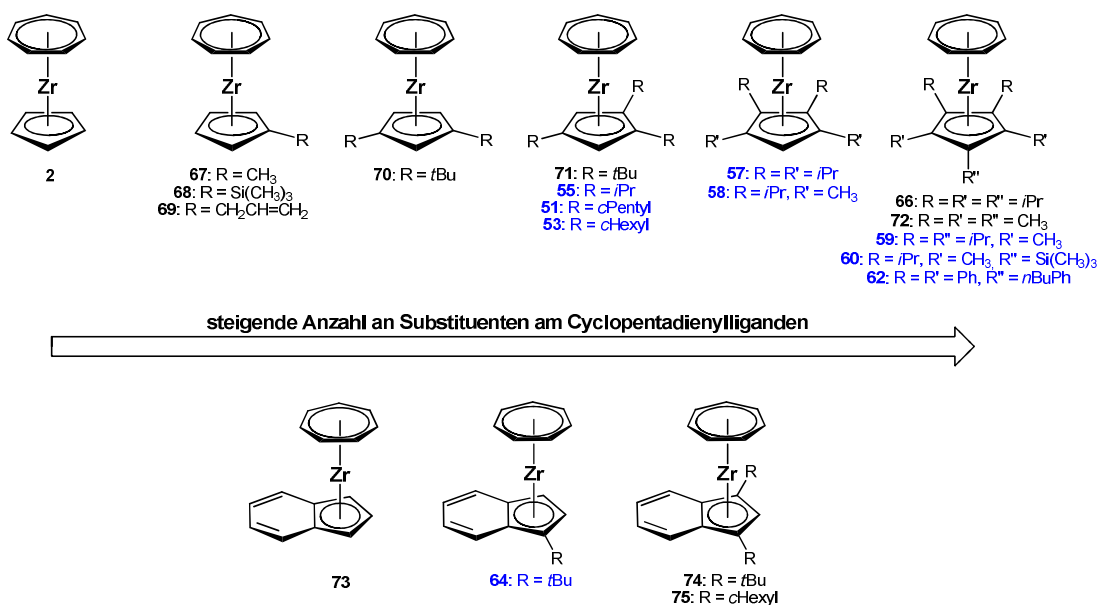
Wie bereits erläutert, soll mithilfe der hergestellten Zirconium-Komplexe ein Maß eingeführt werden, um den sterischen Anspruch eines substituierten Cyclopentadienylliganden bestimmen zu können. Dazu eignet sich ein Kegelwinkel gemäß der Definition durch *Tolman*<sup>[58]</sup> bei dieser Art von Komplex aus den bereits zu Beginn des Kapitels dargelegten Gründen sehr gut. Um die Cyclopentadienylliganden möglichst genau zu klassifizieren, werden zwei unterschiedliche Kegelwinkel  $\Theta$  und  $\Omega$  eingeführt. Dabei stellt der Winkel  $\Theta$  den Kegelwinkel des gesamten Cyclopentadienylliganden inklusive Wasserstoffatome mit Zirconium als Scheitelpunkt dar. Dazu werden von jedem Substituenten des Cyclopentadienylliganden die maximalen halben Kegelwinkel  $\theta_i$  bestimmt (Schema 5-14) und diese gemäß der Gleichung  $\Theta = (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 + \theta_5) \cdot 2/5$  zu dem Kegelwinkel  $\Theta$  des gesamten Cp-Liganden verknüpft. Die dadurch erhaltenen Winkel beschreiben nun den mittleren sterischen Anspruch des vorliegenden Cyclopentadienylliganden. Somit wird berücksichtigt, dass bei einer unvollständigen Substitution des Liganden sowohl sterisch anspruchsvolle Bereiche als auch sterisch weniger anspruchsvolle Bereiche nebeneinander vorliegen.



**Schema 5-14.** Bestimmung der Kegelwinkel  $\theta_i$  und  $\omega_i$ .

Der Kegelwinkel  $\Omega$  hingegen veranschaulicht den sterischen Anspruch der Substituenten eines Cyclopentadienylliganden und setzt sich aus den Winkeln  $\omega_i$  der einzelnen Gruppen zusammen (Schema 5-14). Dieser Winkel  $\omega_i$  ist dabei definiert als der Durchschnitt der maximalen Kegelwinkel jeder Gruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom als Scheitelpunkt. Zum besseren Verständnis soll dies durch ein Beispiel veranschaulicht werden. Der Tetraisopropyl-cyclopentadienylligand in Komplex **57** besitzt vier Isopropylgruppen, die für die Bestimmung des Kegelwinkels  $\Omega$  herangezogen werden können. Dabei können für jeden Isopropylsubstituenten sieben Winkel  $\omega_i$  gemäß Definition gemessen werden. Dabei wird immer der Winkel zwischen dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom und einem der sieben Wasserstoffatome gemessen, mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom als Scheitelpunkt. So ergeben sich für die beiden Methylgruppen je drei Winkel und für das Methinwasserstoffatom ein Winkel. Für jede Methylgruppe wird der maximale Winkel ausgewählt, zum Winkel des Methinwasserstoffatoms addiert und der Durchschnitt dieser drei Winkel bestimmt. Dadurch erhält man den Winkel  $\omega_1$  des ersten Isopropylsubstituenten. Für die weiteren Gruppen wird analog verfahren und die Winkel  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  und  $\omega_4$  gebildet. Diese vier Winkel werden nun addiert und mit Zwei multipliziert. Nach anschließender Division durch die Anzahl der Substituenten, in diesem Fall durch Vier, erhält man den Kegelwinkel  $\Omega$ . Als Gesamtgleichung ergibt sich also:  $\Omega = (\sum \omega_i) \cdot 2/n$ , wobei  $n$  die Anzahl der Substituenten des Cyclopentadienylliganden darstellt.

Insgesamt konnten im Rahmen der Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Tamm zwanzig neue Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe mit unterschiedlich substituierten Cyclopentadienyl- und Indenylliganden synthetisiert werden. Dabei konnte beginnend mit dem unsubstituierten Trozircen bis zu einer fünffachen Substitution sämtliche Substitutionsmuster erreicht werden. Das Schema 5-15 fasst die erhaltenen Verbindungen nochmals graphisch zusammen. Dabei sind die blau markierten Zirconiumverbindungen im Rahmen dieser Arbeit entstanden und wurden zuvor beschrieben. Die schwarz markierten Verbindungen stammen von *Andreas Glöckner* von der TU Braunschweig.<sup>[6b]</sup>



Schema 5-15. Übersicht über die untersuchten Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe.

Von den dargestellten Komplexen konnten die Kegelwinkel  $\Theta$  und  $\Omega$  bestimmt werden. Diese sind in Tabelle 5-43 aufgelistet und beruhen bei 15 Verbindungen auf der Festkörperstruktur. Lediglich bei fünf Derivaten musste die Struktur mittels DFT-Berechnungen kalkuliert werden. Diese zeigten bei Vergleichen eine recht gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse. Waren zwei unabhängige Moleküle in einer Elementarzelle enthalten, wurden die Werte für beide angegeben.<sup>[6b]</sup>

Zur Abschätzung des sterischen Anspruchs einer Verbindung muss man sowohl den Kegelwinkel  $\Theta$  als auch den Kegelwinkel  $\Omega$  des Substituenten berücksichtigen. Ein Vergleich der dreifach substituierten Derivate soll dies näher erläutern. Die vier CHT-Zr-Komplexe mit dem Cp<sup>cpent</sup>- (**51**), dem Cp<sup>chex</sup> (**53**), dem <sup>3</sup>Cp- (**55**) und dem Cp'''-Liganden (**71**) besitzen allesamt einen Kegelwinkel  $\Theta$  zwischen 132° und 135°, wobei der cyclohexylsubstituierte Ligand den größten Winkel besitzt und damit am sperrigsten sein müsste. Bei Reaktionen mit diesem Liganden stellt sich jedoch heraus, dass unter gleichen Reaktionsbedingungen mit fast allen Liganden Ferrocene erhalten werden können, während der Cp'''-Ligand stattdessen einen Halbsandwichkomplex der Form [Cp'''Fe( $\mu$ -Br)]<sub>2</sub> (**15**) bevorzugt.<sup>[32b]</sup>

Tabelle 5-43. Gemessene Kegelwinkel  $\theta$  und  $\Omega$  (°).

| Komplex               | Cp  | $\theta^a$  | $\Omega^b$  |
|-----------------------|---|-------------|-------------|
| <b>2</b>              | C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>                                   | 88.2        | 0           |
| <b>67</b>             | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>                   | 95.1        | 49.0        |
| <b>68</b>             | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 104.3       | 95.6        |
| <b>69</b>             | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> (Allyl)                           | 106.0       | 68.6        |
| <b>70</b>             | Cp''  | 116.2       | 100.7       |
| <b>51</b>             | Cp <sup>cpent</sup>   | 131.7       | 86.1        |
| <b>53<sup>d</sup></b> | Cp <sup>chex</sup>  | 134.8       | 89.0        |
| <b>55<sup>d</sup></b> | <sup>3</sup> Cp   | 132.6       | 89.1        |
| <b>71</b>             | Cp'''   | 132.0       | 99.8        |
| <b>58<sup>c</sup></b> | $\frac{2}{2}$ Cp  | 134.5/134.9 | 69.2/69.3   |
| <b>57</b>             | <sup>4</sup> Cp   | 146.4       | 85.9        |
| <b>72</b>             | Cp*   | 122.4       | 51.2        |
| <b>59<sup>d</sup></b> | $\frac{3}{2}$ Cp  | 150.2       | 75.9        |
| <b>60</b>             | $\frac{2}{2}$ Cp <sup>TMS</sup>                                 | 150.4       | 75.0        |
| <b>62<sup>d</sup></b> | Cp <sup>BIGc</sup>  | 163.8       | 104.7(69.8) |
| <b>66<sup>d</sup></b> | <sup>5</sup> Cp   | 167.4       | 88.6        |
| Komplex               | Indenyl   | $\theta^a$  | $\Omega^b$  |
| <b>73</b>             | C <sub>9</sub> H <sub>7</sub>                                   | 102.6       | 0           |
| <b>64</b>             | Ind'  | 119.0       | 101.0       |
| <b>74<sup>c</sup></b> | Ind''   | 130.7/131.8 | 101.3/100.2 |
| <b>75<sup>c</sup></b> | Ind <sup>chex</sup>   | 131.0/131.7 | 84.9/84.2   |

<sup>a</sup> $\theta = (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 + \theta_5) \cdot 2/5$ ,  $\theta_i$  = maximaler halber Kegelwinkel jedes Substituenten mit Zr als Scheitelpunkt.

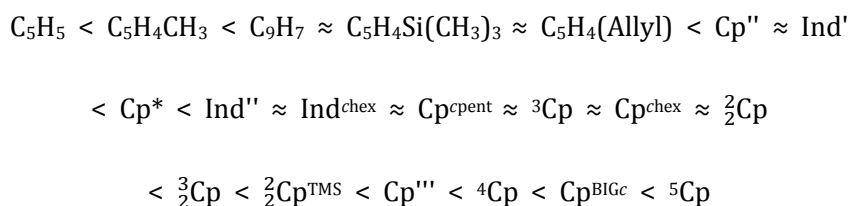
<sup>b</sup>Durchschnitt der maximalen Kegelwinkel jeder Gruppe (=  $\omega_i$ ) am  $\alpha$ -Kohlenstoff mit dem *ipso*-Kohlenstoff als Scheitelpunkt. <sup>c</sup>Zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit. <sup>d</sup>DFT-Kalkulation

Nach der Reaktivität zu urteilen, müsste demnach der Cp'''-Ligand den größten sterischen Anspruch besitzen. In der Tat ist dies aus dem Kegelwinkel  $\Omega$  ersichtlich. Dieser ist für die *tert*-Butylgruppen bei dem Derivat **71** mit 99.8° über 10° größer als bei den übrigen

dreifach substituierten Derivaten mit Isopropyl-, Cyclopentyl- oder Cyclohexylgruppen. Dies ist dadurch bedingt, dass durch den Kegelwinkel  $\Theta$  nicht berücksichtigt wird, dass manche Substituenten wie beispielsweise Isopropylgruppen nicht rotationssymmetrisch aufgebaut sind und somit ihr „wahrer“ sterischer Anspruch geringer ist. Dadurch wird deutlich, dass die Betrachtung eines einzelnen Kegelwinkels nicht genügt und stets beide gemeinsam die Sperrigkeit bedingen.

Als sperrigste Vertreter haben sich die pentasubstituierten Cyclopentadienylliganden mit Isopropyl- und Phenylsubstituenten hervorgetan. Der von Harder entwickelte  $\text{Cp}^{\text{BIGc}}$ -Ligand besitzt einen so großen sterischen Anspruch, dass die Synthese des CHT-Zirconium-Komplexes ungewöhnlich lange Reaktionszeiten benötigt. Dieser sterische Anspruch ist auch sehr gut an den Kegelwinkeln abzulesen. Während der Kegelwinkel  $\Omega$  mit  $104.7^\circ$  für die Phenylsubstituenten einen noch größeren Wert besitzt als für die *tert*-Butylsubstituenten ( $100.7^\circ$ ) liegt der Kegelwinkel  $\Theta$  des Liganden nur wenig unter dem Wert für den  $^5\text{Cp}$ -Liganden ( $167.4^\circ$ ). Allerdings beruht dieser Vergleich auf den berechneten Strukturen für den  $\text{Cp}^{\text{BIGc}}$ - und den  $^5\text{Cp}$ -Komplex. Diese Werte können mit Fehlern behaftet sein, da die gerechnete Struktur nicht unbedingt mit der Kristallstruktur übereinstimmen muss. Bei der Kristallisation eines Komplexes können weitere Faktoren, wie zum Beispiel koordinierte Lösungsmittelmoleküle die Festkörperstruktur beeinflussen und die Anordnung der Liganden gegebenenfalls verändern. Zudem ist fraglich, ob sich die vorgestellte Methode für die Bestimmung des Kegelwinkels  $\Omega$  von Phenylsubstituenten eignet. Während bei Alkylsubstituenten und gesättigten Cyclen am  $\alpha$ -Kohlenstoff drei Substituenten vorhanden sind, welche also alle drei Raumrichtungen abdecken, können beim Phenylsubstituenten durch die  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms nur zwei Winkel  $\omega_i$  gemessen werden. Dadurch ergibt sich ein größerer Gesamtwinkel  $\Omega$  für den Phenylsubstituenten. Eine Verbesserung könnte darin bestehen, dass man einen dritten Winkel  $\omega_3$  mit  $0^\circ$  annimmt und diesen in die Berechnungen mit einbezieht. Damit ergäbe sich für den Phenylsubstituenten ein Kegelwinkel  $\Omega$  von nur noch  $69.8^\circ$ .

Aus der Betrachtung der Kegelwinkel kann nun eine Aufstellung der unterschiedlichen Liganden bezüglich ihres sterischen Anspruchs erfolgen (Schema 5-16).



**Schema 5-16.** Abstufung der Cyclopentadienylliganden nach ihrem sterischen Anspruch.

Daraus ist ersichtlich, wie beide Kegelwinkel zur Sperrigkeit beitragen. Dadurch ist der Cp'''-Ligand wegen seines hohen Winkels  $\Omega$  als sperriger einzustufen als manches vierfach und sogar fünffach substituierte Derivat. Der Kegelwinkel  $\Theta$  berücksichtigt nämlich nur den sterischen Anspruch in xy Richtung, wenn man die Ringebene des Liganden in diesen Raumrichtungen anordnet. Durch den hohen Wert für  $\Omega$ , welcher die Sperrigkeit in z-Richtung angibt, wird der Cp'''-Ligand zu einem der sperrigsten Cyclopentadienylliganden überhaupt. Sein sterischer Anspruch, wird noch von drei Derivaten übertroffen. Dies sind das Tetra- und Pentaisopropyl-Cp, sowie der phenylsubstituierte Cp<sup>BIGc</sup>-Ligand. Als sterisch anspruchsvollster Ligand kann <sup>5</sup>Cp angenommen werden. Die Winkel wurden zwar über eine berechnete Struktur bestimmt, jedoch kann die bereits beschriebene Beobachtung, dass mit diesem Liganden kein CHT-Zirconium-Komplex synthetisiert werden konnte als Beleg für die außergewöhnliche Sperrigkeit dieses Liganden dienen.

Durch die Kegelwinkel  $\Omega$  können die Substituenten nach ihrer Sperrigkeit geordnet werden (Schema 5-17).



**Schema 5-17.** Abstufung der Substituenten nach ihrem sterischen Anspruch.

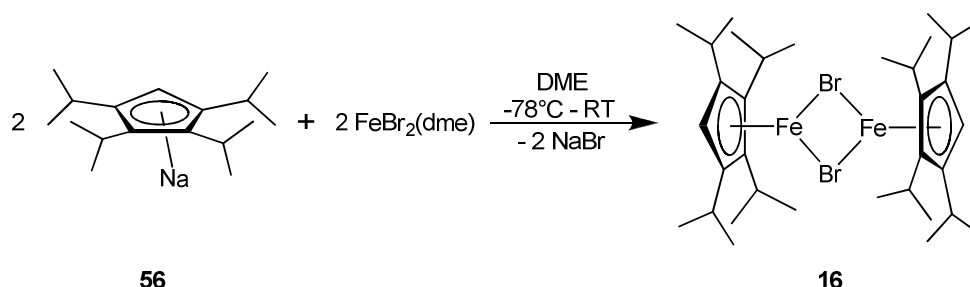
Diese Anordnung ist wenig überraschend und zeigt, welche Substituenten verwendet werden können, um einen Cyclopentadienylliganden sperriger oder weniger sperrig zu gestalten. Dabei sieht man beispielsweise, dass zwischen der Isopropylgruppe (ca. 90°) und dem *tert*-Butylsubstituenten (ca. 100°) ein relativ großer Unterschied herrscht. Dies ist durch die Rotationssymmetrie der letzteren Gruppe bedingt, während die Isopropylgruppe durch das Methinproton sterischen Anspruch einbüßt.



## 6 Halbsandwichkomplexe sterisch anspruchsvoller Cyclopentadienylliganden

### 6.1 Bis[( $\mu$ -bromo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (16)

Der Komplex Bis[( $\mu$ -bromo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (**16**) ist seit Mitte der 90er Jahre bekannt<sup>[51][115]</sup> (Schema 6-1) und wurde seither als Ausgangsverbindung für zahlreiche Reaktionen genutzt.



**Schema 6-1.** Synthese von Bis[( $\mu$ -bromo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (**16**) nach *Dezember*.<sup>[51]</sup>

Da dieser Komplex auch in der vorliegenden Arbeit eine gewichtige Rolle als Ausgangsverbindung einnimmt, wurde die bekannte Synthese etwas überarbeitet, um bessere Ausbeuten und eine höhere Reinheit zu erzielen. Die Veränderungen und die daraus gewonnenen neuen Erkenntnisse sollen im Folgenden diskutiert werden.

#### 6.1.1 Synthese und analytische Daten

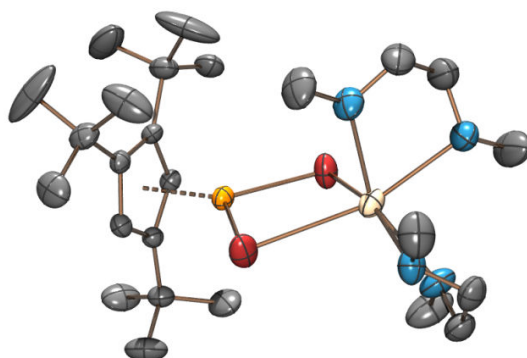
Bei -78 °C wurde eine Lösung von Natriumtetraisopropyl-cyclopentadienid (**56**) in Dimethoxyethan langsam zu einer Suspension von (Dimethoxyethan)eisen(II)bromid in Dimethoxyethan getropft. Nach einiger Zeit wurde eine grüne Lösung erhalten, die für zwei Stunden bei -78 °C gerührt wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan suspendiert, zentrifugiert und die eingedampfte Lösung bei -30 °C kristallisiert. Nachdem die erhaltenen Kristalle nochmals in Pentan gelöst, vom

ausfallenden Niederschlag abzentrifugiert und kristallisiert wurden, erhielt man analysenreine, orangefarbene Kristalle von **16** (Tabelle 6-1).

**Tabelle 6-1.** Elementaranalyse von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**16**),  $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Br}_2\text{Fe}_2$ ,  $M = 738.33$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 55.31 % | 7.92 % |
| gefunden  | 55.57 % | 7.92 % |

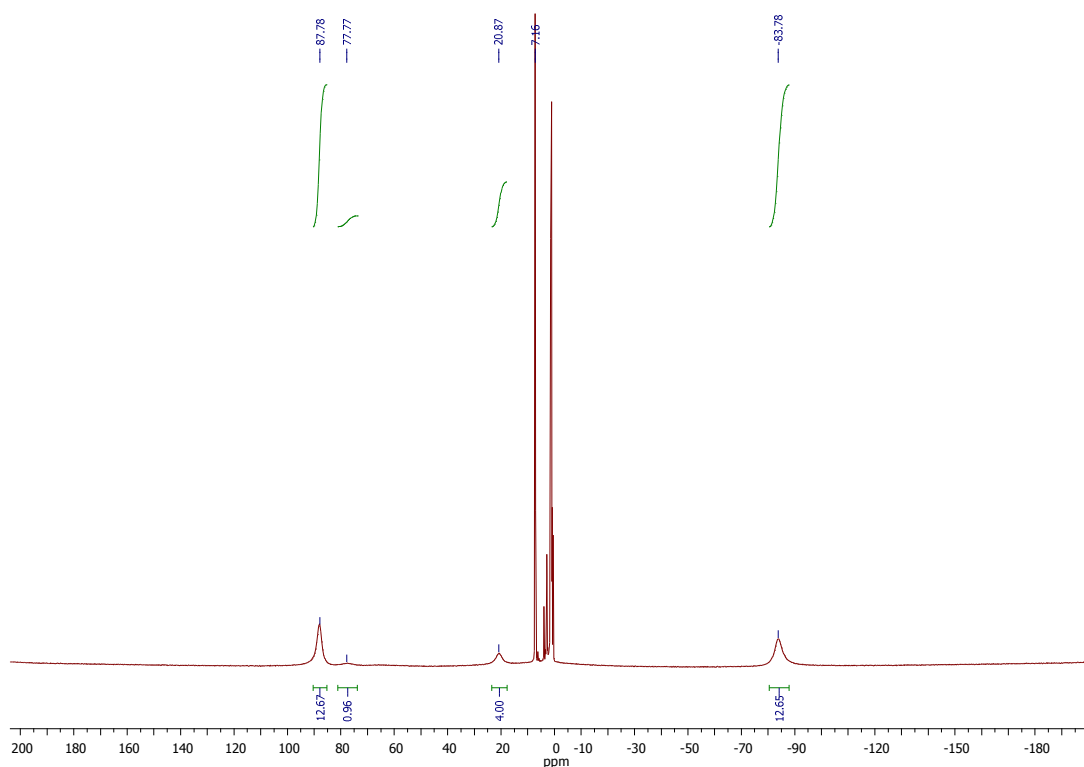
Das zweimalige Lösen und Kristallisieren sorgte dafür, dass gelöste Verunreinigungen, wahrscheinlich als  $\text{NaBr}(\text{dme})$ -Addukt der Form  ${}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2\text{Na}(\text{dme})_2$ , vergleichbar zu dem bei der Synthese von  $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})_2]$  von *Vollmer* gefundenen Komplex **76**<sup>[117]</sup> (Abbildung 6-1), aus der Lösung entfernt werden konnten. Dabei disproportionierten zwei  $\text{NaBr}$ -Komplexe zu einem  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**16**) und zwei Äquivalenten Natriumbromid.



**Abbildung 6-1.** Festkörperstruktur von  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})_2\text{Na}(\text{dme})_2$  (**76**).<sup>[117]</sup>

Ein zur Charakterisierung aufgenommenes  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 298 K zeigt ein unerwartet einfaches Aussehen (Abbildung 6-2). In dem Spektrum des paramagnetischen high-spin-Komplexes **16** werden nur vier unterschiedliche Signale erhalten, davon ein hochfeld-verschobenes, intensitätsstarkes Signal bei -83.79 ppm sowie zwei Signale bei tiefem Feld, ein starkes bei 87.78 ppm und ein schwächeres bei 20.49 ppm. Bei 77.77 ppm erkennt man ein schwaches und breites Signal. Die Intensität des letzteren entspricht einem H-Atom. Im Vergleich dazu kann das in der Literatur zusätzlich angegebene Signal

bei 94.07 ppm<sup>[51]</sup> nicht beobachtet werden. Dieses wird vermutlich von den bereits zuvor beschriebenen Verunreinigungen hervorgerufen. Eine Übersicht der Signale sowie deren Zuordnung befindet sich in Tabelle 6-2. Aufgrund des Paramagnetismus war die Aufnahme eines <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums nicht möglich.



**Abbildung 6-2.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [4CpFe(μ-Br)]<sub>2</sub> (**16**) (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K).

Wegen der geringeren Halbwertsbreite kann das Signal bei 87.78 ppm der metallfernen Methylgruppe der Isopropylsubstituenten zugeordnet werden. Durch sterische Hinderung der freien Drehbarkeit der Isopropylgruppen kann bei dieser Verbindung, wie auch bei [5CpFe(μ-Br)]<sub>2</sub> (**17**), zwischen metallfernen und metallnahen Methylgruppen unterschieden werden. Wegen der sehr unterschiedlichen chemischen Verschiebung der metallfernen und metallnahen Methylgruppen kann man trotz einer sehr geringen Rotationsbarriere bereits bei Raumtemperatur ein Tieftemperatur-Grenzspektrum beobachten. Das Signal für die metallnahen Protonen ist stark hochfeldverschoben und liegt bei -87.78 ppm. Durch ihr Integral können die beiden restlichen Resonanzen ebenfalls zugeordnet werden. Das breite, intensitätsschwache Signal bei 77.77 ppm

stammt von dem Cp-gebundenen Proton, das Signal bei 20.87 ppm mit einem Integral von vier stammt von den Methinprotonen. Eine Aufspaltung der beiden unterschiedlichen Isopropylgruppen in zwei Signalsätze wird nicht beobachtet.

**Tabelle 6-2.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**16**) (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Halbwertsbreite (Hz) | Zuordnung                            |
|-----------------------------|---------------|----------|----------------------|--------------------------------------|
| 87.78                       | br            | 12H      | 849                  | $\text{CH}_3$ , isopropyl metallfern |
| 77.77                       | br            | 1H       | 2034                 | Cp-H                                 |
| 20.87                       | br            | 4H       | 1029                 | CH, isopropyl                        |
| -83.78                      | m             | 12H      | 1396                 | $\text{CH}_3$ , isopropyl metallnah  |

Mehrere NMR-Messungen unterschiedlicher Ansätze des Komplexes **16** zeigten immer dasselbe einfache Spektrum, bestehend aus nur vier Signalen, womit die Richtigkeit dieses Spektrums auch unter Berücksichtigung der Elementaranalyse angenommen werden kann.

Eine  $^1\text{H-NMR}$ -Messung von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  bei 213 K in Toluol- $d_8$  zeigte ein komplexeres Spektrum mit zahlreichen Signalen zwischen +200 und -240 ppm und soll an dieser Stelle nicht vertiefend betrachtet werden.

### 6.1.2 Kristallstruktur von Bis[( $\mu$ -bromo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)-eisen(II)] (**16**)

Aus den zuvor beschriebenen Kristallisationen aus Pentan konnten quaderförmige Kristalle gewonnen werden, welche eine Kristallstrukturanalyse mittels Röntgenstrahlung ermöglichten. Dabei zeigt sich, dass der Komplex **16** im Festkörper in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1 vorliegt und das bereits 1996 postulierte Aussehen besitzt.<sup>[115]</sup> Ein Molekül besteht aus zwei Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen-Einheiten, welche über zwei Bromide miteinander verbrückt sind. Dabei ist der Eisen-Bromid-Ring bei 60 % der Moleküle planar angeordnet, bei 40 % der Moleküle der Elementarzelle ist eine leichte Butterfly-Struktur zu erkennen. Im Folgenden wird

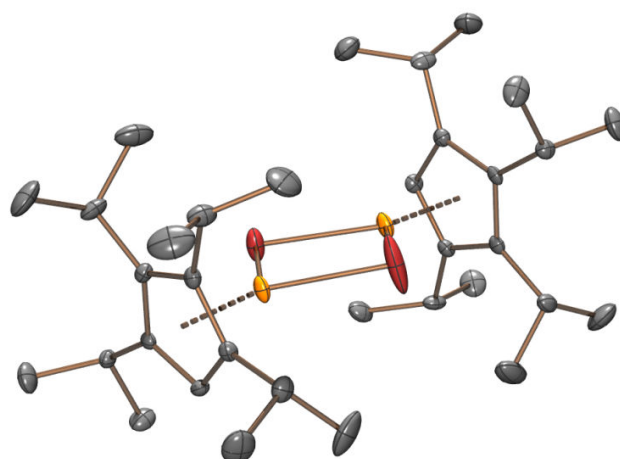
zunächst die Struktur der planaren Anordnung (**16a**) diskutiert, anschließend die gewinkelte Struktur (**16b**).

Bei der planaren Anordnung liegen die beiden Bromid-Ionen sowie die Eisenatome auf einer Ebene. Dabei betragen die Br-Fe-Br-Winkel im Kristall 90.92° bzw. 91.49°. Die Fe-Br-Fe-Winkel betragen 88.29° bzw. 89.23° und sind somit etwas spitzer. Damit kommt man in der Summe der vier Winkel auf annähernd 360° (359.93°), was einem ebenen Viereck entsprechen würde. Die Bindungslängen für die Fe-Br-Bindung liegen zwischen 2.473 Å und 2.546 Å. Der Fe-Cp-Centroid-Abstand beträgt 1.923 Å bzw. 1.924 Å und liegt damit im Bereich der Fe-Cp-Abstände für andere high-spin-Cyclopentadienyleisenkomplexe (Tabelle 6-3).<sup>[32b]</sup>

**Tabelle 6-3.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**16a**).

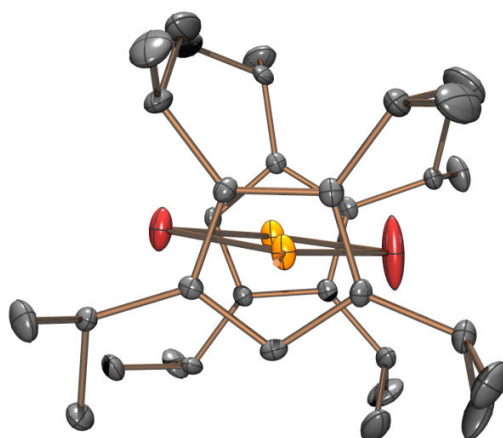
| Abstand                  |             | Winkel      |             |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Fe1-Cp <sub>cent</sub> 1 | 1.923 Å     | Fe1-Br1-Fe2 | 88.287(17)° |
| Fe2-Cp <sub>cent</sub> 2 | 1.924 Å     | Fe1-Br2-Fe2 | 89.228(19)° |
| Fe1-Br1                  | 2.5464(5) Å | Br1-Fe1-Br2 | 90.923(18)° |
| Fe1-Br2                  | 2.4733(6) Å | Br1-Fe2-Br2 | 91.493(18)° |
| Fe2-Br1                  | 2.4822(5) Å |             |             |
| Fe2-Br2                  | 2.5135(6) Å |             |             |
| Fe1-Fe2                  | 3.502 Å     |             |             |

Die in Abbildung 6-3 gezeigte Struktur verdeutlicht nochmals die Anordnung von **16a**. Man erkennt die verbrückende Funktion der beiden Bromide und die nahezu parallele Anordnung der beiden Cyclopentadienylringe. Die beiden Eisenatome sind 3.502 Å voneinander entfernt. Schaut man sich die Anordnung der Isopropylsubstituenten an, (Abbildung 6-4) zeigt sich, dass der Scheitelpunkt, d.h. der Punkt, in welchem sich zwei benachbarte Isopropylgruppen spiegeln, im vorderen Ring zwischen der ersten und zweiten Gruppe liegt, im hinteren jedoch zwischen der zweiten und dritten. Dies kommt dadurch zustande, dass beide Konfigurationen ähnlich stabil sind und sich je nach Umgebung und Anordnung der Cyclopentadienylringe im Festkörper die eine oder die andere als energetisch günstiger erweist.



**Abbildung 6-3.** Festkörperstruktur von  $[^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16a**).

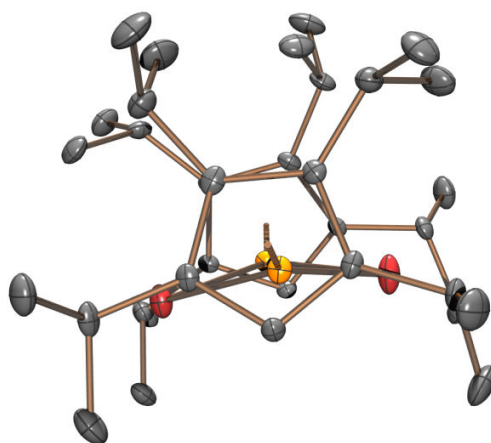
Des Weiteren kann man erkennen, dass die beiden Cyclopentadienylliganden gestaffelt angeordnet sind. Deutlich wird bei der Betrachtung der Abbildung ebenfalls das größere zigarrenförmige Rotationsellipsoid der rechten Bromo-Brücke. Eventuell könnten sich darunter zwei Positionen verbergen, wovon eine einem leicht gefalteten Vierring entsprechen könnte.



**Abbildung 6-4.** Festkörperstruktur von  $[^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16a**) (Sicht entlang der Achse Cp-Fe-Fe-Cp).

Im Gegensatz dazu sind bei der in Abbildung 6-5 gezeigten Struktur **16b** die beiden Cyclopentadienylringe ekliptisch angeordnet. Diese Konformation führt dazu, dass die beiden Cyclopentadienylliganden nicht wie in Struktur **16a** parallel zueinander vorliegen,

sondern einen Winkel von  $25.74^\circ$  zwischen den beiden Ringebenen aufspannen (Abbildung 6-6). Die beiden Br-Fe-Br-Winkel liegen bei  $91.32^\circ$  bzw.  $91.41^\circ$  und sind damit im gleichen Bereich wie bei Struktur **16a**. Im Vergleich dazu verlaufen die Fe-Br-Fe-Winkel signifikant enger ( $86.25^\circ$  bzw.  $86.60^\circ$ ). Ein Vergleich der Winkelsumme in diesem Viereck zeigt die gefaltete Anordnung: Während die Summe bei der Struktur **16a** mit  $359.93^\circ$  annähernd den theoretischen Wert von  $360^\circ$  erreicht, liegt die Summe bei **16b** mit  $355.58^\circ$  erkennbar unter diesem Wert.

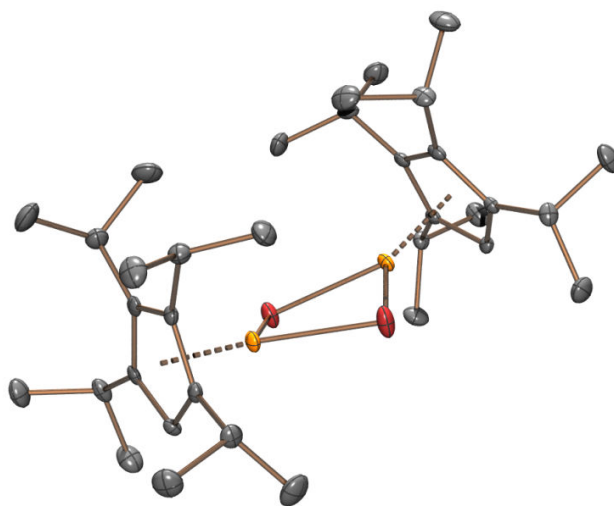


**Abbildung 6-5.** Festkörperstruktur von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16b**) (Sicht entlang der Achse Cp-Fe-Fe-Cp).

Die Abstände und Bindungslängen variieren bei beiden vorliegenden Strukturen nur unwesentlich. Der Eisen-Cp<sub>cent</sub>-Abstand beträgt  $1.931 \text{ \AA}$  bzw.  $1.928 \text{ \AA}$ . Die Bindungslängen für die vier Fe-Br-Bindungen liegen in einem Bereich zwischen  $2.477 \text{ \AA}$  und  $2.545 \text{ \AA}$  (Tabelle 6-4). Der Abstand der beiden Eisenatome zueinander ist mit  $3.440 \text{ \AA}$  etwas kürzer als in der planaren Struktur **16a**.

**Tabelle 6-4.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16b**).

| Abstand                  |             | Winkel                                      |             |
|--------------------------|-------------|---|-------------|
| Fe3-Cp <sub>cent</sub> 3 | 1.931 Å     | Fe3-Br3-Fe4                                 | 86.249(17)° |
| Fe4-Cp <sub>cent</sub> 4 | 1.928 Å     | Fe3-Br4-Fe4                                 | 86.602(17)° |
| Fe3-Br3                  | 2.4869(5) Å | Br3-Fe3-Br4                                 | 91.320(17)° |
| Fe3-Br4                  | 2.5384(5) Å | Br3-Fe4-Br4                                 | 91.407(17)° |
| Fe4-Br3                  | 2.5447(5) Å | Cp <sub>plane</sub> 1-Cp <sub>plane</sub> 2 | 25.74°      |
| Fe4-Br4                  | 2.4767(5) Å |   |             |
| Fe3-Fe4                  | 3.440 Å     |   |             |

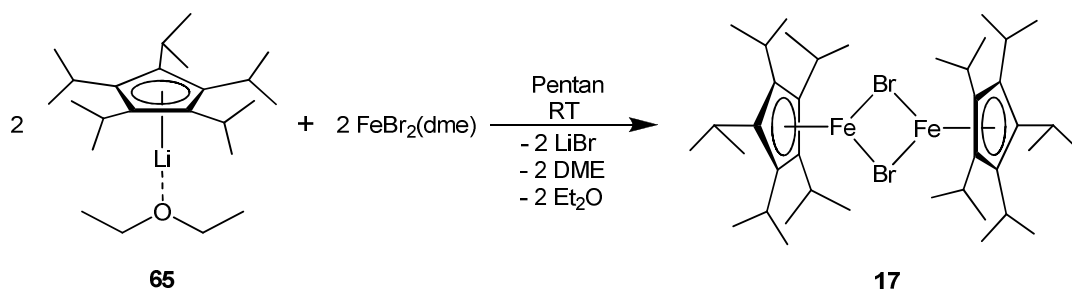
**Abbildung 6-6.** Festkörperstruktur von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16b**).

Eine weiterführende Untersuchung des Komplexes über ESI-Massenspektrometrie zeigte, dass Verbindung **16** unter diesen Bedingungen zu Octaisopropylferrocen und vermutlich Eisenbromid disproportioniert. Ein aufgenommenes Cyclovoltammogramm zeigte unterschiedliche Oxidations- sowie Reduktionsprozesse, jedoch waren diese nicht reversibel.

Weitere Eigenschaften wie Magnetismus wurden bereits durch *Dezember*<sup>[51]</sup> untersucht und werden daher in dieser Arbeit nicht näher betrachtet.

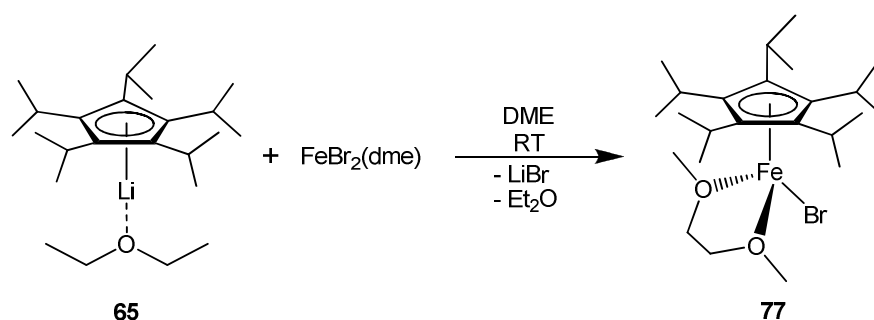


## 6.2 Bis[( $\mu$ -bromo)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (17)



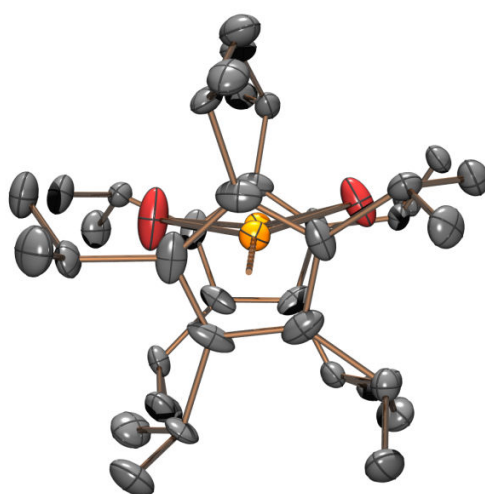
**Schema 6-2.** Synthese von Bis[( $\mu$ -bromo)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (17).<sup>[50]</sup>

Neben Bis[( $\mu$ -bromo)(tetra-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (16) ist das Penta-isopropyl-cyclopentadienylderivat **17** (Schema 6-2) ebenfalls seit der Dissertation von *Dezember*<sup>[115]</sup> bekannt. Der postulierte zweikernige Komplex wurde vor allem von *Weismann* für weitere Umsetzungen verwendet.<sup>[50]</sup> Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Komplexes gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit, vor allem in Lösung, sowie der schwierigen Reinigung und Kristallisation wird er jedoch häufig durch das Dimethoxyethan-Addukt  ${}^5\text{CpFeBr}(\text{dme})$  (77) ersetzt (Schema 6-3). Die bisher erhaltenen analytischen Daten des Komplexes **17** sind deshalb immer noch etwas spärlich. Umso erfreulicher ist es, dass in dieser Arbeit erstmals eine röntgenkristallographisch erhaltene Molekülstruktur des  ${}^5\text{Cp}$ -Komplexes **17** gezeigt werden kann. Die verwendeten Einkristalle konnten durch Kristallisation aus einer Pentanlösung bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die Röntgenstruktur zeigt das bereits 1996 postulierte Aussehen.<sup>[115]</sup>



**Schema 6-3.** Synthese des alternativen  ${}^5\text{CpFeBr}$ -DME-Adduktes **77**.

Die äußerst oxidations- und hydrolyseempfindliche Verbindung **17** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  in orangeroten Prismen. Dabei befinden sich drei Moleküle in einer Elementarzelle. Wie bereits für weitere Penta-isopropyl-cyclopentadienylkomplexe beobachtet, sind die Isopropylgruppen fehlgeordnet. Dies liegt daran, dass alle fünf Substituenten eines Cp-Liganden in eine Richtung ausgerichtet sein müssen, um den sterischen Druck möglichst gering zu halten. Somit ergeben sich für die Isopropylgruppen zwei Drehrichtungen (Abbildung 6-7).

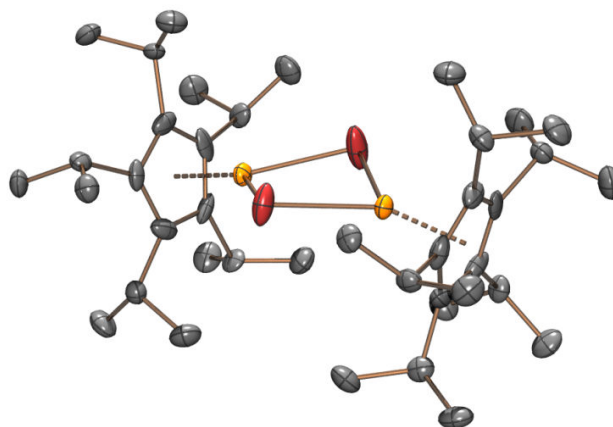


**Abbildung 6-7.** Festkörperstruktur von  $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**17**) (Sicht entlang der Achse Cp-Fe-Fe-Cp).

Die beiden Abstände zwischen den Cyclopentadienylliganden und den Eisenatomen weisen mit  $1.940 \text{ \AA}$  bzw.  $1.943 \text{ \AA}$  auf einen Komplex im high-spin-Zustand hin.<sup>[32b]</sup> Die beiden Eisenatome liegen  $3.577 \text{ \AA}$  auseinander (Tabelle 6-5). Damit ist der Abstand um  $0.137 \text{ \AA}$  größer als beim  $^4\text{Cp}$ -Derivat **16a** und somit vergleichbar mit den Fe-Fe-Abständen anderer Eisenhalbsandwichkomplexe. Die Fe-Br-Bindungslängen sind in zwei Sätze unterteilt. Während die Abstände von den beiden Eisenatomen zu Br1 bei rund  $2.50 \text{ \AA}$  liegen, sind die Bindungen zu Br2 mit etwa  $2.52 \text{ \AA}$  etwas länger. Daraus ergibt sich eine etwas unsymmetrische Anordnung, welche auch aus Abbildung 6-8 ersichtlich ist. Die vier unterschiedlichen Bindungswinkel des zentralen Fe-Br-Vierringes zeigen ebenfalls diese unsymmetrische Struktur. Daraus ergibt sich ein Winkel von  $26.30^\circ$  zwischen den beiden Cyclopentadienylliganden.

**Tabelle 6-5.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**17**).

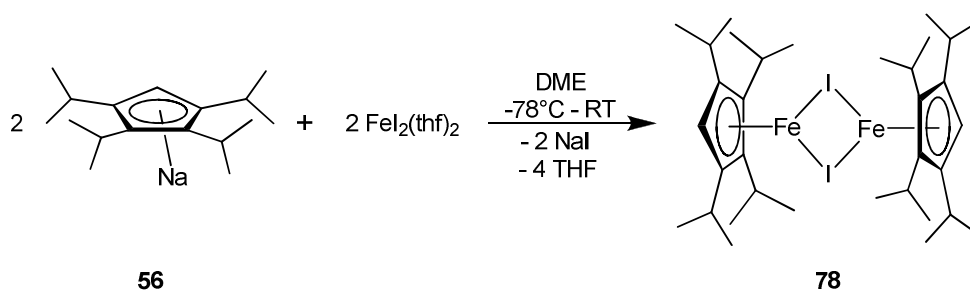
| Abstand                  |              | Winkel                                      |           |
|--------------------------|--------------|---|-----------|
| Fe1-Cp <sub>cent</sub> 1 | 1.943 Å      | Fe1-Br1-Fe2                                 | 91.28(4)° |
| Fe2-Cp <sub>cent</sub> 2 | 1.940 Å      | Fe1-Br2-Fe2                                 | 90.35(5)° |
| Fe1-Br1                  | 2.5020(15) Å | Br1-Fe1-Br2                                 | 87.01(5)° |
| Fe1-Br2                  | 2.5200(18) Å | Br1-Fe2-Br2                                 | 86.94(5)° |
| Fe2-Br1                  | 2.5015(16) Å | Cp <sub>plane</sub> 1-Cp <sub>plane</sub> 2 | 26.30°    |
| Fe2-Br2                  | 2.5237(18) Å |   |           |
| Fe1-Fe2                  | 3.577 Å      |   |           |

**Abbildung 6-8.** Festkörperstruktur von  $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**17**).

Die erhaltene Röntgenstruktur zeigt das erwartete Aussehen des 16-Valenzelektronenkomplexes **17**. Durch die Fehlordnung sowohl an den Isopropylsubstituenten als auch an den verbrückenden Bromiden ist es verständlich, dass trotz bisher zahlreicher Versuche erst jetzt eine Molekülstruktur röntgenkristallographisch bestimmt werden konnte. Diese Fehlordnung verschlechtert die Kristallisationseigenschaften solcher  $^5\text{Cp}$ -Komplexe meist erheblich, weshalb **16** auch aufgrund der einfacheren Synthese für viele Probleme geeigneter erscheint. Wird allerdings nach einem sperrigeren Cyclopentadienylliganden verlangt, liegen die Vorteile von **17** auf der Hand. Durch den sterischen Anspruch des  $^5\text{Cp}$ -Liganden können teilweise reaktive Komplexe stabilisiert werden, welche mit dem  $^4\text{Cp}$ -Liganden nicht zugänglich wären.

### 6.3 Bis[( $\mu$ -iodo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (**78**)

Wie zuvor bereits erörtert, besitzen die beiden bromidverbrückten Eisenhalbsandwichkomplexe mit  $^4\text{Cp}$ - (**16**) und  $^5\text{Cp}$ -Ligand (**17**) seit Jahren eine herausragende Bedeutung in der Forschung des Arbeitskreises *Sitzmann*. Inspiriert durch die Arbeiten von *Walter*<sup>[52]</sup> wurde der tetraisopropylsubstituierte Halbsandwichkomplex erforscht, welcher die beiden  $^4\text{CpFe}$ -Fragmente über Iodide verbrückt. Diese sind im Vergleich zum Bromid größer und könnten damit einen größeren sterischen Einfluss entfalten. Als Eisenvorstufe wurde ein Eisen(II)iodid-THF-Komplex gewählt, wobei die Literaturprozedur<sup>[118]</sup> dahingehend leicht abgeändert wurde, dass zur Aktivierung des Eisens Salzsäure anstelle von Wasserstoff in Verbindung mit hohen Temperaturen verwendet wurde. Dies sollte vor allem der Sicherheit dienen und eine komplizierte Reaktionsführung vermeiden.



**Schema 6-4.** Synthese von Bis[( $\mu$ -iodo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (**78**).

Das erhaltene Eisen(II)iodid wurde in Dimethoxyethan gelöst und bei  $0^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von Natriumtetraisopropyl-cyclopentadienid (**56**) ebenfalls in Dimethoxyethan versetzt (Schema 6-4). Aufgrund der bereits schwarzen Farbe der  $\text{FeI}_2(\text{thf})_2$ -Suspension ließ sich eine Farbänderung der Reaktionsmischung nur schwierig feststellen. Nachdem die Mischung bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und ein dunkler Feststoff erhalten. Dieser führte nach Extraktion mit Pentan zu einer dunkelorange-farbenen Lösung. Durch zweifache Kristallisation konnten wie zuvor für das Bromidderivat **16** dunkelorange-farbene Kristalle erhalten werden. Bei der Arbeit mit diesem Komplex zeigte sich eine im Vergleich zu **16** nochmals gesteigerte Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit. Dies erschwert die Kristallisation dieses Komplexes und schränkt seinen Nutzen als Alternative zum bromidverbrückten Halbsandwichkomplex

**16** ein. Des Weiteren bedingen diese Eigenschaften eine schwierige und aufwändige Charakterisierung.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des paramagnetischen 16-VE-Komplexes **78** zeigt ähnlich dem des Bromderivates **16** vier Signale, jedoch lassen sich diese durch ihre Integrale und Halbwertsbreiten nicht eindeutig zuordnen. Auf Grund der in diesem Fall rein spekulativen Zuordnung der Signale wird an dieser Stelle darauf verzichtet und in Tabelle 6-6 nur die jeweiligen Verschiebungen und Halbwertsbreiten angegeben.

**Tabelle 6-6.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})_2]$  (**78**) (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Halbwertsbreite | Zuordnung |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------|-----------|
| 75.97                       | br            | -        | 7419            | -         |
| 15.66                       | br            | -        | 507             | -         |
| 10.23                       | br            | -        | 295             | -         |
| -83.01                      | br            | -        | 2507            | -         |

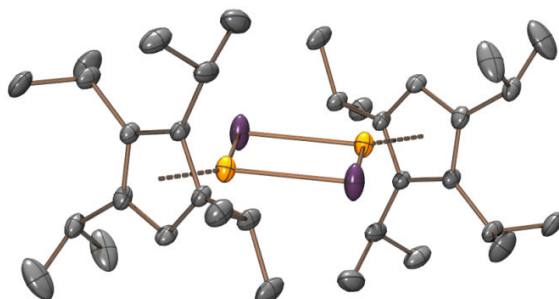
Aus den Kristallen konnte eine Elementaranalyse angefertigt werden (Tabelle 6-7). Die ermittelten Werte passen zwar zu den berechneten, jedoch ergibt sich eine vergleichsweise große Differenz im Gehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff. Diese ist der extremen Empfindlichkeit des Komplexes **78** geschuldet.

**Tabelle 6-7.** Elementaranalyse von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})_2]$  (**78**),  $\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Fe}_2\text{I}_2$ ,  $M = 832.42$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 49.05 % | 7.04 % |
| gefunden  | 46.16 % | 6.74 % |

Aus einem Kristallisationsansatz in Pentan konnten Kristalle gewonnen werden, welche sich zur Analyse der Molekülstruktur im Festkörper eigneten. Die nahezu schwarzen Plättchen kristallisieren in der Raumgruppe P-1. Wegen der Lage des Moleküls auf einem Inversionszentrum musste nur eine Hälfte des Moleküls bestimmt werden. Zusammen

mit der durch Inversion erzeugten zweiten Molekülhälfte ergibt sich ein symmetrischer Zweikernkomplex, dessen Struktur in Abbildung 6-9 dargestellt ist.



**Abbildung 6-9.** Festkörperstruktur von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})]_2$  (**78**).

Der Abstand zwischen dem Eisenatom und dem Cyclopentadienyl-Centroid beträgt 1.934 Å (Tabelle 6-8). Damit unterscheidet sich der Abstand nicht von dem Abstand des Eisenatoms zum Cp-Centroid bei dem analogen Cp<sup>'''</sup>-Derivat (1.93 Å).<sup>[52]</sup> Auch die Bindungslängen zwischen dem Eisen und den beiden Iodiden liegen in einem ähnlichen Bereich. Während diese beiden Bindungen bei der dargestellten Verbindung 2.679 Å und 2.763 Å betragen, liegen die Bindungslängen im Derivat von *Walter* zwischen 2.675 Å und 2.712 Å. Der Fe-I-Fe-Bindungswinkel liegt bei 89.14°, der I-Fe-I-Bindungswinkel bei 90.86°.

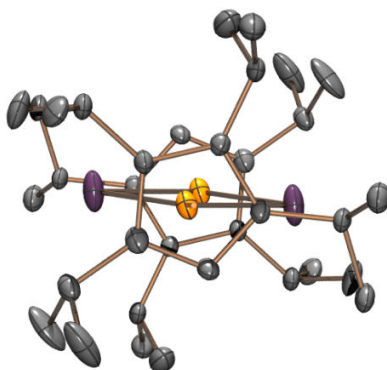
**Tabelle 6-8.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})]_2$  (**78**).

| Abstand               |              | Winkel    |           |
|-----------------------|--------------|-----------|-----------|
| Fe-Cp <sub>cent</sub> | 1.934 Å      | Fe1-I-Fe2 | 89.14(3)° |
| Fe1-I1                | 2.7633(19) Å | I1-Fe-I2  | 90.86(3)° |
| Fe2-I2                | 2.6791(10) Å |           |           |
| Fe1-Fe2               | 3.820 Å      |           |           |

Die beiden Eisenatome liegen 3.820 Å entfernt voneinander. Vergleicht man diesen Wert mit dem entsprechenden Abstand bei  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**), ist der Abstand des Iodidderivates **78** um 0.38 Å größer. Daran wird der Einfluss der großen Iodidionen

deutlich. Der hier vorliegende Fe-Fe-Abstand bei **78** ist ebenfalls größer als der für das Cp<sup>'''</sup>-Derivat von *Walter* (3.526 Å).<sup>[52]</sup>

Die beiden Cyclopentadienylliganden sind genau entgegengesetzt angeordnet. (Abbildung 6-10). Der zuvor erwähnte Cp<sub>cent</sub>-Fe-Abstand ist ein Hinweis darauf, dass der Halbsandwichkomplex **78** als high-spin-Verbindung vorliegt. Die daraus resultierenden vier ungepaarten Elektronen bedingen das paramagnetische Verhalten der Verbindung, welche im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sichtbar wird.

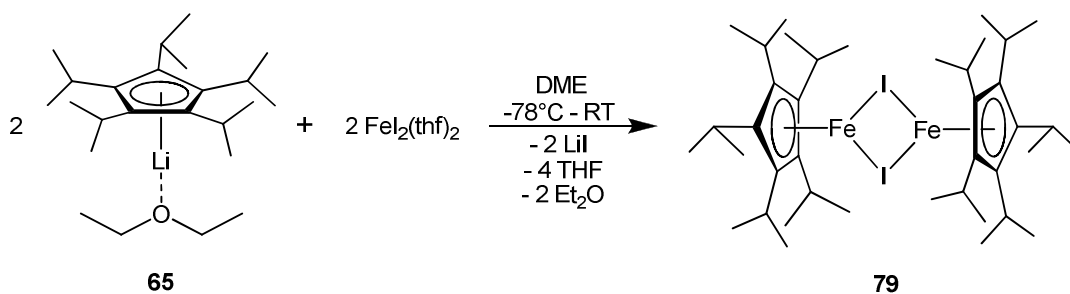


**Abbildung 6-10.** Festkörperstruktur von  $[^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})]_2$  (**78**) (Sicht entlang der Cp-Fe-Fe-Cp-Achse).

Durch verbesserte Abgangsigenschaften der verbrückenden Anionen erhöht sich die Tendenz dieser Cp-Fe-Halbsandwichkomplexe, trotz großem sterischen Anspruch der Cyclopentadienylliganden, Ferrocene zu bilden. Werden beispielweise Eisentriflate oder -acetate als Ausgangsverbindungen genutzt, entstehen bei der Synthese ausschließlich Ferrocene.<sup>[52]</sup> Da Iodid im Vergleich zum Bromid eine weitaus bessere Abgangsgruppe darstellt, kann auch die gesteigerte Empfindlichkeit des Halbsandwichkomplexes **78** erklärt werden. Diese Rückschlüsse lassen sich auch mit elementaranalytischen Daten bestätigen. Wird Verbindung **78** zu lange gelagert, zum Beispiel während einer Kristallisation, fallen die CH-Analysendaten höher aus, was auf die Bildung von Octaisopropylferrocen schließen lässt.

## 6.4 Bis[( $\mu$ -iodo)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (79)

Durch den Einsatz eines sterisch anspruchsvolleren Cyclopentadienylliganden könnte der Iodid-Komplex einerseits eventuell stabilisiert werden. Andererseits könnten die beiden sehr großen Iodide in Verbindung mit dem sperrigen Penta-isopropyl-cyclopentadienylligand dazu führen, dass der Komplex weiter an Stabilität einbüßt. Die Synthese erfolgte analog zur Herstellung des  $^4\text{Cp}$ -Derivates. Ausgangsverbindung war wie zuvor schon für Verbindung **17** das Lithiumsalz des  $^5\text{Cp}$ -Liganden **65** (Schema 6-5). Nach Reaktion in Dimethoxyethan mit Eiseniodid(THF) konnte durch Extraktion mit Pentan eine braun-orangefarbene Lösung erhalten werden. Die Pentanextraktion sorgte dafür, dass keine Dimethoxyethan- oder Lithiumiodid-Addukte isoliert werden.



**Schema 6-5.** Synthese von Bis[( $\mu$ -iodo)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (**79**).

Nach Kristallisation bei  $-30^\circ\text{C}$  konnten über Nacht braun-orangefarbene Kristalle gewonnen werden. Bei der weiteren Untersuchung der Verbindung zeigte sich, dass diese sehr instabil ist. Lagert man eine Lösung des Komplexes für mehrere Tage, beispielsweise zur Züchtung von Einkristallen, wird die Lösung sehr dunkel und ölig. Das zuvor enthaltene Produkt **79** kann daraus nicht mehr isoliert werden, es hat sich zersetzt. Gelangt Luft an die Substanz, färbt sie sich innerhalb kürzester Zeit zunächst dunkelbraun, anschließend grün. Diese Zersetzung wird ebenfalls bei einer Lagerung unter Schutzgas über einen längeren Zeitraum beobachtet.

Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten drei Signale für den paramagnetischen 16-VE-Komplex **79** (Tabelle 6-9). Das Signalmuster ist ähnlich dem des Eisenbromidderivates **17**.<sup>[50]</sup> Bei tiefem Feld liegt ein sehr breites Signal für die Methylgruppen des Isopropylliganden (87.34 ppm). Ebenfalls ein breites Signal gleichen Integrals erscheint



bei -85.72 ppm. Dies kann den restlichen Methylgruppen der Isopropylsubstituenten zugeordnet werden. Dazwischen liegt bei 13.93 ppm das Signal der fünf Methinprotonen.

**Tabelle 6-9.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-I})_2]$  (**79**) (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Halbwertsbreite | Zuordnung                 |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------|---------------------------|
| 87.34                       | br            | 15H      | 3099            | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 13.93                       | br            | 5H       | -               | CH, isopropyl             |
| -85.72                      | br            | 15H      | 1936            | $\text{CH}_3$ , isopropyl |

Die Elementaranalyse zeigt, dass die Verbindung äußerst empfindlich ist (Tabelle 6-10). Eine gute Reinigung gelingt nur mit mäßigem Erfolg. Jeder weitere Kristallisationsschritt birgt die Gefahr, dass Sauerstoff eingetragen wird und der Komplex **79** oxidiert wird.

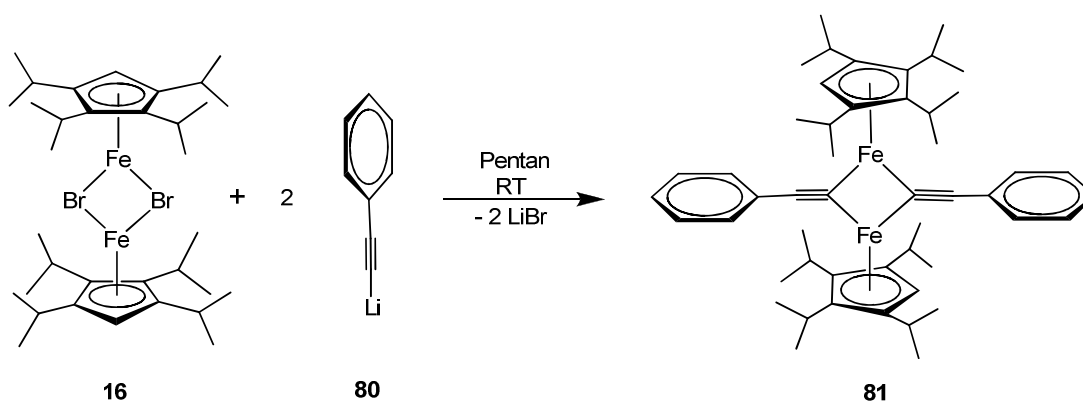
**Tabelle 6-10.** Elementaranalyse von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})_2]$  (**79**),  $\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{Fe}_2\text{I}_2$ ,  $M = 916.60$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 52.41 % | 7.71 % |
| gefunden  | 50.04 % | 6.32 % |

Da das Iodid **79** nicht in Form fester und trockener Kristalle gewonnen werden konnte, konnten weder ein Schmelzpunkt bestimmt noch das Sublimationsverhalten untersucht werden. Das stets anhaftende Öl lässt auf Zersetzungs- und Oxidationsprozesse schließen, so dass dieser Komplex als äußerst empfindlich zu charakterisieren ist. Aus diesem Grund eignet er sich in dieser Form nicht als Ausgangsverbindung für weitere Synthesen. Das bereits bekannte Bromidderivat bietet sowohl in seiner lösungsmittelhaltigen (**77**) als auch -freien Form (**17**) zu viele Vorzüge, sodass auf Komplex **79** nur bei speziellen Zielverbindungen zurückgegriffen werden sollte.

## 6.5 Bis[( $\mu$ -phenylacetylido)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)-eisen(II)] (**81**)

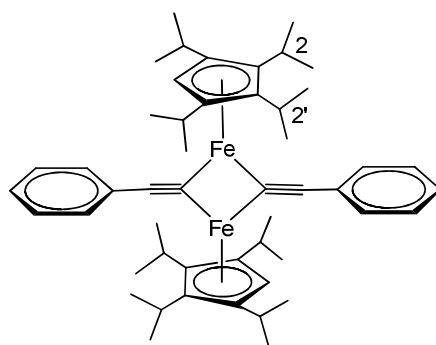
Die Synthese erfolgte ausgehend von der beschriebenen Vorstufe **16** durch Reaktion mit Lithiumphenylacetylid (**80**) in Pentan bei Raumtemperatur (Schema 6-6). Dabei verfärbte sich die Reaktionsmischung nach Zugabe von **16** innerhalb weniger Minuten dunkelrot. Bis zur vollständigen Umsetzung wurde über Nacht weitergerührt und anschließend die überstehende Lösung von ausgefallenem Feststoff abgetrennt. Durch Entfernen des Lösungsmittels wurde ein dunkelroter, fast schwarz scheinender, sehr kompakter Feststoff in guten Ausbeuten erhalten.



Schema 6-6. Synthese von Bis[( $\mu$ -phenylacetylido)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (**81**).

Der diamagnetische 16-Valenzelektronen-Komplex **81** liegt im low-spin-Zustand vor, was eine Charakterisierung mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sowie HMQC-Spektrum möglich macht (Tabellen 6-11 und 6-12). Bei tiefem Feld werden die Resonanzen für die Protonen des Phenylacetylids detektiert. Dabei kann das Signal bei 8.53 ppm den Wasserstoffatomen in *ortho*-Stellung zugeordnet werden, während das Triplet bei 7.54 ppm mit einem Integral von vier den H-Atomen in *meta*-Stellung zugeordnet wird. Die beiden Protonen in *para*-Stellung erscheinen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum als Triplet bei 7.41 ppm. Die beiden Cyclopentadienylwasserstoffsignale treten, wie erwartet, bei etwas höherem Feld, bei 5.41 ppm in Resonanz. Die beiden Septetts der Methinwasserstoffatome zeigen eine chemische Verschiebung von 3.59 ppm und 2.11 ppm. Diese große Differenz der beiden Signalgruppen von 1.48 ppm war nicht zu

erwarten und ist für Tetraisopropyl-cyclopentadienylliganden eher unüblich. In der Literatur konnte kein Beispiel gefunden werden, welches solch unterschiedliche Verschiebungen der beiden Signale zeigt. In vielen Fällen sind die Methinsignale an isopropylsubstituierten Cp-Liganden sogar so überlagert, dass im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Septett oder ein Multiplett sichtbar wird. Die Gründe für dieses unerwartete Ergebnis liegen in der Geometrie des Komplexes und sind auf Ringstromeffekte der Phenylringe zurückzuführen. Bei vergleichbaren Komplexen wie  $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-CO})]_2$ <sup>[63]</sup> oder  $[\text{}^4\text{Cp}^3\text{CpFe}(\mu\text{-CO})_2(\text{CO})_2]$ <sup>[51]</sup> bewirken die Carbonylgruppen ebenfalls eine Verschiebung der Methinsignale zu höherem Feld. Dies wird durch die bevorzugte Geometrie der Isopropylgruppen und der Cp-Ringe, dargestellt in Schema 6-7, verdeutlicht. Die Phenylacetylidliganden sorgen für eine bevorzugte Konformation der Cp-Ringe, in der jeweils das Cp-H-Atom und ein Phenylacetylidligand ekliptisch zueinander angeordnet sind. Dies führt zu einer gestaffelten Anordnung der beiden Cp-Ringe. Durch diese sterisch bedingte Anordnung steht der zweite Phenylacetylidligand nun zwischen den beiden Isopropylgruppen 2 und 2'. Nimmt man nun an, dass zwischen diesen beiden Gruppen, wie bei vielen weiteren Strukturen beobachtet, ein Scheitelpunkt liegt, wird deutlich, dass die beiden Methinprotonen 2 und 2' nun genau im Anisotropiekegel der Phenylringe anzutreffen sind, was eine Hochfeldverschiebung der entsprechenden Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zur Folge hat. Somit wird diesen Methinprotonen das Signal bei 2.11 ppm zugeordnet, den beiden weiteren das Signal bei 3.59 ppm.



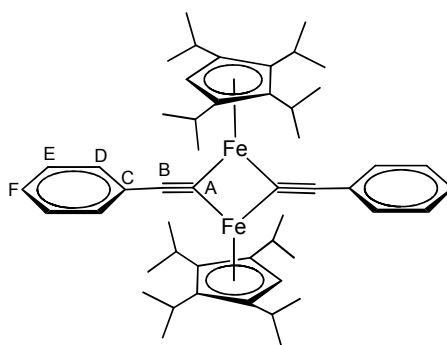
**Schema 6-7.** Bevorzugte Anordnung der Cyclopentadienylliganden in  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})]_2$  (**81**).

Abschließend zeigen die vier Dubletts bei 1.29 ppm, 1.25 ppm, 1.01 ppm und 0.80 ppm die Methylgruppen an den prochiralen Isopropylsubstituenten an.

**Tabelle 6-11.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})]_2$  (**81**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante (Hz) | Zuordnung                 |
|-----------------------------|---------------|----------|-------------------------|---------------------------|
| 8.53                        | d             | 4H       | 7.7                     | <i>o</i> -CH, phenyl      |
| 7.54                        | t             | 4H       | 7.6                     | <i>m</i> -CH, phenyl      |
| 7.41                        | t             | 2H       | 7.3                     | <i>p</i> -CH, phenyl      |
| 5.41                        | s             | 2H       | -                       | Cp-H                      |
| 3.59                        | sept          | 4H       | 6.9                     | CH, isopropyl             |
| 2.11                        | sept          | 4H       | 6.8                     | CH, isopropyl             |
| 1.29                        | d             | 12H      | 7.0                     | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 1.25                        | d             | 12H      | 7.1                     | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 1.01                        | d             | 12H      | 6.7                     | $\text{CH}_3$ , isopropyl |
| 0.80                        | d             | 12H      | 6.8                     | $\text{CH}_3$ , isopropyl |

Zur Zuordnung der chemischen Verschiebungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum dient ein HMQC-Spektrum. Die unterschiedlichen Kohlenstoffatome des Phenylacetylidliganden sind zur besseren Orientierung in Schema 6-8 mit Buchstaben markiert.

**Schema 6-8.** Zuordnung der Kohlenstoffatome am Phenylacetylidliganden in  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})]_2$  (**81**).

Wie zu erwarten war, erzeugt das eisengebundene Kohlenstoffatom  $\text{C}_A$  die Resonanz bei tiefstem Feld, bei 196.0 ppm. Das weitere  $\text{sp}$ -hybridisierte Kohlenstoffatom  $\text{C}_B$  erscheint bei einem deutlich höheren Feld von 143.9 ppm. Die Resonanzen der Phenylkohlenstoffatome liegen sehr eng zusammen. Durch Vergleich mit einem HMQC-Spektrum lässt sich eine Zuordnung der Signale treffen. Der unsubstituierte Kohlenstoff  $\text{C}_C$  tritt bei

128.6 ppm in Resonanz. Das Signal bei 128.4 ppm wird durch die Kohlenstoffatome C<sub>E</sub> erzeugt, das Signal bei 127.7 ppm durch die Kohlenstoffatome C<sub>D</sub>. Das *para*-Kohlenstoffatom C<sub>F</sub> lässt sich bei 127.0 ppm detektieren und zeigt im HMQC-Spektrum eine Kopplung mit dem Triplet des *para*-gebundenen H-Atoms. Die drei Signale bei 101.8 ppm, 91.5 ppm und 75.6 ppm entstehen durch die fünf Cp-Ring-Kohlenstoffe. Laut HMQC-Spektrum besitzt letzteres Signal eine Kopplung mit einem Proton, weshalb dieses dem unsubstituierten Cp-Kohlenstoff zugeordnet werden kann.

**Tabelle 6-12.** <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR-Daten von [<sup>4</sup>CpFe(μ-CCPh)]<sub>2</sub> (**81**) (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K).

| Verschiebung δ (ppm) | Zuordnung                        |
|----------------------|----------------------------------|
| 196.0                | C <sub>A</sub>                   |
| 143.9                | C <sub>B</sub>                   |
| 128.6                | C <sub>C</sub>                   |
| 128.4                | C <sub>E</sub>                   |
| 127.7                | C <sub>D</sub>                   |
| 127.0                | C <sub>F</sub>                   |
| 101.8                | C <sub>q</sub> , <sup>4</sup> Cp |
| 91.5                 | C <sub>q</sub> , <sup>4</sup> Cp |
| 75.6                 | Cp-H                             |
| 26.6                 | CH, isopropyl                    |
| 25.8                 | CH, isopropyl                    |
| 25.2                 | CH <sub>3</sub> , isopropyl      |
| 25.1                 | CH <sub>3</sub> , isopropyl      |
| 24.8                 | CH <sub>3</sub> , isopropyl      |
| 23.8                 | CH <sub>3</sub> , isopropyl      |

Die beiden Methin-Kohlenstoffatome der Isopropylgruppen erzeugen zwei Signale bei 26.6 ppm und 25.8 ppm. Hierbei fällt auf, dass der Unterschied in der chemischen Verschiebung der Signale der Methin-Kohlenstoffe nicht so groß ist, wie bei den Signalen für die Methin-Wasserstoffe, d.h. ein Signal weniger weit tieffeldverschoben vorliegt. Die restlichen Resonanzen zwischen 25.2 ppm und 23.8 ppm werden den Methylgruppen an

den Isopropylsubstituenten zugeordnet. Eine genaue Zuordnung zu einer bestimmten Methylgruppe ist leider nicht möglich.

Der erhaltene Komplex **81** erwies sich als sehr gut löslich in allen gängigen Lösungsmitteln und konnte weder kristallisiert noch sublimiert werden. Eine stark eingeeengte Probe in Pentan, die im Kühlschrank aufbewahrt wurde, zeigte nach einigen Wochen wenige dünne, nadelförmige, farblose Kristalle. Diese konnten jedoch nicht der Verbindung **81** zugeordnet werden. Vermutlich handelt es sich hierbei um Zersetzungsprodukte, die Phenylacetylen enthalten. Der Komplex **81** ist sehr oxidations- und hydrolyseempfindlich. Eine dunkelrote Lösung der Verbindung färbt sich bei Luftkontakt innerhalb weniger Sekunden grün. Im Feststoff ist dies aufgrund der sehr dunklen Färbung schwierig zu beobachten, eine rasche Oxidation bzw. Zersetzung kann jedoch angenommen werden. Die Oxidations- bzw. Hydrolyseprodukte konnten nicht charakterisiert werden. Aus den zuvor genannten Gründen bestand die Schwierigkeit, das Produkt zu reinigen und eine übereinstimmende Elementaranalyse zu erhalten. Aus diesem Grund müssen die in Tabelle 6-13 dargestellten Werte genügen und die Reinheit als ausreichend bezeichnet werden.

**Tabelle 6-13.** Elementaranalyse von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})_2]$  (**81**),  $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{Fe}$ ,  $M = 780.78$  g/mol.

|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| berechnet | 76.92 % | 8.78 % |
| gefunden  | 78.28 % | 9.09 % |

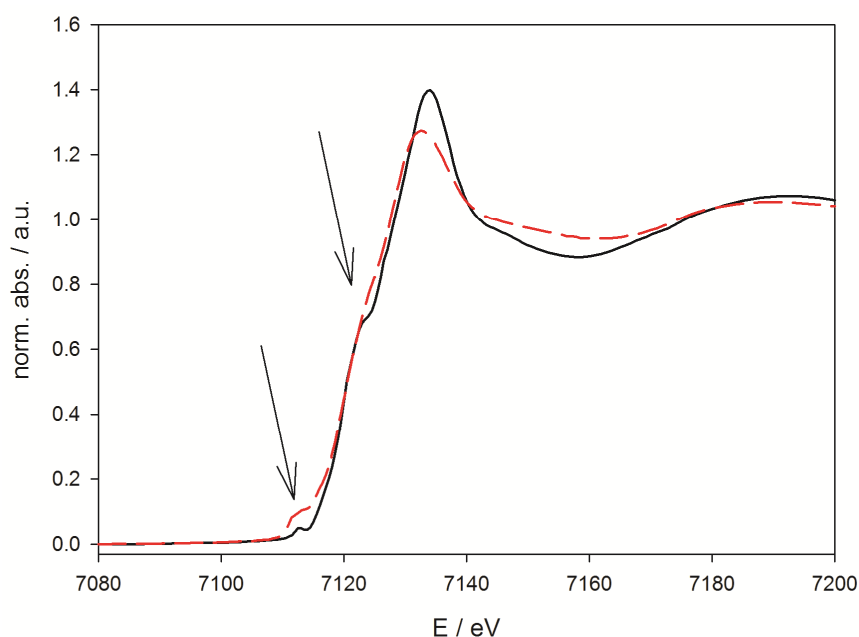
Der Schmelzpunkt von Komplex **81** liegt bei 89-90 °C bei  $10^{-2}$  mbar und ist reproduzierbar. Zur weiteren Charakterisierung wurde eine ESI-MS Messung durchgeführt. Dabei konnte sowohl in Toluol als auch in THF ein Massenpeak von 782.2 gefunden werden (Tabelle 6-14). Die molare Masse der Verbindung **81** beträgt 780.78 g/mol, womit die gefundene Masse der theoretischen nach Addition eines Wasserstoffs und einer positiven Ladung durch ein Proton entspricht. Dass zusätzlich noch ein Wasserstoffatom aufgenommen wird, ist ungewöhnlich, liegt aber bei solch reaktiven Komplexen im Bereich des Möglichen.

**Tabelle 6-14.** ESI-MS-Messung von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})]_2$  (**81**),  $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{Fe}$ .

| <b>M</b><br><b>(theoretisch)</b>        | <b>+MS</b><br><b>(gemessen)</b> | <b>M+nH</b><br><b>(kalkuliert)</b>              |
|---|---------------------------------|---|
| 780.78                                  | 782.2                           | 782.42  |
| $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{Fe}_2$ |                                 | $\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{Fe}_2\text{H}$ |

Diese ESI-MS-Messung ist der erste Hinweis darauf, dass der Komplex **81** in der zuvor in Schema 6-7 dargestellten Form, als dinukleare Verbindung vorliegt. Sowohl die NMR-Spektren als auch die Elementaranalyse lassen eine mononukleare Struktur ebenfalls möglich erscheinen. Zur weiteren Aufklärung der Struktur wurde eine Messung mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie durchgeführt.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie XAS (X-ray absorption spectroscopy) ist ein wertvolles Werkzeug, um die Oxidationsstufe – über XANES-Spektroskopie (X-ray absorption near edge structure) – und die lokale Geometrie – über die EXAFS-Spektroskopie (Extended X-ray absorption fine structure) – von röntgenamorphen Feststoffen und Lösungen zu bestimmen.<sup>[119]</sup> Abbildung 6-11 zeigt, dass die Kantenstruktur beider Verbindungen (**81** (rot), Ferrocen (schwarz)) sich ähnelt, was auf eine chemische Ähnlichkeit der beiden Komplexe zurückzuführen ist. Die Kantenlage von **81** ist identisch zu Ferrocen, woraus eine Oxidationsstufe von Fe(II) bei **81** abgeleitet werden kann. Zwei charakteristische Signale im XANES-Spektrum können bei 7112 eV und 7124 eV beobachtet werden. Während das erste durch einen lokalen  $1s \rightarrow 3d$  Übergang am Eisenzentrum zustande kommt,<sup>[120]</sup> ist das zweite auf einen  $1s \rightarrow \pi^*(\text{Cp})$  Übergang zurückzuführen, in welchen die antibindenden Cp-Ligandorbitale involviert sind.<sup>[121]</sup> Die verstärkte Prepeakintensität bei 7112 eV im Fall von **81** verglichen mit Ferrocen zeigt einen p-Anteil des HOMOs an, der durch Beiträge der Acetylidliganden zum HOMO hervorgerufen wird. Im Gegensatz dazu scheint das Signal bei 7124 eV etwas verwischt zu sein, was wahrscheinlich auf unterschiedliche  $\pi^*$ -Niveaus der Cp- und Acetylidliganden zurückzuführen ist.



**Abbildung 6-11.** XANES-Spektrum von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})_2$  (**81**) (rot) und Ferrocen (schwarz). Die im Text diskutierten Signale sind durch Pfeile hervorgehoben.

Durch EXAFS kann die lokale Struktur um ein Atom bestimmt werden, welches Röntgenstrahlung absorbiert. Tabelle 6-15 fasst die Parameter zusammen, welche durch ein Fitting des experimentellen Spektrums von **81** mit theoretischen Modellen erhalten wurden. Die zugehörigen Spektren sind in Abbildung 6-12 dargestellt.

**Tabelle 6-15.** EXAFS-Resultate der Verbindung  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})_2$  (**18**).

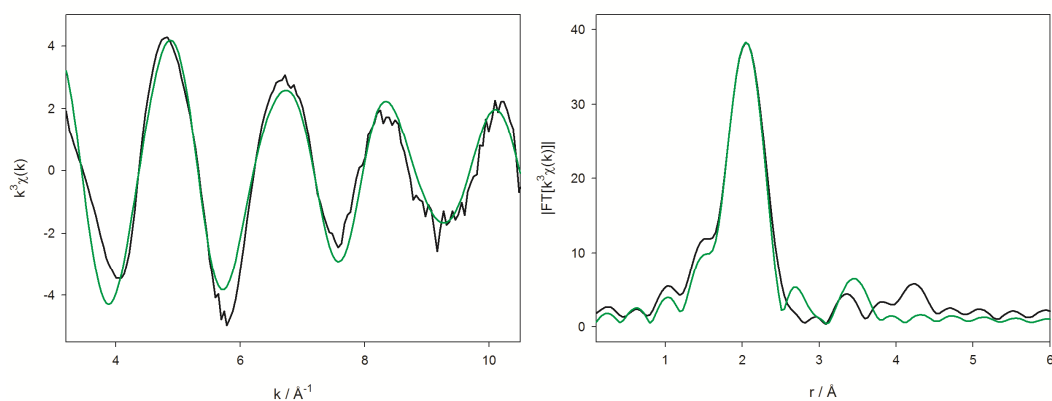
| Abs-Bs <sup>a</sup> | N(Bs) <sup>b</sup> | R(Abs-Bs) <sup>c</sup> /Å | $\sigma^d/\text{Å}^{-1}$ |
|---------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|
| Fe-C                | $1.3 \pm 0.3$      | $1.89 \pm 0.02$           | $0.032 \pm 0.006$        |
| Fe-C                | $5.8 \pm 0.6$      | $2.07 \pm 0.02$           | $0.055 \pm 0.006$        |
| Fe-Fe               | $1.0 \pm 0.2$      | $3.27 \pm 0.03$           | $0.112 \pm 0.020$        |

<sup>a</sup>Abs: Röntgenabsorberatom, Bs=Rückstreuatome (backscattering atom). <sup>b</sup>Anzahl der benachbarten Rückstreuatome. <sup>c</sup>Abstand zwischen dem zentralen Absorberatom und Nachbaratomen. <sup>d</sup>Fehlordnung (Debye-Waller-Faktor).

Ein Drei-Schalen-Modell wurde dem experimentellen Spektrum angepasst, welches aus zwei Kohlenstoff-Schalen besteht, eine vom Acetylidliganden bei  $1.89 \text{ \AA}$ , die andere vom Cp-Liganden bei  $2.07 \text{ \AA}$ . Die zugehörigen Koordinationszahlen von 1.3 und 5.8 sind innerhalb des Fehlerbalkens in Einklang mit der erwarteten Struktur. Als Folge dessen



wurde die Koordinationszahl des höheren Fe-Fe-Beitrags auf eins gesetzt, was einen großen Debye-Waller-Faktor bedingt. Aus diesem Grund erscheint diese Schale stark ungeordnet. Der Fe-Fe-Abstand von 3.27 Å stimmt gut mit der verwandten Struktur von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) überein. Innerhalb der Genauigkeit von XAS kann damit die vorgeschlagene Struktur bestätigt werden.

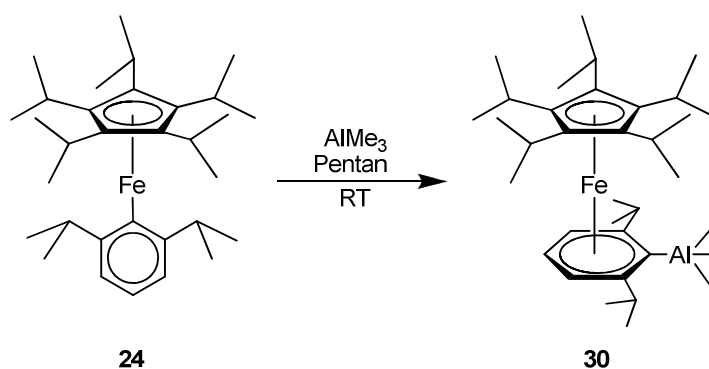


**Abbildung 6-12.** Experimentelles (schwarze Linie) EXAFS-Spektrum (links) von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})]_2$  (**81**) und die dazugehörige Fourier transformierte Funktion (rechts). Die angepassten kalkulierten Spektren nach Tabelle 6-15 sind in grün dargestellt.



## 7 $\sigma/\pi$ -Umlagerung von Arylliganden mit Lewissäuren

Paramagnetische  $\sigma$ -Arylkomplexe der Form  $[\text{R}^n\text{CpFe(II)}(\sigma\text{-Aryl})]$  ( $\text{R}^n\text{Cp} = {}^5\text{Cp}, {}^4\text{Cp}, \text{Cp}'''$ ; Aryl = Mes,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2$ ) zeigten in der Vergangenheit, dass mit Lewis-Säuren wie Trialkylaluminium oder Kupfer(I)halogeniden Umlagerungen zu heteronuklearen diamagnetischen  $\pi$ -Komplexen möglich sind.<sup>[50][59][60][61]</sup> Bei der Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)]$  (**24**) mit Trimethylaluminium entstand der entsprechende Trimethylaluminatkomplex **30**.<sup>[50]</sup> (Schema 7-1)

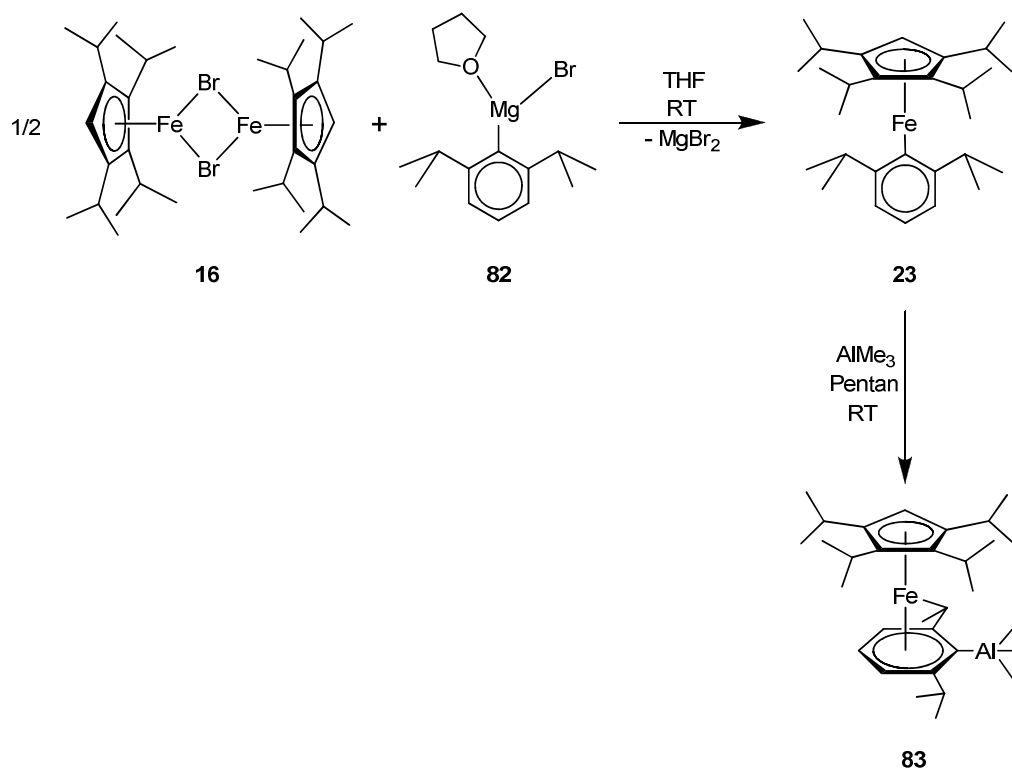


**Schema 7-1.** Synthese von Pentaisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-trimethylaluminat) (**30**) nach *Weismann*.<sup>[50]</sup>

Die im Folgenden dargestellten Versuche sollen zeigen, ob die von *Weismann* durchgeführte  $\sigma/\pi$ -Umlagerung mit Trimethylaluminium zum einen auf das Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen-Derivat übertragen werden kann und zum anderen auch mit anderen Trialkylaluminiumverbindungen durchführbar ist.

## 7.1 Umlagerung von ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II) mit Trimethylaluminium

Zunächst wurde ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II) (**23**) nach der bekannten Synthese hergestellt.<sup>[50]</sup> Dazu wurde  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]_2$  (**16**) mit 2,6-Diisopropylphenylmagnesiumbromid (**82**) bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei entsteht der  $\sigma$ -Arylkomplex **23** nach kurzer Reaktionsdauer in sehr guten Ausbeuten. Diese literaturbekannte Verbindung wurde nach Extraktion mit Pentan ohne weitere Charakterisierung oder Reinigung für die nachfolgende Umlagerungsreaktion eingesetzt. Dazu wurde eine Pentanlösung von **23** bei Raumtemperatur mit einer äquimolaren Menge an Trimethylaluminium versetzt und gerührt (Schema 7-2). Nach wenigen Minuten konnte eine Rotfärbung der Reaktionsmischung beobachtet werden, gefolgt von der Bildung eines Niederschlages.



**Schema 7-2.** Synthese von Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-trimethylaluminat) (**83**).

Der ausgefallene rötliche Feststoff wurde abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Eine Elementaranalyse des Produktes zeigt einen etwas niedrigeren Kohlenstoffgehalt, stimmt aber im üblichen Rahmen mit den berechneten Werten für den gewünschten Aluminat-Komplex **83** überein (Tabelle 7-1).

**Tabelle 7-1.** Elementaranalyse von  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$  (**83**),  $\text{C}_{32}\text{H}_{55}\text{AlFe}$ ,  $M = 522.70$  g/mol.

|           | C       | H       |
|-----------|---------|---------|
| berechnet | 73.54 % | 10.61 % |
| gefunden  | 72.88 % | 10.67 % |

Auch die  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren belegen die erfolgreiche Umsetzung (Tabellen 7-2 und 7-3). Die Zuordnung der Signale, insbesondere des  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums, erweist sich als relativ schwierig. Ein HMQC-Spektrum ist dabei jedoch sehr hilfreich. Durch die  $\pi$ -Koordination an das Eisenatom liegen die Protonen des aromatischen Ringes im Vergleich zu  $\sigma$ -gebundenen Arylliganden bei höherem Feld vor. Dabei stammt das Dublett bei 5.30 ppm von den beiden Protonen in *meta*-Position, das Triplett bei 5.19 ppm stammt vom Proton in *para*-Stellung. Die beiden Methinprotonen der Isopropylsubstituenten des Sechsrings fallen zu einem breiten Multipllett bei etwa 4.18 ppm zusammen und liegen damit bei tieferem Feld vor als das freie Proton des Cp-Liganden bei 4.09 ppm. Die Methinprotonen des Cyclopentadienylliganden erzeugen zwei breite Multipletts bei einer chemischen Verschiebung von 2.78 ppm und 2.47 ppm. Vier Signale bei 1.49 ppm, 1.31 ppm, 0.85 ppm und 0.76 ppm stehen für die Resonanzen der Methylgruppen der Isopropylsubstituenten des Cp-Ringes. Innerhalb dieses Bereiches liegt bei einer Verschiebung von 1.24 ppm das Multipllett für die Methylgruppen der Isopropylsubstituenten des Arylliganden. Bei hohem Feld, bei -0.08 ppm, erscheint das Signal der aluminiumgebundenen Methylgruppen. Generell sind die Signale der NMR-Spektren dieser Aluminatkomplexe schlecht aufgelöst. Durch paramagnetische Verunreinigungen kommt es zu Signalverbreiterungen und -überlagerungen, wobei die erwartete Aufspaltung der Signale meist nicht mehr zu erkennen ist. Dies erschwert die Charakterisierung über die NMR-Spektroskopie erheblich.

Tabelle 7-2.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$  (**83**) (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung<br>$\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante<br>$J$ (Hz) | Zuordnung                     |
|--------------------------------|---------------|----------|--------------------------------|-------------------------------|
| 5.30                           | d             | 2H       | 6.0                            | Aryl-H, <i>meta</i>           |
| 5.19                           | t             | 1H       | 5.9                            | Aryl-H, <i>para</i>           |
| 4.18                           | m, br         | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Aryl           |
| 4.06                           | s             | 1H       | -                              | Cp-H                          |
| 2.78                           | m, br         | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Cp             |
| 2.47                           | m, br         | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Cp             |
| 1.49                           | d             | 6H       | 6.5                            | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp |
| 1.31                           | d             | 6H       | 6.4                            | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp |
| 1.24                           | m             | 12H      | -                              | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Ar |
| 0.85                           | d             | 6H       | 6.9                            | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp |
| 0.76                           | d             | 6H       | 6.6                            | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp |
| -0.08                          | s             | 9H       | -                              | $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$    |

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ergibt sich mit einer Verschiebung von 124.2 ppm die größte Tieffeldverschiebung für das *ipso*-Kohlenstoffatom, an welches nach der Umlagerung der Aluminiumrest koordiniert ist. Es ergeben sich zwei weitere Signale für quartäre Kohlenstoffatome eines aromatischen Liganden bei Verschiebungen von 98.9 ppm und 96.4 ppm. Ob diese dem Arylliganden oder dem Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden können, kann jedoch nicht eindeutig bestimmt werden. Die protonierten Kohlenstoffatome des Arylliganden hingegen können den beiden Signalen bei 83.5 ppm (*para*) und 79.5 ppm (*meta*) zugeordnet werden. Bei 64.0 ppm liegt das Signal des unsubstituierten Kohlenstoffatoms des Cyclopentadienylliganden. Die Resonanz des Methinkohlenstoffatoms des Arylliganden erscheint bei 33.3 ppm. Die Methylkohlenstoffatome der Isopropylgruppen des Arylliganden treten bei chemischen Verschiebungen von 29.4 ppm und 22.9 ppm auf. Dazwischen liegen die Signale der Isopropylgruppen des Cyclopentadienylliganden. Dies sind zum einen die Methinsignale bei 26.7 ppm und 26.3 ppm und zum anderen die Methylsignale bei 26.9 ppm, 24.5 ppm, 23.5 ppm und 23.3 ppm. Bei höchstem Feld liegt das Signal der Trimethylaluminiumgruppe (14.7 ppm).

**Tabelle 7-3.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$  (**83**) (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

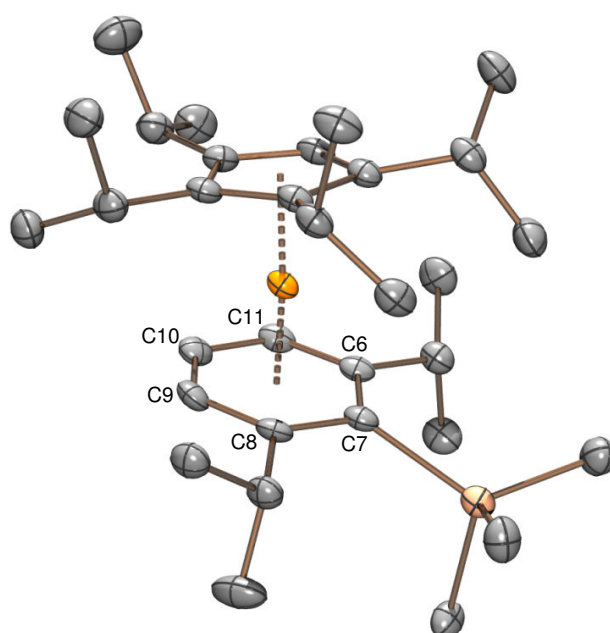
| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                       |
|-----------------------------|---------------------------------|
| 124.2                       | <i>ipso</i> -C, Aryl            |
| 98.9                        | $\text{C}_q$ , Aryl/Cp          |
| 96.4                        | $\text{C}_q$ , Aryl/Cp          |
| 83.5                        | CH, Aryl, <i>para</i>           |
| 79.5                        | CH, Aryl, <i>meta</i>           |
| 64.0                        | CH, Cp                          |
| 33.3                        | CH, isopropyl, Aryl             |
| 29.4                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Aryl |
| 26.9                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp   |
| 26.7                        | CH, isopropyl, Cp               |
| 26.3                        | CH, isopropyl, Cp               |
| 24.5                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp   |
| 23.5                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp   |
| 23.2                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp   |
| 22.9                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Aryl |
| 14.7                        | $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$      |

Ein Schmelzpunkt des Komplexes **83** konnte nicht erreicht werden. Er zersetzt sich ab etwa 65 °C. Bereits früher wurde vermutet, dass Komplexe dieser Art als ionische Komplexe aufgefasst werden können. Dabei geht man von einem  $^{\text{R}}\text{CpFe}$ -Kation und einem Arylaluminat-Anion aus, woraus sich auch die Bezeichnung „Aluminatkomplex“ ergibt. Dadurch lässt sich auch erklären, dass der Komplex nicht sublimierbar ist und sich bereits unterhalb von 65 °C langsam zersetzt. Untersuchungen zu den Bindungsverhältnissen verwandter  $\pi$ -Aryl-Komplexe sind bereits erfolgt und werden zum Abschluss dieses Kapitels unter Berücksichtigung neu gewonnener Erkenntnisse nochmals aufgegriffen.

Die Triebkraft der Umlagerung liegt sehr wahrscheinlich thermodynamisch begründet. Der paramagnetische  $\sigma$ -Aryl-Komplex **23** besitzt 14 Valenzelektronen und liegt in einem high-spin-Zustand vor. Die Untersuchungen des Komplexes **23** haben gezeigt, dass dieser

sehr empfindlich ist und sich nur schwierig handhaben lässt.<sup>[50]</sup> Durch die  $\sigma/\pi$ -Umlagerung und die Addition von Trimethylaluminium entsteht nun der diamagnetische Komplex **83** mit einem stabilen low-spin-Zustand mit 18 Valenzelektronen. Dieser  $\pi$ -Arylkomplex **83** kann sogar in festem Zustand einige Zeit der Luft ausgesetzt werden, ohne dass eine sichtbare Veränderung auftritt.

Durch Kristallisation aus Toluol bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  konnten hellrote, diffraktometertaugliche Kristalle gewonnen werden. Die Festkörperstruktur zeigte die erfolgreiche Umlagerung des Arylrings sowie die erwartete Koordination (Abbildung 7-1).



**Abbildung 7-1.** Festkörperstruktur  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$  (**83**).

Dabei besitzt der Eisen- $\text{Cp}_{\text{cent}}$ -Abstand mit  $1.714\text{ \AA}$  die für einen low-spin-Komplex typische Länge (Tabelle 7-4).<sup>[32b]</sup> Der Abstand des Eisenzentrums zum Sechsringzentrum ist hingegen mit  $1.620\text{ \AA}$  deutlich kürzer. Die Bindungslängen vom Eisen zu den sechs Ringatomen variieren. Dabei ist die Bindung zum *ipso*-Kohlenstoffatom C7 mit  $2.285(2)\text{ \AA}$  am längsten, die Bindung zum *para*-Kohlenstoffatom C10 mit  $2.077(2)\text{ \AA}$  am kürzesten, was eine Verschiebung des Fußpunktes um  $12.8\text{ pm}$  in Richtung des *para*-Kohlenstoffatoms C10 bedeutet. Die Bindung des Aluminiumatoms zum *ipso*-Kohlenstoffatom C7 beträgt  $2.131(2)\text{ \AA}$  und ist damit um etwa  $0.13\text{ \AA}$  länger verglichen



mit den drei Aluminium-Methylkohlenstoff-Bindungen. Durch den sterischen Druck ist der Trimethylaluminiumsubstituent um 0.588 Å oder 15.58° aus der Arylringebene ausgelenkt. Diese bildet mit der Cp-Ringebene einen Winkel von 13.02°. Die Bindung zwischen den beiden Centroiden ist nicht exakt linear, sondern mit 174.2° leicht gewinkelt, was sehr wahrscheinlich durch die Sperrigkeit der Isopropylgruppen sowohl des Aryl- als auch des Cyclopentadienylliganden zustande kommt.

**Tabelle 7-4.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$  (**83**).

| Abstand                |            | Winkel                                    |        |
|------------------------|------------|---|--------|
| Fe-Cp <sub>cent</sub>  | 1.714 Å    | Cp <sub>cent</sub> -Fe-Ph <sub>cent</sub> | 174.2° |
| Fe-Ph <sub>cent</sub>  | 1.620 Å    | Cp <sub>plane</sub> -Ph <sub>plane</sub>  | 13.02° |
| Al- <i>ipso</i> -C     | 2.131(2) Å | Ph <sub>plane</sub> -Al                   | 15.58° |
| Fe-C6                  | 2.175(2) Å |   |        |
| Fe-C7                  | 2.285(2) Å |   |        |
| Fe-C8                  | 2.191(2) Å |   |        |
| Fe-C9                  | 2.093(2) Å |   |        |
| Fe-C10                 | 2.077(2) Å |   |        |
| Fe-C11                 | 2.083(2) Å |   |        |
| Al-Ph <sub>plane</sub> | 0.588 Å    |   |        |

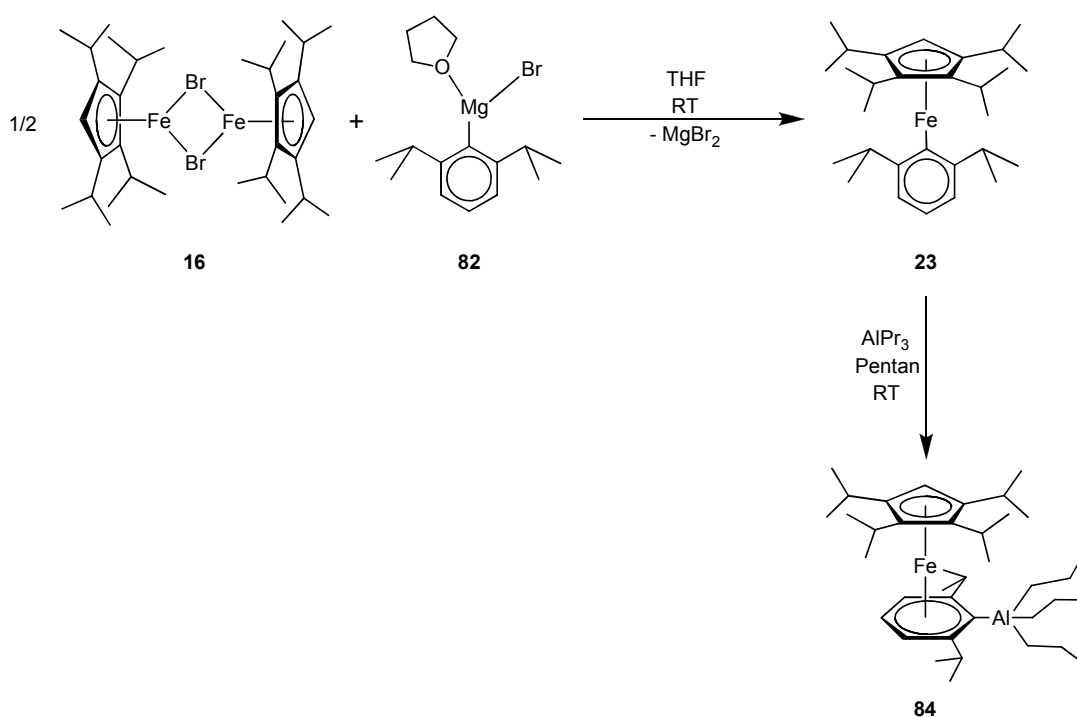
Zur Herstellung des  $\sigma$ -Arylkomplexes **23** konnte ebenfalls erfolgreich  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})_2]$  (**78**) als Ausgangsverbindung eingesetzt werden. Auch hier entstand Verbindung **23** nach kurzer Reaktionszeit in guter Ausbeute sowie Reinheit. Da in der Dissertation von *Weismann* keine elementaranalytischen Daten des Komplexes **23** angegeben wurden, sind diese in Tabelle 7-5 zusammengefasst.

**Tabelle 7-5.** Elementaranalyse von  $^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**),  $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{Fe}$ ,  $M = 450.60$  g/mol.

|           | C       | H       |
|-----------|---------|---------|
| berechnet | 77.29 % | 10.31 % |
| gefunden  | 76.97 % | 10.61 % |

## 7.2 Umlagerung von ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II) mit Tripropylaluminium

Weitere Umsetzungen sollten zeigen, ob sich auch andere Trialkylaluminiumverbindungen für die  $\sigma/\pi$ -Umlagerung eignen. Dazu wurde die zuvor beschriebene Reaktion nach der gleichen Prozedur mit Tripropylaluminium durchgeführt. Dadurch sollte aus dem  $\sigma$ -Arylkomplex **23** durch Umlagerung der  $\pi$ -Arylkomplex **84** hergestellt werden (Schema 7-3).

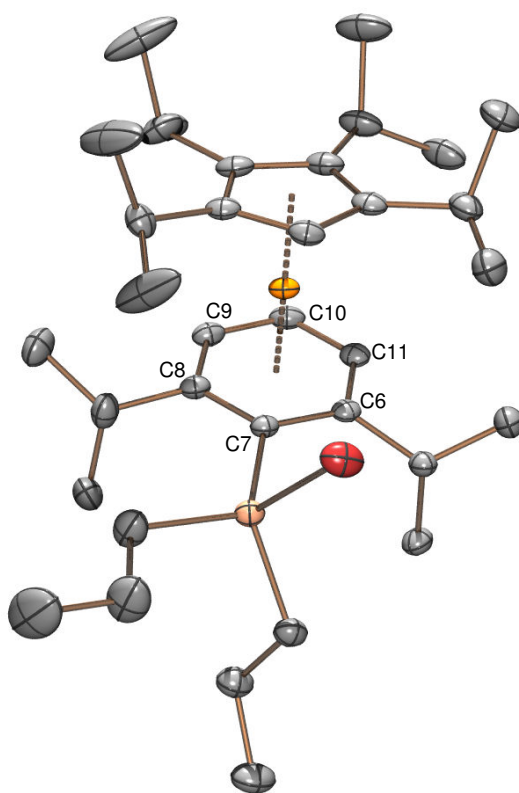


**Schema 7-3.** Synthese von Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-triethylaluminat) (**84**).

Nach Zugabe von Tripropylaluminium zur Reaktionsmischung zeigte die Reaktion ein deutlich langsames Voranschreiten als zuvor. Die Farbe änderte sich nur zögerlich und zeigte erst nach über einer halben Stunde eine rote Färbung. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch über Nacht weitergerührt. Es wurde beobachtet, dass im Vergleich zur Reaktion mit Trimethylaluminium deutlich weniger Niederschlag entstand. Dieser

wurde abgetrennt und getrocknet; die Reaktionslösung wurde eingeeignet und bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert.

Aus der gekühlten Toluollösung entstanden nach wenigen Tagen rote Kristalle, von denen eine Kristallstruktur angefertigt werden konnte. Es zeigte sich, dass die Umlagerung zwar stattgefunden hatte, allerdings nicht das erwartete Produkt entstanden war. Statt eines Tripropylaluminatkomplexes zeigte die Festkörperstruktur erstaunlicherweise den Arylbromo-dipropylaluminatkomplex **85** (Abbildung 7-2).



**Abbildung 7-2.** Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlPr}_2\text{Br})$  (**85**).

Es wurde also während der Reaktion ein Propylanion gegen Bromid ausgetauscht. Dieses ist an Aluminium gebunden. Der Abstand des Eisens beträgt zum Cyclopentadienyl-centroid  $1.701\text{ \AA}$  und zum Aren-Centroid  $1.616\text{ \AA}$  (Tabelle 7-6). Damit sind beide Abstände etwas kürzer als beim Produkt der Umlagerung mit Trimethylaluminium. Dabei folgen die Bindungslängen vom Eisen zu den C-Atomen des Sechsrings dem gleichen

Muster wie zuvor: Das *ipso*-Kohlenstoffatom C7 ist am weitesten vom Eisen entfernt, das *para*-Kohlenstoffatom C10 ist dem Eisen am nächsten. Die Bindungslänge zwischen Aluminium und dem *ipso*-Kohlenstoffatom beträgt 2.092 Å. Durch den sterischen Anspruch der Liganden ist der Bromo-dipropylaluminium-substituent um 0.019 Å aus der Arylringebene ausgelenkt, was 2.06° entspricht. Dieser Wert ist kleiner als beim Trimethylaluminat-Komplex **83** und beruht auf der Anordnung des Cp-Liganden und des Aluminatsubstituenten. Während bei Komplex **83** eine direkt über dem Trimethylaluminat-Substituenten liegende Isopropylgruppe diesen aus der Sechsringebene herausdrängt, liegt im Fall von Verbindung **85** die Substitutionslücke des Cp-Liganden an dieser Stelle, was weniger sterischen Druck für den Substituenten am Sechsring bedeutet. Bei Komplex **83** ragt eine Methylgruppe vom Aluminium in Richtung des <sup>4</sup>Cp-Liganden, im Derivat **85** ist an dieser Position ein Bromid zu finden, welches aber einen ähnlichen van der Waals-Radius besitzt wie die Methylgruppe<sup>[116]</sup> und daher keinen Einfluss auf die Abwinklung nimmt. Somit führt einzig die Stellung des Cp-Liganden zu einer größeren Auslenkung beim AlMe<sub>3</sub>-Derivat. Weiterhin spannen die beiden Ringebenen einen Winkel von 7.62° zwischen sich auf. Die Cp<sub>cent</sub>-Fe-Ph<sub>cent</sub>-Bindungsachse ist mit 176.67° leicht gewinkelt.

**Tabelle 7-6.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von <sup>4</sup>CpFe(π-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-*i*Pr<sub>2</sub>-AlPr<sub>2</sub>Br) (**85**).

| Abstand                |            | Winkel                                    |         |
|------------------------|------------|---|---------|
| Fe-Cp <sub>cent</sub>  | 1.701 Å    | Cp <sub>cent</sub> -Fe-Ph <sub>cent</sub> | 176.67° |
| Fe-Ph <sub>cent</sub>  | 1.616 Å    | Cp <sub>plane</sub> -Ph <sub>plane</sub>  | 7.62°   |
| Al- <i>ipso</i> -C     | 2.092(2) Å | Ph <sub>plane</sub> -Al                   | 2.06°   |
| Fe-C6                  | 2.213(2) Å |   |         |
| Fe-C7                  | 2.228(2) Å |   |         |
| Fe-C8                  | 2.165(2) Å |   |         |
| Fe-C9                  | 2.101(2) Å |   |         |
| Fe-C10                 | 2.079(2) Å |   |         |
| Fe-C11                 | 2.107(2) Å |   |         |
| Al-Ph <sub>plane</sub> | 0.019 Å    |   |         |

Da ein Halogenid-Alkyl-Austausch bisher bei  $\sigma/\pi$ -Umlagerungsreaktionen dieser Art noch nicht beobachtet wurde, ist **85** ein unerwartetes Reaktionsprodukt. Um zu überprüfen, ob der zuvor während der Reaktion ausgefallene Feststoff ebenfalls diesen Bromidkomplex beinhaltet, wurde eine Elementaranalyse angefertigt (Tabelle 7-7). Diese zeigt, dass innerhalb einer großzügigen Fehlertoleranz beim Kohlenstoffwert die berechneten und die gemessenen Werte übereinstimmen.

**Tabelle 7-7.** Elementaranalyse von  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlPr}_2\text{Br})$  (**85**),  $\text{C}_{35}\text{H}_{60}\text{AlBrFe}$ ,  $M = 643.68$  g/mol.

|           | C       | H       | Verbindung |
|-----------|---------|---------|------------|
| berechnet | 75.22 % | 11.13 % | <b>84</b>  |
|           | 65.30 % | 9.41 %  | <b>85</b>  |
| gefunden  | 63.53 % | 9.20 %  |            |

Die Abweichung des Kohlenstoffwertes ist zwar vergleichsweise groß, allerdings kann das zunächst erwartete Tripropylaluminat-Derivat **84** als Ursache ausgeschlossen werden. Dieses müsste aufgrund des höheren Kohlenwasserstoffgehaltes einen höheren Kohlenstoffwert aufweisen, keinen niedrigeren. Ein Reaktionsprodukt nach einem zweifachen Bromid-Alkyl-Austausch besitzt niedrigere Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte (56.48 % C, 7.87 % H) und könnte damit eine Erklärung für die Abweichung der gemessenen Werte bieten, indem dieser Komplex zu einem geringen prozentualen Anteil als Nebenprodukt vorliegt. Falls diese Hypothese zutreffen sollte, wäre der Anteil des Dibromoaluminat-Derivates so klein, dass die Verunreinigung im NMR-Spektrum nicht zu erkennen wäre. Der Komplex **85** zeigt einen Schmelzpunkt von 130-132 °C, zersetzt sich jedoch beim Erwärmen über 65 °C sichtbar im Verlauf einiger Tage.

Mit dem während der Reaktion ausgefallenen Feststoff wurde ein  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses erwies sich als sehr schwierig interpretierbar. Die Signale sind allesamt verbreitert, sodass eine Aufspaltung nicht zu erkennen ist. Lediglich durch Vergleiche mit dem  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Trimethylaluminatkomplexes **83** ist eine Zuordnung der Signale von **85** möglich (Tabelle 7-8). Diese Signalverbreiterung ist vermutlich auf paramagnetische Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte zurückzuführen. Aufgrund dessen war es nicht möglich, ein einigermaßen gutes  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-

Spektrum zu erhalten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stammen die Signale bei tiefem Feld von den drei Arylprotonen. Dabei ist das breite Signal bei einer chemischen Verschiebung von 5.39 ppm mit einem Integral von zwei Protonen denselbigen in *meta*-Stellung zum Aluminiumsubstituenten zuzuordnen, das Signal bei 5.31 ppm dem Proton in *para*-Position. Ein verbreitertes Dublett bei 4.26 ppm stammt von den Methinprotonen der Isopropylsubstituenten des Arylliganden. Deutlich zu erkennen ist das Signal bei 3.29 ppm als cyclopentadienylgebundenes Proton. Vor allem im Hochfeldbereich ist eine Zuordnung der Signale nicht einfach. Die beiden Signale für die vier Methinprotonen des Cyclopentadienylliganden erscheinen bei 2.75 ppm und 2.46 ppm. Weiterhin erhält man vier Signale für die Methylgruppen der Isopropylsubstituenten des Cp-Liganden. Diese liegen bei chemischen Verschiebungen von 1.45 ppm, 1.30 ppm, 0.89 ppm und 0.73 ppm. Dazwischen, bei 1.26 ppm, erzeugen die Methylgruppen der Isopropylsubstituenten des Arylliganden ein breites Signal mit einem Integral von 12 Protonen. Ebenfalls nur ein sehr breites Signal kann für die Alkylprotonen der Aluminat-Gruppe bei 0.71 ppm angegeben werden.

**Tabelle 7-8.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlPr}_2\text{Br})$  (**85**) (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

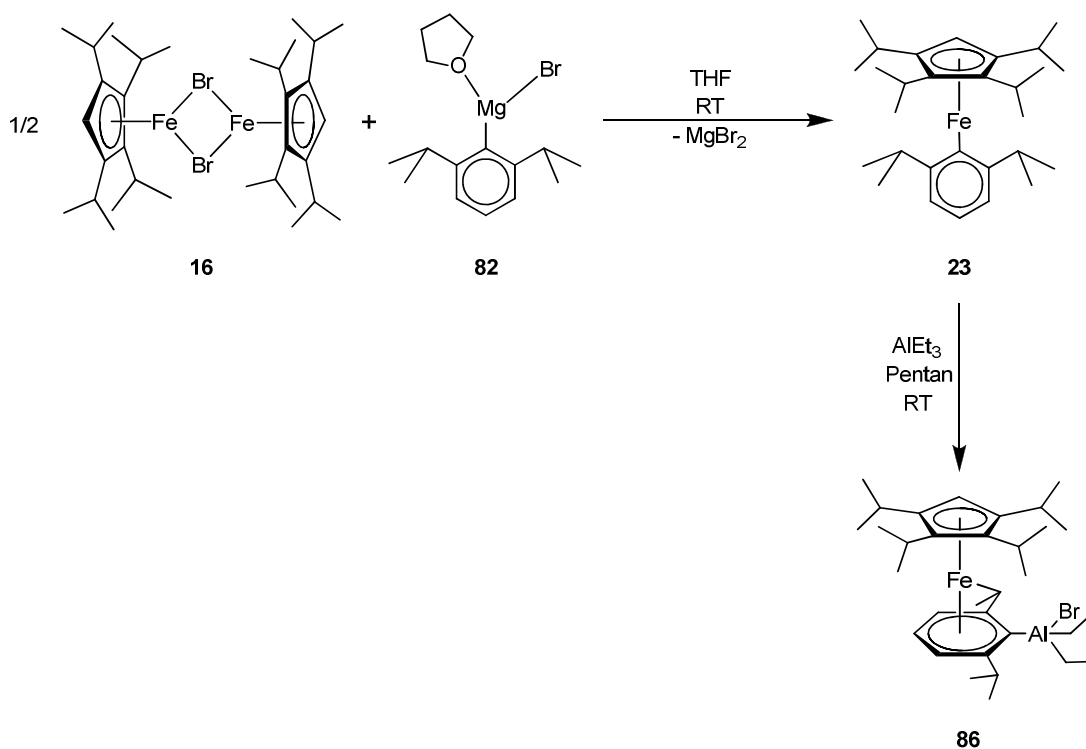
| Verschiebung<br>$\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante<br>$J$ (Hz) | Zuordnung                       |
|--------------------------------|---------------|----------|--------------------------------|---------------------------------|
| 5.39                           | br            | 2H       | -                              | Aryl-H, <i>meta</i>             |
| 5.31                           | br            | 1H       | -                              | Aryl-H, <i>para</i>             |
| 4.26                           | d, br         | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Aryl             |
| 3.29                           | s             | 1H       | -                              | Cp-H                            |
| 2.75                           | br            | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Cp               |
| 2.46                           | br            | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Cp               |
| 1.45                           | br            | 6H       | -                              | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp   |
| 1.30                           | br            | 6H       | -                              | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp   |
| 1.26                           | br            | 12H      | -                              | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Aryl |
| 0.89                           | br            | 6H       | -                              | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp   |
| 0.73                           | br            | 6H       | -                              | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp   |
| 0.71                           | br            | 14H      | -                              | $\text{AlPr}_2$                 |

Die Charakterisierung über NMR-Spektroskopie war in diesem Fall sehr schwierig. Ohne die Kenntnis der vorliegenden Struktur hätte dieser Komplex ausschließlich aufgrund seiner NMR-Spektren nicht als das vorliegende Derivat erkannt werden können.

Weitere Erkenntnisse zum beobachteten Austausch eines Alkylrestes gegen ein Halogenid sollte eine zusätzliche Umlagerung mit Triethylaluminium erbringen. Ebenfalls wurde versucht, die Herkunft des Bromidions zu bestimmen. Durch die nachfolgende Extraktion des  $\sigma$ -Arylkomplexes **23** mit Pentan sollten sich keine Nebenprodukte in der eingesetzten Lösung befinden.

### 7.3 Umlagerung von ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II) mit Triethylaluminium

Um die Umlagerungsreaktion sowie den dabei beobachteten Austausch eines Alkylrestes gegen ein Halogenid näher zu untersuchen, wurde eine weitere Umlagerung mit Triethylaluminium durchgeführt. Die Reaktionsführung war dabei analog zu den vorherigen Versuchen (Schema 7-4). Die Ausgangsverbindung **23** wurde, wie zuvor beschrieben aus einem halben Äquivalent [ $^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2$ ] (**16**) und einem Äquivalent reinem 2,6-Diisopropylphenyl-magnesiumbromid (**82**) als Addukt mit einem Molekül THF hergestellt. Durch Extraktion mit Pentan wurde eine Lösung von **23** hergestellt, welche für die nachfolgende Umlagerung eingesetzt wurde.



**Schema 7-4.** Synthese von Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-bromodiethylaluminat) (**86**).

Nach Zugabe von Triethylaluminium zur Reaktionsmischung färbte sich diese nach etwa 15 bis 20 Minuten intensiv rot. Dabei entstand ein roter Niederschlag. Nachdem dieser Feststoff aus der Lösung abgetrennt wurde, konnte damit ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum



aufgenommen werden. Es zeigte sich, dass dieses Spektrum wiederum nur schwierig interpretiert werden konnte. Die Signale lagen zum Teil stark verbreitert vor und eine Aufspaltung war nicht leicht zu erkennen. Insbesondere das Signal, welches den aluminiumgebundenen Ethylgruppen zugeordnet wurde, konnte durch Überlagerung mit weiteren Signalen nicht genau integriert werden. Trotzdem konnte anhand der  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tabelle 7-9) eine erfolgreiche Umlagerung angenommen werden. Die drei Protonen des Arylliganden erzeugen die Signale bei tiefstem Feld. Dies ist zum einen das Signal bei 5.31 ppm für die Protonen in *meta*-Position zum Triethylaluminiumsubstituenten und zum anderen das Signal bei 5.17 ppm für das Proton in *para*-Position. Durch die beiden Methinprotonen der Isopropylgruppen des Arylliganden entsteht das Signal bei 4.21 ppm. Das Signal bei 4.07 ppm stammt vom freien Proton des  $^4\text{Cp}$ -Liganden.

**Tabelle 7-9.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2\text{Br})$  (**86**) (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung<br>$\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante<br>$J$ (Hz) | Zuordnung                             |
|--------------------------------|---------------|----------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 5.31                           | d, br         | 2H       | 6.0                            | Aryl-H, <i>meta</i>                   |
| 5.17                           | br            | 1H       | -                              | Aryl-H, <i>para</i>                   |
| 4.21                           | br            | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Aryl                   |
| 4.07                           | s             | 1H       | -                              | Cp-H                                  |
| 3.97                           | br            | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Cp                     |
| 2.72                           | br            | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Cp                     |
| 1.41                           | d             | 6H       | 6.0                            | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 1.39                           | d             | 6H       | 6.8                            | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 1.31                           | dd            | 12H      | 13.1, 5.9                      | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Ar         |
| 0.83                           | d             | 12H      | 7.0                            | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 0.71                           | br            | 10H      | -                              | $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ |

Die unterschiedlichen Methinprotonen der Isopropylsubstituenten des Cyclopentadienyl-liganden erscheinen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Multipletts bei 3.97 ppm und 2.72 ppm. Weiterhin werden die Signale bei 1.41 ppm, 1.39 ppm und 0.83 ppm den Methylgruppen des Cp-Liganden zugeordnet. Dabei besitzt das Signal bei 0.83 ppm ein Integral von zwölf

Protonen. Es scheinen also zwei Dubletts für diese Methylgruppen zu einem zusammenzufallen. Das Dublett von Dubletts bei 1.31 ppm besitzt ein Integral von ebenfalls zwölf Protonen und kann den Methylgruppen der Isopropylsubstituenten des Arylliganden zugeordnet werden. Wie bereits erwähnt, wird das Signal der Protonen der Triethylaluminiumgruppe bei 0.71 ppm von weiteren Signalen überlagert, womit kein genaues Integral angegeben werden kann. Es ist also möglich, dass sich sowohl der Trialkylkomplex gebildet hat, als auch der Bromo-dialkylkomplex. In den Bereichen, in welchen normalerweise die charakteristischen Signale der paramagnetischen Verbindungen  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**16**) und  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**) auftreten, konnte keinerlei Intensität gefunden werden. Nichtsdestotrotz lässt die Verbreiterung der Signale für Komplex **86** auf leichte paramagnetische Verunreinigungen schließen, welche aber zu gering sind, um im Rahmen der Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie detektiert werden zu können.

Auch das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum lässt keinen Aufschluss darüber zu, ob ein Bromid-Alkyl-Austausch stattgefunden hat (Tabelle 7-10). Man erhält bei tiefstem Feld, bei 124.0 ppm, wie erwartet das Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms. Weiter hochfeldverschoben liegen die Signale der quartären Kohlenstoffatome des Cp- und des Arylliganden (99.5 ppm und 96.2 ppm). Es liegt also, wie bereits zuvor für das Trimethylaluminat-Derivat **83** beobachtet, nur ein Signal für die beiden unterschiedlichen quartären Kohlenstoffatome des Cyclopentadienylliganden vor. Sehr wahrscheinlich resultiert dies aus einer zufälligen Überlagerung der beiden Signale. Das Signal bei 84.1 ppm stammt vom *para*-Kohlenstoffatom des Arylliganden, das Signal bei 79.6 ppm von den beiden Kohlenstoffatomen in *meta*-Position. Bei 64.9 ppm tritt das protonierte Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylliganden in Resonanz. Die Methinkohlenstoffatome der Isopropylsubstituenten des Arylliganden erzeugen eine Resonanz bei 33.3 ppm. Bei höherem Feld liegen die Signale der Methylgruppen der Isopropylsubstituenten des Arylliganden. Diese erscheinen bei 29.8 ppm und 21.8 ppm. Dazwischen liegen die Signale der Isopropylsubstituenten des Cp-Liganden. Dies sind zum einen die Signale der Methinprotonen bei 26.3 ppm und 25.9 ppm, zum anderen die Signale der Methylgruppen bei 26.5 ppm, 24.0 ppm, 23.3 ppm und 23.0 ppm. Schließlich erhält man noch zwei Resonanzen für die aluminiumgebundenen Ethylgruppen bei hohem Feld (14.3 ppm und

12.1 ppm). Wie schon beim  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann für diese Signale kein Integral angegeben werden, sodass nicht genau gesagt werden kann, ob diese Signale von zwei oder drei Ethylgruppen erzeugt werden.

**Tabelle 7-10.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2\text{Br})$  (**86**) (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                             |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| 124.0                       | <i>ipso</i> -C, Aryl                  |
| 99.5                        | $\text{C}_q$ , Aryl/Cp                |
| 96.2                        | $\text{C}_q$ , Aryl/Cp                |
| 84.1                        | CH, Aryl, <i>para</i>                 |
| 79.6                        | CH, Aryl, <i>meta</i>                 |
| 64.9                        | CH, Cp                                |
| 33.3                        | CH, isopropyl, Aryl                   |
| 29.8                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Aryl       |
| 26.5                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 26.3                        | CH, isopropyl, Cp                     |
| 25.9                        | CH, isopropyl, Cp                     |
| 24.0                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 23.3                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 23.0                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 21.8                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Aryl       |
| 14.3                        | $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ |
| 12.1                        | $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ |

Der Feststoff wurde mittels Elementaranalyse untersucht, welche zeigt, dass wie bei der Umlagerung mit Tripropylaluminium, eine Alkylgruppe gegen ein Bromid ausgetauscht wurde (Tabelle 7-11).

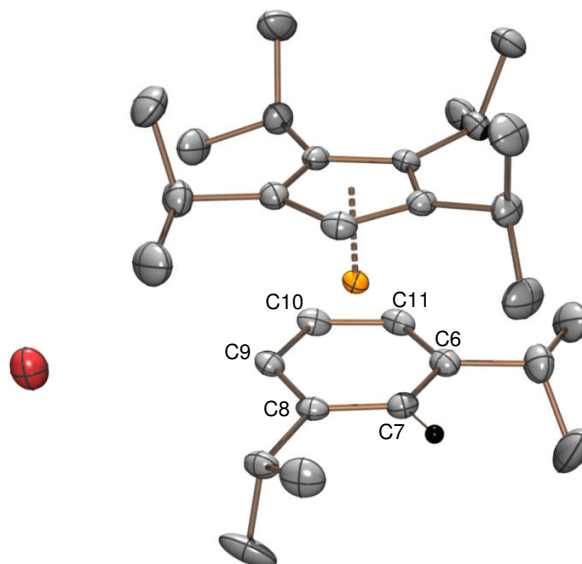
**Tabelle 7-11.** Elementaranalyse von  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2\text{Br})$  (**86**),  $\text{C}_{33}\text{H}_{56}\text{AlBrFe}$ ,  $M = 615.62$  g/mol.

|           | C       | H       | Verbindung |
|-----------|---------|---------|------------|
| berechnet | 74.44 % | 10.89 % | <b>87</b>  |
|           | 64.38 % | 9.19 %  | <b>86</b>  |
| gefunden  | 64.99 % | 9.35 %  |            |

Die ermittelten Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff liegen weit entfernt von einem Triethylaluminatkomplex. Dies zeigen die berechneten Werte für  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_3)$  (**87**). Dahingegen stimmen die gefundenen Werte mit den berechneten Werten für den Bromidkomplex  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2\text{Br})$  (**86**) überein. Offenbar hat wiederum ein Austausch stattgefunden. Der Aluminatkomplex **86** ist kurze Zeit thermisch stabil. Es kann ein Schmelzpunkt von 126-128 °C bei  $10^{-2}$  mbar ermittelt werden. Bei längerer thermischer Beanspruchung, beispielsweise bei Sublimationsversuchen, zersetzt sich der Komplex jedoch zu nicht definierbaren Produkten. Bei einer ESI-MS-Messung in Toluol kann der Molekülpeak leider nicht detektiert werden. Der Peak mit der größten Intensität kann mit einer Masse von 451.3 m/z dem  $\sigma$ -Arylkomplex **23** (m/z = 451.30) zugeordnet werden. Ein weiteres Signal bei einer Masse von 535.3 m/z entspricht einem Komplexfragment der Form  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2)$ . Daraus geht allerdings nicht hervor, ob zuvor eine Ethylgruppe oder ein Bromid vom Aluminium abgespalten wurde. Somit ergeben sich aus der ESI-MS-Messung keine weiteren Hinweise, die der Aufklärung des Reaktionsmechanismus zuträglich wären.

Um den postulierten Austausch in einer Festkörperstruktur bestätigt zu wissen, wurde versucht, diffraktometertaugliche Einkristalle zu gewinnen. Zu diesem Zweck wurde der ausgefallene, nur mäßig in Pentan lösliche Niederschlag in Toluol gelöst und bei tiefer Temperatur gelagert. Aus dieser konzentrierten Lösung konnten nach einigen Wochen gelbe, prismatische Kristalle gewonnen werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Dabei zeigt sich die in Abbildung 7-3 dargestellte Struktur. Es handelt sich dabei um ein Umlagerungsprodukt, in dem der Arylligand über  $\pi$ -Bindungen an das Eisenzentrum koordiniert ist. Dabei fehlt jedoch der Aluminiumsubstituent am *ipso*-Kohlenstoffatom C7. Stattdessen trägt dieser nun ein Proton. Der Arylligand liegt dabei in

neutraler Form vor, was die Anwesenheit von Bromid als Gegenion zum kationischen  $[\text{}^4\text{CpFe}]^+$ -Fragment erklärt.



**Abbildung 7-3.** Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)^+\text{Br}^-$  (**88**).

Verglichen mit den zuvor beschriebenen  $\pi$ -Arylverbindungen, ist der Abstand zwischen dem Cp-Centroid und dem Eisenzentrum mit  $1.692 \text{ \AA}$  ebenfalls etwas größer als der Abstand zwischen dem Arencentroid und dem Eisenatom mit  $1.574 \text{ \AA}$  (Tabelle 7-12).

**Tabelle 7-12.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)^+\text{Br}^-$  (**88**).

| Abstand               |            | Winkel                                    |         |
|-----------------------|------------|---|---------|
| Fe-Cp <sub>cent</sub> | 1.692 Å    | Cp <sub>cent</sub> -Fe-Ph <sub>cent</sub> | 177.43° |
| Fe-Ph <sub>cent</sub> | 1.574 Å    | Cp <sub>plane</sub> -Ph <sub>plane</sub>  | 3.58°   |
| Fe-C6                 | 2.144(4) Å |   |         |
| Fe-C7                 | 2.120(4) Å |   |         |
| Fe-C8                 | 2.146(4) Å |   |         |
| Fe-C9                 | 2.098(4) Å |   |         |
| Fe-C10                | 2.084(4) Å |   |         |
| Fe-C11                | 2.110(4) Å |   |         |

Die längste Fe-Kohlenstoffbindung zum Arylliganden besteht in diesem Fall nicht mehr zwischen dem Eisen und dem *ispo*-Kohlenstoffatom C7, sondern zu den beiden quartären Kohlenstoffatomen C6 und C8. Der Winkel der Cp<sub>cent</sub>-Fe-Ph<sub>cent</sub>-Achse beträgt 177.43°, der Winkel zwischen den beiden Ringebenen 3.58°

Es ist anzunehmen, dass es sich bei **88** um ein Hydrolyseprodukt handelt, das bei längerer Verweildauer der Probe bei tiefen Temperaturen allmählich gebildet wurde und von welchem nur wenige Kristalle erhalten wurden. Allerdings wird aus der Struktur ersichtlich, dass diese wiederum ein Bromidion enthält. Diese Beobachtung wirft die Frage auf, wie denn Bromid seinen Weg in den Pentanextrakt findet.

Aus der gekühlten Reaktionsmischung in Pentan konnten nach einigen Wochen wenige rote Kristalle der Raumgruppe P-1 erhalten werden. Diese zeigten die Struktur des eigentlich erwarteten Triethylaluminatkomplexes **87** (Abbildung 7-4).

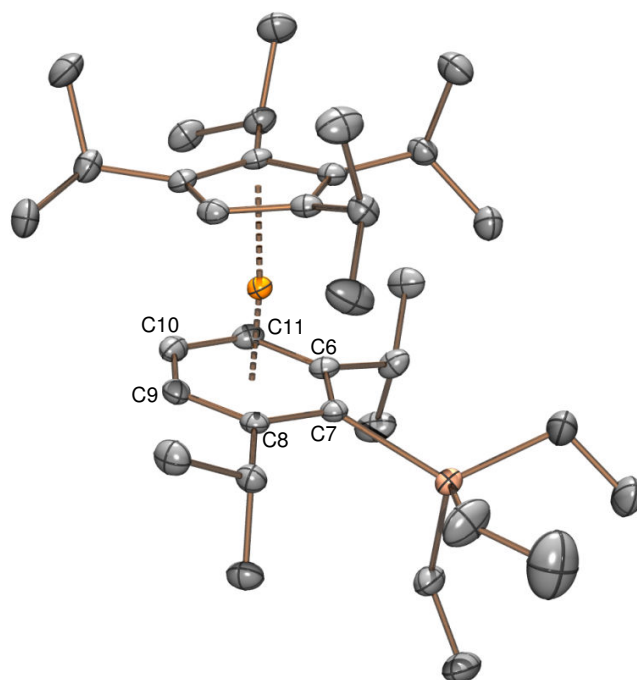


Abbildung 7-4. Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_3)$  (**87**).

Bei Verbindung **87** liegt der Fe-Cp<sub>cent</sub>-Abstand mit 1.711 Å im gleichen Bereich wie bei den bereits diskutierten Derivaten (Tabelle 7-13). Auch der Abstand des Arencentroids

zum Eisen lässt sich mit 1.614 Å sehr gut mit den bereits erhaltenen Daten vergleichen. Wie bereits in den beiden aluminiumhaltigen Komplexen **83** und **85** liegt die längste Bindung zwischen Eisen und einem Arylkohlenstoffatom zu C7 (2.268 Å) vor. Die Bindung zum *para*-Kohlenstoffatom C10 ist mit 2.073 Å signifikant kürzer. Wegen des Raumbedarfs der Isopropylsubstituenten und der AlEt<sub>3</sub>-Gruppe ist letztere um 0.456 Å aus der Arylringebene ausgelenkt. Dies entspricht einem Winkel von 12.61°. Auch in diesem Komplex sind die beiden Ringebenen aufgrund der unsymmetrischen Substitution um 12.39° gegeneinander geneigt. Dabei ist die Cp<sub>cent</sub>-Fe-Ph<sub>cent</sub>-Achse mit 174.31° leicht gewinkelt.

**Tabelle 7-13.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von <sup>4</sup>CpFe(π-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-*i*Pr<sub>2</sub>-AlEt<sub>3</sub>) (**87**).

| Abstand                |            | Winkel                                    |         |
|------------------------|------------|---|---------|
| Fe-Cp <sub>cent</sub>  | 1.711 Å    | Cp <sub>cent</sub> -Fe-Ph <sub>cent</sub> | 174.31° |
| Fe-Ph <sub>cent</sub>  | 1.614 Å    | Cp <sub>plane</sub> -Ph <sub>plane</sub>  | 12.39°  |
| Al- <i>ipso</i> -C     | 2.143(2) Å | Ph <sub>plane</sub> -Al                   | 12.61°  |
| Fe-C6                  | 2.198(2) Å |   |         |
| Fe-C7                  | 2.268(2) Å |   |         |
| Fe-C8                  | 2.169(2) Å |   |         |
| Fe-C9                  | 2.087(2) Å |   |         |
| Fe-C10                 | 2.073(2) Å |   |         |
| Fe-C11                 | 2.091(2) Å |   |         |
| Al-Ph <sub>plane</sub> | 0.456 Å    |   |         |

Mit den wenigen Kristallen konnte sowohl ein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als auch ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum angefertigt werden. Im Vergleich zu den zuvor gezeigten Spektren von Verbindung **86** zeigen diese Spektren erwartungsgemäß nur wenig unterschiedliche chemische Verschiebungen. Auch hier erhält man meist breite Signale, bei denen keine Aufspaltung mehr zu erkennen ist (Tabelle 7-14). Die beiden Signale für die Arylprotonen liegen wieder bei tiefem Feld. Dies ist zum einen das Signal bei 5.26 ppm für die beiden Protonen in *meta*-Position und zum anderen das Signal bei 5.10 ppm für das *para*-

ständige Proton. Die beiden Methinprotonen der Isopropylsubstituenten des Arylliganden treten bei einer chemischen Verschiebung von 4.26 ppm in Resonanz. Bei etwas höherem Feld von 4.07 ppm erscheint das Signal des Protons des Cyclopentadienylliganden. Die beiden Signale bei 3.97 ppm und 2.72 ppm stammen von den Methinprotonen der Isopropylsubstituenten des Cp-Liganden. Die benachbarten Methylgruppen erscheinen bei 1.41 ppm, 1.39 ppm und 0.83 ppm. Dabei enthält das letzte Signal zwölf Protonen und entsteht durch eine Überlagerung von zwei Signalen mit jeweils sechs Protonen. Bei hohem Feld treten die Signale der Ethylgruppen in Resonanz. Auch hier überlagern sich wiederum die Signale, sodass nur ein breites Signal erkennbar ist.

**Tabelle 7-14.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_3)$  (**87**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung<br>$\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante<br>$J$ (Hz) | Zuordnung                             |
|--------------------------------|---------------|----------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 5.26                           | d, br         | 2H       | -                              | Aryl-H, <i>meta</i>                   |
| 5.10                           | br            | 1H       | -                              | Aryl-H, <i>para</i>                   |
| 4.26                           | br            | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Aryl                   |
| 4.07                           | s             | 1H       | -                              | Cp-H                                  |
| 3.97                           | br            | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Cp                     |
| 2.72                           | br            | 2H       | -                              | CH, isopropyl, Cp                     |
| 1.41                           | d, br         | 6H       | -                              | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 1.39                           | d, br         | 6H       | -                              | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 1.31                           | m, br         | 12H      | -                              | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Ar         |
| 0.83                           | d, br         | 12H      | -                              | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 0.71                           | br            | 15H      | -                              | $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ |

Auch das  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt die erwarteten Signale (Tabelle 7-15). Das charakteristische Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms liegt bei einer Verschiebung von 124.1 ppm. Die weiteren Signale bei tiefem Feld stammen von den Ring-Kohlenstoffatomen der beiden Liganden. Dabei können die beiden Signale bei 98.5 ppm und 95.7 ppm den quartären Kohlenstoffatomen des Cp- bzw. Arylliganden zugeordnet werden, da diese keine Kopplung im HMQC-Spektrum zeigen. Das Signal bei 83.3 ppm



zeigt eine Kopplung zum Proton in *para*-Position zur Aluminatgruppe. Somit ist dieses Signal dem *para*-Kohlenstoffatom des Arylliganden zuzuordnen. Ebenso kann das Signal bei 79.0 ppm den beiden Kohlenstoffatomen in *meta*-Stellung zugeordnet werden.

**Tabelle 7-15.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_3)$  (**87**) (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

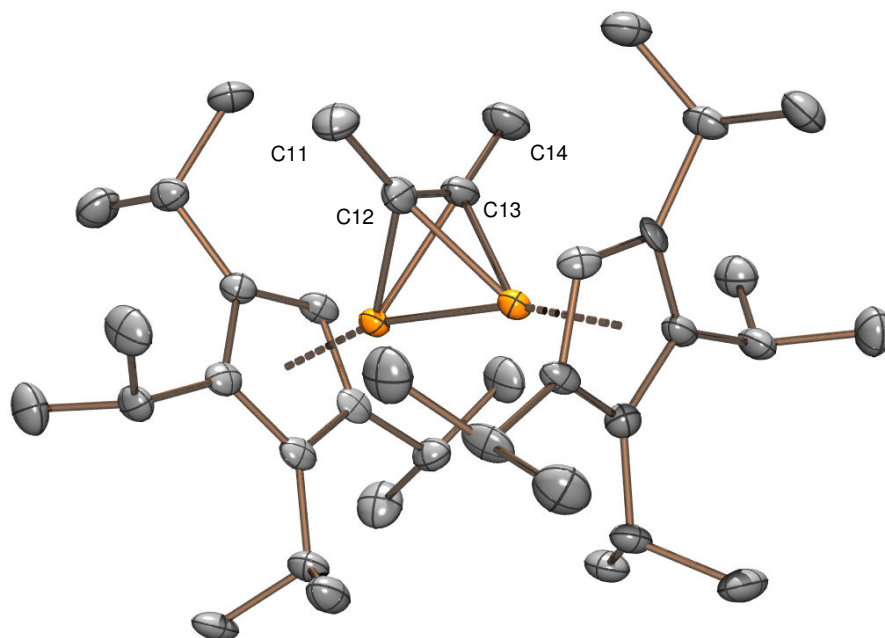
| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                             |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| 124.1                       | <i>ipso</i> -C, Aryl                  |
| 98.5                        | $\text{C}_q$ , Aryl/Cp                |
| 95.7                        | $\text{C}_q$ , Aryl/Cp                |
| 83.3                        | CH, Aryl, <i>para</i>                 |
| 79.0                        | CH, Aryl, <i>meta</i>                 |
| 63.8                        | CH, Cp                                |
| 33.1                        | CH, isopropyl, Aryl                   |
| 29.5                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Aryl       |
| 26.4                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 26.3                        | CH, isopropyl, Cp                     |
| 25.8                        | CH, isopropyl, Cp                     |
| 23.9                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 23.2                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 22.7                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp         |
| 21.6                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Aryl       |
| 14.3                        | $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ |
| 12.9                        | $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ |

Das weitere Signal bei 63.8 ppm zeigt eine Kopplung mit dem Cp-Proton und wird deshalb dem entsprechenden Kohlenstoffatom zugeordnet. Die Resonanzen bei hohem Feld stammen von den Alkylsubstituenten der Liganden. Zunächst erscheint das Signal der Methinprotonen der Isopropylsubstituenten des Arylliganden bei 33.1 ppm. Wie bereits zuvor umspannen die beiden Signale für die Methylgruppen der Isopropylsubstituenten des Arylliganden bei 29.5 ppm und 21.6 ppm die Signale der Isopropylsubstituenten des Cp-Liganden. Diese liefern zwei Signale für die

Methinprotonen bei 26.3 ppm und 25.8 ppm sowie vier Signale für die Methylprotonen bei 26.4 ppm, 23.9 ppm, 23.2 ppm und 22.7 ppm. Bei höchstem Feld treten die Kohlenstoffatome der aluminiumgebundenen Ethylgruppen auf. Diese erzeugen ein Signal bei 14.3 ppm für die CH<sub>3</sub>-Kohlenstoffatome und bei 12.9 ppm für die CH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatome.

Die Unterschiede zwischen den NMR-Spektren der beiden Komplexe **87** und **86** sind sehr gering. Allerdings konnte aus der Reaktionsmischung auch ein NMR-Spektrum des Rohproduktes aufgenommen werden, welches die beiden Signalsätze für beide Komplexe nebeneinander zeigt. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die leichten Unterschiede der chemischen Verschiebungen auf unterschiedliche Messungen eines einzigen Komplexes zurückzuführen sind.

Aus einer roten Kristallisationslösung des zuvor beschriebenen Ansatzes konnten nach einigen Wochen in der Kälte dunkelgrüne, plättchenförmige Kristalle gewonnen werden. Dabei handelte es sich um ein weiteres Nebenprodukt. Von den diffraktometertauglichen Kristallen konnte eine Festkörperstruktur erhalten werden (Abbildung 7-5).



**Abbildung 7-5.** Festkörperstruktur von  $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-but-2-in})$  (**89**).

Die Struktur zeigt einen zweikernigen Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-Eisenkomplex, bei welchem ein Butinligand über die beiden Kohlenstoffatome C12 und C13 an beide Eisenatome koordiniert ist. Dabei sind die beiden äußeren Bindungen zwischen C11 und C12 (1.481 Å) sowie zwischen C13 und C14 (1.488 Å) deutlich länger als die Bindung zwischen den beiden inneren Kohlenstoffatomen C12 und C13 mit 1.323 Å (Tabelle 7-16).

**Tabelle 7-16.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-but-2-in})$  (**89**).

| Abstand                  |             | Winkel                                   |        |
|--------------------------|-------------|--|--------|
| Fe1-Cp <sub>cent</sub> 1 | 1.705 Å     | Cp <sub>plane</sub> -Cp <sub>plane</sub> | 29.34° |
| Fe2-Cp <sub>cent</sub> 2 | 1.696 Å     |  |        |
| Fe1-Fe2                  | 2.3022(9) Å |  |        |
| Fe1-C12                  | 2.059(5) Å  |  |        |
| Fe1-C13                  | 2.012(5) Å  |  |        |
| Fe2-C12                  | 2.022(5) Å  |  |        |
| Fe2-C13                  | 2.050(5) Å  |  |        |
| C11-C12                  | 1.481(7) Å  |  |        |
| C12-C13                  | 1.323(7) Å  |  |        |
| C13-C14                  | 1.488(7) Å  |  |        |

Auf den ersten Blick erscheint die mittlere Bindung des Butinliganden zu lang für eine C-C-Dreifachbindung, allerdings muss bei dieser Betrachtung berücksichtigt werden, dass durch die Koordination an die beiden Eisenatome Elektronendichte aus der C-C-Bindung abgezogen wird, womit diese sich verlängert und im Bereich einer C-C-Doppelbindung liegt. Nichtsdestotrotz kann der Ligand als Butinligand betrachtet werden. Dieser fungiert als Vierelektronendonator und trägt formal je zwei Elektronen zu den beiden Fe-Butin-Bindungen bei. Weiterhin steuert Eisen acht Elektronen bei und der Cyclopentadienylligand fünf Elektronen, was in der Summe 15 Elektronen für ein Eisenatom bedeutet. Um einen 18-Valenzelektronen-Komplex zu erhalten, fehlen noch drei Elektronen, was formal zu einer Fe-Fe-Dreifachbindung führen müsste. Tatsächlich liegt die Bindungslänge für die Fe-Fe-Bindung mit 2.3022 Å jedoch eher im Bereich einer

Doppelbindung.<sup>[122]-[124]</sup> Allerdings sind die Bindungslängen bei Metall-Metall-Bindungen keine solch starken Kriterien bei der Bestimmung der Bindungsordnung wie beispielsweise bei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.

Die wenigen, aus einem dunkelroten Öl gewonnenen Kristalle konnten mit sehr wenig Pentan von diesem Öl gereinigt werden. Sind diese Kristalle längere Zeit oder einer größeren Menge Pentan ausgesetzt, lösen sie sich vollständig auf. An feuchter Luft behalten die Kristalle ihre grüne Farbe über 30 Minuten und verfärben sich dann langsam, ebenso in Lösung nach wenigen Minuten, braun. Allerdings enthielt eine braune Lösung noch etwa 80 % des Komplexes **89**, wie über NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Eine Braunfärbung bedeutet also nicht zwingend, dass die Verbindung komplett zersetzt ist.

Eine Elementaranalyse zeigt die gute Reinheit der gewaschenen Kristalle (Tabelle 7-17).

**Tabelle 7-17.** Elementaranalyse von  $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2\text{-}\eta^2\text{-but-2-in})$  (**89**),  $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{Fe}_2$ ,  $M = 632.72$  g/mol.

|           | C       | H       |
|-----------|---------|---------|
| berechnet | 72.13 % | 10.22 % |
| gefunden  | 71.51 % | 10.32 % |

Trotz der geringen Menge konnte der Komplex **89** NMR-spektroskopisch untersucht werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die erwarteten acht Signale. Allerdings sind diese recht breit und oftmals ohne erkennbare Aufspaltung (Tabelle 7-18). Bei der chemischen Verschiebung von 3.59 ppm handelt es sich um das Signal des Cyclopentadienylprotons. Die nichtäquivalenten Methinprotonen der Isopropylsubstituenten des Cyclopentadienyl-liganden erscheinen bei einer chemischen Verschiebung von 2.86 ppm und 2.50 ppm. Mit einem Integral von sechs Protonen entspricht das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.18 ppm den Methylprotonen des Butinliganden. Durch die bereits bekannte Aufspaltung der asymmetrischen Isopropylsubstituenten entstehen vier Dubletts bei 1.56 ppm, 1.30 ppm, 1.19 ppm sowie 1.16 ppm.

Tabelle 7-18.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-but-2-in})$  (**89**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Multiplizität | Integral | Kopplungskonstante $J$ (Hz) | Zuordnung                     |
|-----------------------------|---------------|----------|-----------------------------|-------------------------------|
| 3.59                        | s             | 2H       | -                           | Cp-H                          |
| 2.86                        | s             | 4H       | -                           | CH, isopropyl, Cp             |
| 2.50                        | s             | 4H       | -                           | CH, isopropyl, Cp             |
| 2.18                        | s             | 6H       | -                           | $\mu\text{-C-CH}_3$           |
| 1.56                        | d, br         | 12H      | 5.6                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp |
| 1.30                        | d, br         | 12H      | 6.8                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp |
| 1.19                        | d, br         | 12H      | 5.8                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp |
| 1.16                        | d, br         | 12H      | 6.5                         | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp |

Durch die Auswertung eines HMQC- sowie eines HMBC-NMR-Spektrums können einige Signale des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums zugeordnet werden (Tabelle 7-19). Dabei erwies es sich als schwierig, das Signal für die beiden quartären Kohlenstoffatome des Butinliganden zu finden. Trotz einiger Versuche konnte dieses wohl aufgrund der zu geringen Substanzmenge nicht detektiert werden. Somit konnte trotz einer an sich guten Verfügbarkeit von **89** noch keine perfekte Charakterisierung erfolgen, da die Verbindung erst kurz vor Abgabe dieser Arbeit entdeckt wurde. Im erwarteten Tieffeldbereich erscheinen bei 101.7 ppm und 97.9 ppm die beiden Signale für die beiden quartären Kohlenstoffatome des Fünfringes. Die chemische Verschiebung für das protonierte Kohlenstoffatom des Cyclopentadienylliganden liegt bei 65.9 ppm. Durch Kopplungen mit den entsprechenden Protonen im HMQC bzw. HMBC-Spektrum können die Signale bei 26.1 ppm und 25.9 ppm den Methinkohlenstoffatomen der Isopropylsubstituenten der Cp-Ringe zugeordnet werden. Die Signale bei 26.8 ppm, 26.0 ppm, 25.7 ppm und 24.6 ppm entstehen durch die unterschiedlichen Methylgruppen der Isopropylsubstituenten. Durch eine Kopplung mit dem Signal bei 2.18 ppm im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 23.9 ppm den Methylkohlenstoffatomen des Butinliganden zuzuordnen.

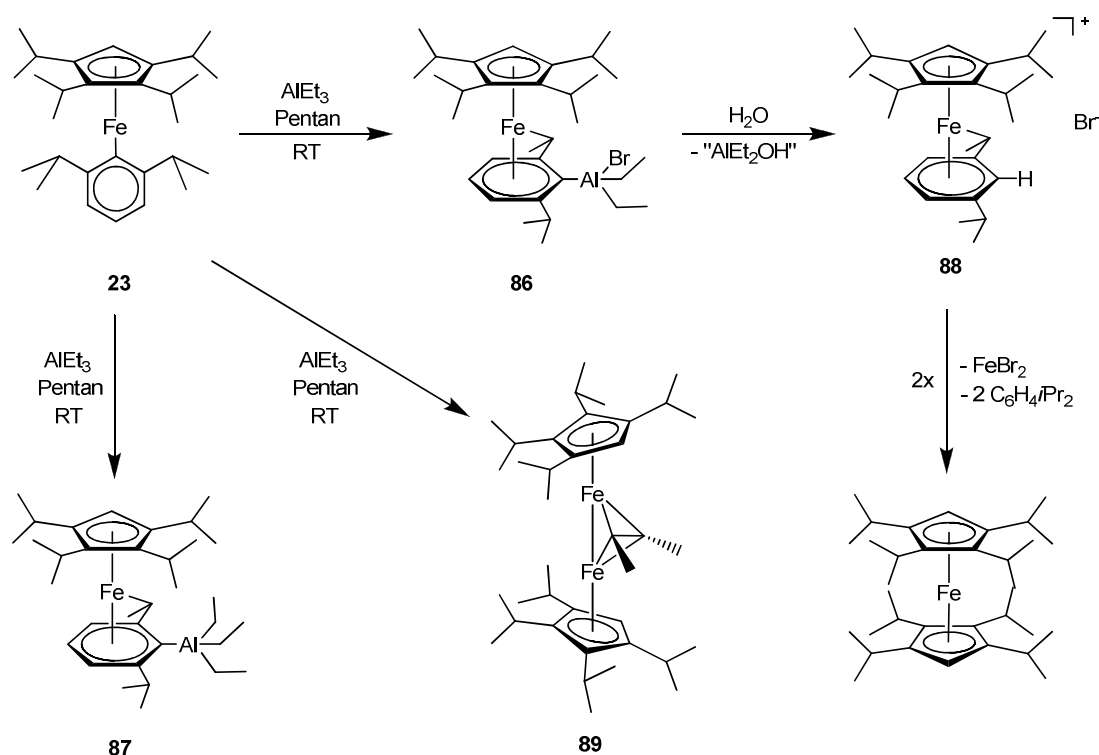
**Tabelle 7-19.**  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von  $(^4\text{CpFe})_2(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-but-2-in})$  (**89**) (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung $\delta$ (ppm) | Zuordnung                                     |
|-----------------------------|---|
| 101.7                       | $\text{C}_q$ , Cp                             |
| 97.9                        | $\text{C}_q$ , Cp                             |
| 65.9                        | CH, Cp  |
| -                           | $\mu\text{-}\underline{\text{C}}\text{-CH}_3$ |
| 26.8                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp                 |
| 26.1                        | CH, isopropyl, Cp                             |
| 26.0                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp                 |
| 25.9                        | CH, isopropyl, Cp                             |
| 25.7                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp                 |
| 24.6                        | $\text{CH}_3$ , isopropyl, Cp                 |
| 23.9                        | $\mu\text{-C-}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ |

Somit war es möglich, aus Reaktionslösungen von  $^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**) und Triethylaluminium insgesamt fünf unterschiedliche Reaktionsprodukte zu identifizieren und zu untersuchen. Dabei handelt es sich um das erwartete Umlagerungsprodukt  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_3)$  (**87**) sowie dessen Ethyl/Brom-Austauschprodukt  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2\text{Br})$  (**86**). Außerdem fanden sich die beiden Hydrolyse- bzw. Zersetzungsprodukte  $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)^+\text{Br}^-$  (**88**) und Octaisopropylferrocen, welches ebenfalls über eine Festkörperstruktur nachgewiesen werden konnte, aber hier nicht weiter beschrieben wurde, da es sich um eine literaturbekannte Verbindung handelt.<sup>[35]</sup> Zu guter Letzt konnte der Butinkomplex **89** isoliert und charakterisiert werden. Bisher wurden diese Verbindungen nur beschrieben und charakterisiert. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels sollen die Ergebnisse der Umsetzungen des Eisen-Arylkomplexes **23** mit Trialkylaluminium kurz zusammengefasst und Überlegungen zum Mechanismus der  $\sigma/\pi$ -Umlagerungsreaktion angestellt werden.

## 7.4 Abschlussbetrachtung der $\sigma/\pi$ -Umlagerungsreaktionen

Eine Umlagerung von  $(\sigma\text{-}2,6\text{-Diisopropylphenyl})(\text{cyclopentadienyl})\text{eisen(II)}$  mit Trimethylaluminium verlief sowohl für das  $^5\text{Cp}$ -[<sup>50</sup>] als auch für das  $^4\text{Cp}$ -Derivat erfolgreich. Es bildete sich in beiden Fällen ein Cyclopentadienyleisen(II)( $\eta^6\text{-}2,6\text{-diisopropylphenyl-trimethylaluminat}$ )-Komplex ( $^5\text{Cp}$ : **30**,  $^4\text{Cp}$ : **83**). Bei einer Umlagerungsreaktion des  $\sigma$ -Arylkomplexes mit Tripropylaluminium wurde zwar ein umgelagertes Reaktionsprodukt erhalten, allerdings fand ebenfalls ein Bromid-Alkyl-Austausch statt. Man erhielt somit das  $^4\text{Cp}$ -Eisen(II)( $\eta^6\text{-}2,6\text{-diisopropylphenyl-bromodipropylaluminat}$ ) (**85**). Dieses konnte eindeutig über eine CH-Analyse sowie eine Festkörperstruktur nachgewiesen werden. Als besonders ergiebig erwies sich die Umsetzung mit Triethylaluminium, aus der insgesamt fünf unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten wurden (Schema 7-5).



**Schema 7-5.** Isolierte Reaktionsprodukte nach Umlagerung von **23** mit Triethylaluminium.

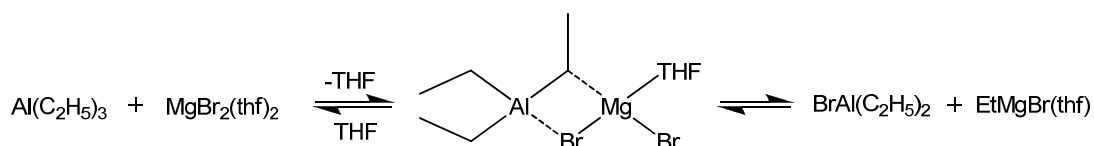
Zum einen konnte wie auch bei der Umlagerung mit Tripropylaluminium ein Bromid-Alkyl-Austausch beobachtet und das entsprechende Bromo-diethylaluminat **86** durch Elementaranalyse nachgewiesen werden. Durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass nach längerer Zeit vermutlich durch Hydrolyse ein Produkt entsteht, welches keine Aluminat-Gruppe mehr enthält (**88**). Von diesem Produkt konnten jedoch nur sehr wenige Kristalle gewonnen werden, allerdings bei zwei unabhängigen Reaktionsansätzen. Durch Dismutation entsteht aus **88** Octaisopropylferrocen, welches ebenfalls über eine Festkörperstruktur nachgewiesen werden konnte. Letztlich konnten wiederum einige Kristalle eines Nebenproduktes gewonnen werden. Dieses zeigte in einer Festkörperstruktur den ursprünglich erwarteten Triethylaluminat-Komplex **87**. Aus dieser Reaktion kann also geschlossen werden, dass bei der Umlagerung mit Triethylaluminium in erster Linie das Austauschprodukt **86** entsteht, aus welchem sich durch Hydrolyse und Aluminiumabspaltung der Komplex **88** bildet. Als ein Nebenprodukt der Umlagerungsreaktion tritt weiterhin das eigentlich erwartete Triethylaluminat-Derivat **87** auf. Zusätzlich konnten nach einiger Zeit grüne Kristalle erhalten werden, welche sich als Verbindung **89** erwiesen.

Es stellt sich allerdings die Frage, woher das Bromid für die Austauschreaktion z. B. bei Komplex **86** überhaupt stammte und wie der Butinkomplex **89** entstehen konnte. Die einzige für die Reaktion eingesetzte Bromidquelle ist die Ausgangsverbindung  $[\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]_2$  (**16**). Diese wird allerdings nachweislich im ersten Schritt der Reaktion vollständig umgesetzt. Signifikante Signale der paramagnetischen Verbindung **16** bei großer chemischer Verschiebung sind im NMR-Spektrum von **23** nicht mehr vorhanden. Bei der Umsetzung entsteht im ersten Reaktionsschritt neben dem  $\sigma$ -Arylkomplex **23** als Nebenprodukt ein Magnesiumbromid-Tetrahydrofuran-Komplex. Mit Pentan wurde nun der  $\sigma$ -Arylkomplex **23** extrahiert, um für die Umlagerungsreaktion eingesetzt werden zu können. Das Magnesiumbromid sollte in Pentan unlöslich sein und als Feststoff bei der Extraktion zurückbleiben. Da allerdings keine weitere Bromidquelle vorlag, musste das später gefundene Bromid aus dem Magnesiumbromid stammen. Durch einen Lösungsversuch konnte festgestellt werden, dass Magnesiumbromid als THF-Komplex eine gewisse Löslichkeit sogar in einem sehr unpolaren Lösungsmittel wie Pentan besitzt. Der Lösungsversuch wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und ergab eine Löslichkeit



von etwa 0.59 mg pro Milliliter Pentan. Daraus folgt, dass bei den durchgeführten Reaktionen bis zu 0.25 mmol Magnesiumbromid pro Millimol  $\sigma$ -Arylkomplex **23** gelöst wurden. Versucht man also, den Komplex **23** sauber und in möglichst guter Ausbeute zu extrahieren, indem man mehrmals und mit viel Pentan extrahiert, hat dies den Effekt, dass mehr Magnesiumbromid extrahiert wird, was zu einer ansteigenden Bildung des eigentlichen Nebenproduktes, des Bromo-dialkylaluminat-Komplexes, führt.

Eine weitere Frage, die sich stellt, ist, auf welche Art das Magnesiumbromid an der Reaktion teilnimmt. Man kann sich in der Reaktionsmischung nach Zugabe von Trialkylaluminium ein Schlenk-Gleichgewicht vorstellen (Schema 7-6).

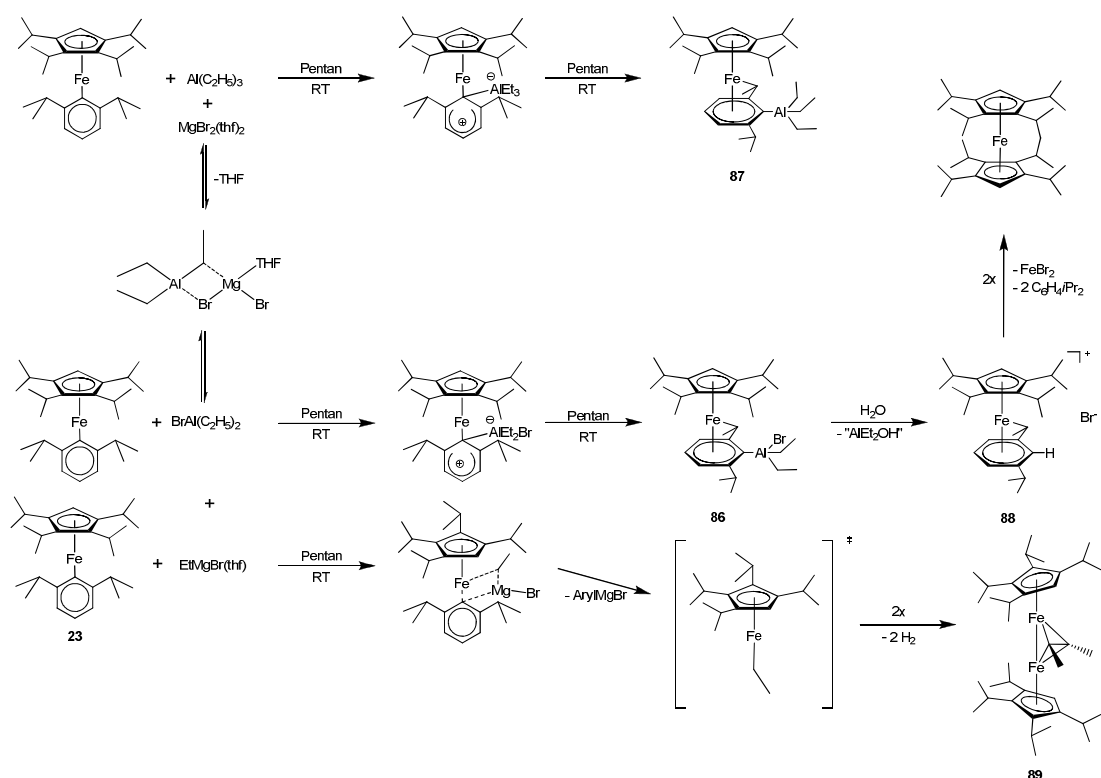


**Schema 7-6.** Schlenk-Gleichgewicht am Beispiel von Triethylaluminium.

Das Triethylaluminium bildet mit dem Magnesiumbromid-THF-Komplex über eine kombinierte Zwischenstufe ein Gleichgewicht mit Brom-diethylaluminium sowie Ethylmagnesiumbromid. Die dargestellte Metathesereaktion ist thermodynamisch nicht bevorzugt und das Gleichgewicht sollte eigentlich auf der linken Seite liegen. Allerdings kann im Gleichgewicht eine geringe Menge an Brom-diethylaluminium in der Lösung vorliegen. Dieses ist im Vergleich zum Triethylaluminium die stärkere Lewis-Säure und reagiert schneller mit dem ebenfalls in der Reaktionsmischung vorliegenden  $\sigma$ -Arylkomplex **23**, woraufhin der Bromo-aluminat-Komplex **86** entsteht. Durch diese Reaktion wird Brom-diethylaluminium aus dem Gleichgewicht entfernt. Um das Gleichgewicht aufrecht zu erhalten, muss daher weiteres Brom-diethylaluminium nachgebildet werden; das Gleichgewicht verlagert sich auf die rechte Seite. Dadurch erhält man sowohl Umlagerungsprodukte aus der Reaktion mit  $\text{AlEt}_3$  (**87**) als auch mit  $\text{AlEt}_2\text{Br}$  (**86**). Um diesen postulierten Mechanismus zu untermauern, müsste Ethylmagnesiumbromid in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden können. Die Ethylgruppe kann in der dargestellten Form als Grignard nicht direkt beobachtet werden. Versuche zum Nachweis von Ethylmagnesiumbromid mit unterschiedlichen Reaktanden

fürten wiederholt aufgrund der komplexen Zusammensetzung der Reaktionsmischung zu nicht eindeutigen Ergebnissen.

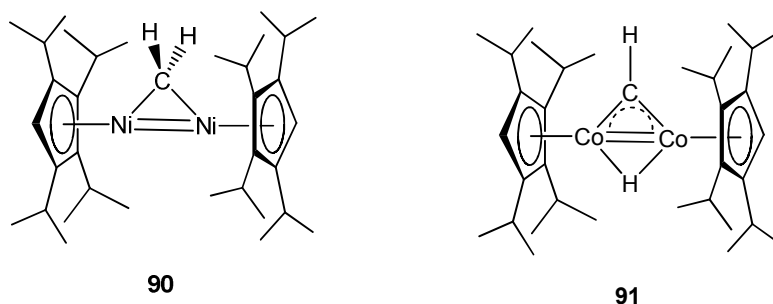
Allerdings handelt es sich bei dem zuletzt isolierten Butinkomplex **89** sehr wahrscheinlich um ein Reaktionsprodukt, das aus Ethylmagnesiumbromid gebildet wird. Orientierende Reaktionen von  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**) mit frisch hergestelltem Ethylmagnesium-bromid führen innerhalb weniger Sekunden zu einer grünen Reaktionslösung und nach Aufarbeitung zu einem grünen Reaktionsprodukt, welches eindeutig als der Butin-komplex **89** charakterisiert werden konnte. Ebenfalls ist der Komplex **89** durch Umsetzung von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  **16** mit Ethylmagnesiumbromid in guter Reinheit zugänglich. Da diese Reaktion sehr rasch stattfindet, könnte dies auch der Grund für die Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichts auf die rechte Seite sein. Dadurch kann auch kein Ethylmagnesiumbromid mehr in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden



**Schema 7-7.** Zusammenfassung der unterschiedlichen Reaktionsprodukte und -mechanismen bei der Umlagerungsreaktion von  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**) mit Triethylaluminium.

Somit liefert dieser Komplex einen experimentellen Beleg für den angenommenen Reaktionsmechanismus unter Bildung von  $\text{Et}_2\text{AlBr}$  und  $\text{EtMgBr}$ . Zur Veranschaulichung ist der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus in Schema 7-7 zusammengefasst.

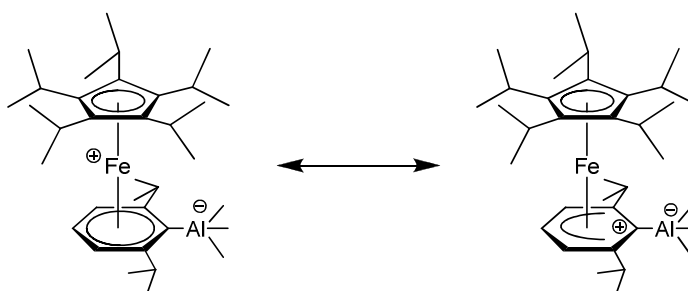
Bei der Bildung der Umlagerungsprodukte **86** und **87** findet zunächst ein elektrophiler Angriff der Lewisäure Triethylaluminium bzw. Brom-diethylaluminium am *ipso*-Kohlenstoffatom des  $\sigma$ -Arylliganden statt. Dabei bildet sich ein  $\sigma$ -Komplex unter Bindung der  $\text{AlEt}_3$ -Gruppe, welcher dann unter  $\sigma/\pi$ -Umlagerung zu einem stabilen 18-Valenzelektronen-Komplex reagiert. Die Produkte **88** und Octaisopropylferrocen entstehen durch Hydrolyse mit feuchter Luft mit anschließender Dismutation. Der Butinkomplex **89** wird durch einen Metall-Metall-Austausch von  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**) mit Ethylmagnesiumbromid gebildet. Dabei entsteht vermutlich zunächst durch Koordination des Magnesiums an das *ipso*-Kohlenstoffatom des  $\sigma$ -Arylliganden sowie der  $\text{CH}_2$ -Gruppe an das Eisenatom ein Vierring. Durch gleichzeitige Bindungsknüpfung und Bindungsspaltung entsteht unter Abgabe von Arylmagnesiumbromid ein Ethyleisenkomplex als Intermediat. Während der ersten Sekunden der Reaktion hellt sich die Reaktionsfarbe sehr stark nach hellorange auf. Über die Art der Koordination kann jedoch nur spekuliert werden. Durch Dimerisierung dieses Komplexes und Abspaltung zweier Wasserstoffmoleküle könnte sich der Butinkomplex **89** ausbilden. Eine Aktivierung von Alkyl- $\alpha$ -C-H-Bindungen wurde bereits bei Umsetzungen von  $[\text{}^4\text{CpNi}(\mu\text{-Br})]_2$  und  $[\text{}^4\text{CpCo}(\mu\text{-Cl})]_2$  mit Methylmagnesiumchlorid beobachtet. Dort bilden sich die beiden zweikernigen Komplexe  $[\text{}^4\text{CpNi}]_2(\mu\text{-CH}_2)$  (**90**) und  $[\text{}^4\text{CpCo}]_2(\mu\text{-CH})(\mu\text{-H})$  (**91**) (Schema 7-8).<sup>[124]</sup>



Schema 7-8. Strukturformel der beiden Komplexe **90** und **91**.<sup>[124]</sup>

Die Bildung dieser beiden Komplexe **90** und **91** verläuft vermutlich ebenso wie bei dem Butinkomplex **89** über einen Cyclopentadienylmetall-Alkylkomplex. Dieser kann durch Aktivierung einer Alkyl-C-H-Bindung in  $\alpha$ -Position zu den dargestellten zweikernigen Komplexen reagieren. Bislang konnte noch kein Beweis für diesen postulierten Mechanismus erbracht werden. Bei der von *Vollmer* durchgeführten Umsetzung von  $[\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) mit Diphenylacetylen in Gegenwart des Reduktionsmittels Trinatrium-heptaantimonid wird eine Spaltung der C-C-Dreifachbindung beobachtet unter Bildung von  $[(\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe})_2(\mu\text{-CPh})_2]$ . Dabei wird eine Zwischenstufe postuliert, welche der Form des Butinkomplexes **89**, nur mit einem Diphenylacetylenliganden, entspricht, jedoch zuvor noch nicht eindeutig charakterisiert werden konnte.<sup>[117]</sup>

Bei der Betrachtung der Festkörperstrukturen dieser und vergleichbarer  $\sigma$ -Arylkomplexe fällt auf, dass die Bindungen von den Kohlenstoffatomen zum Eisenatom teilweise sehr unterschiedlich sind. Die Daten zeigen meist signifikant unterschiedliche Fe-C-Bindungslängen für das *ipso*- und das *para*-Kohlenstoffatom. Dabei ist die Bindung zum Kohlenstoffatom in *para*-Position deutlich kürzer. Somit bedeutet dies, dass die Projektion des Eisens auf den Arylring, auch Fußpunkt genannt, vom *ipso*-Kohlenstoffatom weg, hin zum *para*-Kohlenstoffatom, verschoben ist. Dadurch verändert sich die  $\eta^6$ -Koordination in Richtung einer  $\eta^5$ -Koordination, an der das *ipso*-Kohlenstoffatom nur noch wenig beteiligt ist. Dies würde einer Metall-cyclohexadienyl-yliden-Form entsprechen. Bei einer vollständigen  $\eta^6$ -Koordination könnte man hingegen von einem metallierten Arenkomplex sprechen (Schema 7-9).



**Schema 7-9.** Metallierte Aren- (links) und Metall-cyclohexadienyl-yliden-Form (rechts).

Für das Vorliegen eines Cyclohexadienyl-ylidens sprächen, wie bereits angedeutet, stark unterschiedliche Bindungslängen für die *ipso*- und *para*-Kohlenstoffatome. Der Arylliagnd

würde in diesem Fall gegenüber dem Aluminium als Carben-Donorligand auftreten. Des Weiteren wären die sechs C-C-Bindungen innerhalb des Sechsrings unterschiedlich lang, die beiden dem *ipso*-Kohlenstoffatom benachbarten Bindungen wären etwas länger, der Winkel am *ipso*-C-Atom spitzer. Hingegen sprächen sechs etwa gleich lange Fe-C-Bindungen für das Vorliegen eines Arenkomplexes. Dabei wären auch die C-C-Bindungen innerhalb des Arylrings in etwa gleich lang, wobei der Fußpunkt des Eisens nahezu in dessen Mitte läge. Dieses Phänomen wurde in den Arbeiten von Wallasch anhand unterschiedlicher Komplexe ausführlich diskutiert.<sup>[59][60][61]</sup> Durch theoretische Berechnungen an Cp<sup>'''</sup>Fe( $\pi$ -MesCuCl) (**27-Cl**) konnte gezeigt werden, dass diese Verbindung zu 88 % Aren-Charakter besitzt und nur zu 12 % Yliden-Charakter.<sup>[60]</sup> Dieses Verhältnis ist abhängig von den elektronischen Einflüssen der Substituenten, aber auch von sterischen Faktoren.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen sollen dazu dienen, die vorhandenen Bindungsverhältnisse aufzuzeigen und zu klären, inwiefern sterischer Einfluss auf die Verzerrung der Koordination von  $\eta^6$  zu  $\eta^5$  wirkt. Dazu sind in der Tabelle 7-20 zunächst die Fe-C-Bindungslängen der vier Komplexe zusammengefasst.

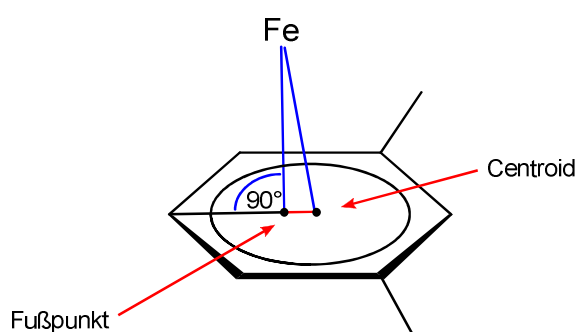
**Tabelle 7-20.** Fe-C(Aryl)-Bindungslängen [Å] von **83**, **85**, **87** und **88**.

|                       | <b>83</b>   | <b>87</b>   | <b>85</b>   | <b>88</b>   |
|-----------------------|---|---|---|---|
|                       | <sup>4</sup> CpFe( $\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> -AlMe <sub>3</sub> ) | <sup>4</sup> CpFe( $\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> -AlEt <sub>3</sub> ) | <sup>4</sup> CpFe( $\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> -AlPr <sub>2</sub> Br) | <sup>4</sup> CpFe( $\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> Br <sup>-</sup> |
| d(Fe-C <i>ipso</i> )  | 2.285(2)  | 2.268(2)  | 2.228(2)  | 2.120(4)  |
| d(Fe-C <i>ortho</i> ) | 2.175(2)  | 2.198(2)  | 2.213(2)  | 2.144(4)  |
|                       | 2.191(2)  | 2.169(2)  | 2.165(2)  | 2.146(4)  |
| d(Fe-C <i>meta</i> )  | 2.093(2)  | 2.087(2)  | 2.101(2)  | 2.098(4)  |
|                       | 2.083(2)  | 2.073(2)  | 2.107(2)  | 2.110(4)  |
| d(Fe-C <i>para</i> )  | 2.077(2)  | 2.091(2)  | 2.079(2)  | 2.084(4)  |

Man erkennt bei den Verbindungen **83**, **85** und **87** deutlich, dass die Bindung zum *ipso*-Kohlenstoffatom länger ist. Bei den beiden Trialkylaluminatkomplexen **83** und **87** ist der Unterschied zwischen der Fe-C-Bindungslänge beim *ipso*- und beim *para*-Kohlenstoff-

atom am größten. Dies bedeutet also, dass bei den drei zuvor genannten Komplexen der Arylligand leicht in Richtung einer  $\eta^5$ -Koordination verzerrt ist. Anders sieht es für das Derivat **88** aus. Durch die Abspaltung des Aluminiumsubstituenten und der Addition eines Protons entsteht ein ungeladener Arenligand. Der elektronische Einfluss der beiden Isopropylsubstituenten auf die Koordination des Arylliganden zu Eisen ist sehr gering. In diesem Fall sind lediglich sterische Faktoren ausschlaggebend für die Beeinflussung der Koordination. Dass dieser Einfluss relativ gering ist, zeigen die in Tabelle 7-20 dargestellten Bindungslängen. Diese bewegen sich allesamt um 2.1 Å, wobei die Bindung vom Eisen zum *ipso*-Kohlenstoffatom nicht die längste Bindung ist.

Die angesprochene Verzerrung dieser  $\pi$ -Komplexe führt letztendlich dazu, dass das Arencentroid nicht mehr exakt mit dem Fußpunkt, also der Projektion des Eisens auf die Arylringebene übereinstimmt (Schema 7-10).



**Schema 7-10.** Auslenkung des Fußpunktes aus der Mitte des Arylringes.

Die Auslenkungen des Fußpunktes bei den untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 7-21 zusammengefasst. Zusätzlich ist auch der bereits durch *Wallasch* untersuchte Komplex  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\pi\text{-MesCuCl})$  (**27-Cl**) zum Vergleich aufgeführt.<sup>[60]</sup>

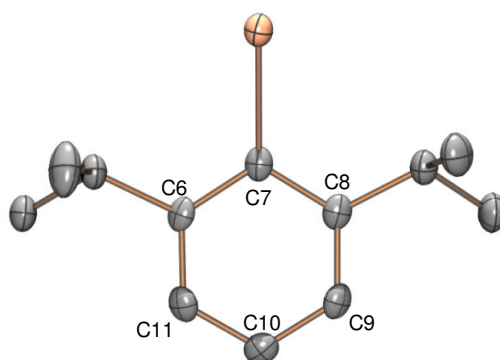
Es ist deutlich zu erkennen, dass für die drei Aluminatkomplexe **83**, **85** und **87** die Auslenkungen am größten sind. Für den Trimethylaluminatkomplex **83** beträgt diese 12.8 pm und ist damit nur marginal größer als für den Triethylaluminatkomplex **87** (12.7 pm). Die Auslenkung beträgt für den Bromo-aluminat-Komplex **85** 9.8 pm und ist damit noch größer als für den Kupferchlorid-Komplex von *Wallasch* (**27-Cl**) (7.6 pm). Da für den *Wallasch*-Komplex (**27-Cl**) wegen des schlanken CuCl-Substituenten keine sterischen Einflüsse angenommen wurden, sollte die Auslenkung in diesem Fall auf

elektronische Einflüsse zurückzuführen sein. Für die drei untersuchten Komplexe **83**, **85** und **87** sind sicherlich sterische Faktoren mit ausschlaggebend für die Auslenkung. Bei dem Komplex **88** scheiden sowohl elektronische Gründe, als auch sterische Faktoren nahezu vollständig aus, da am *ipso*-Kohlenstoffatom nur ein Proton koordiniert ist. Daher ergibt sich für diesen Komplex auch die kleinste Auslenkung. Dass es überhaupt zu einer Auslenkung kommt liegt an den sterisch anspruchsvollen Isopropylsubstituenten in *ortho*-Stellung. Dadurch kommt es zu einer Verschiebung des Arylliganden um 3.9 pm. Der Einfluss der Isopropylsubstituenten wird ebenfalls bei den Fe-C-Bindungslängen deutlich (Tabelle 7-20). Die beiden *ortho*-Kohlenstoffatome sind am weitesten vom Eisen entfernt.

**Tabelle 7-21.** Abstand zwischen Arencentroid und Fußpunkt von **83**, **85**, **87** und **88**.

| Verbindung  | Auslenkung [pm] |
|---|-----------------|
| <b>83</b>   | 12.8            |
| <b>87</b>   | 12.7            |
| <b>85</b>   | 9.8             |
| <b>88</b>   | 3.9             |
| <b>Cp<sup>III</sup>Fe(<math>\pi</math>-MesCuCl) (27-Cl)</b> | 7.6             |

Weitere Hinweise auf die Stärke der Verzerrung und damit auf die Anteile von Aren- und Yliden-Struktur in den Verbindungen können durch eine Betrachtung der C-C-Bindungslängen und C-C-C-Bindungswinkel erhalten werden. Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 7-6 die verwendete Zuordnung der Kohlenstoffatome angegeben.



**Abbildung 7-6.** Zuordnung der Kohlenstoffatome C6-C11 des Arylliganden.

Wie bei einer Verzerrung zu einer  $\eta^5$ -Koordination zu erwarten war, besitzt das *ipso*-Kohlenstoffatom C7 verlängerte Bindungen zu seinen beiden Nachbaratomen im Vergleich zu den übrigen C-C-Bindungen des Arylringes (Tabelle 7-22). Dies ist bei den drei Komplexen mit der größten Auslenkung **83**, **85** und **87** deutlich zu erkennen. Hingegen findet man bei dem Arylkomplex **88** alternierende Bindungslängen. Dies ist charakteristisch für einen reinen  $\eta^6$ -Arenkomplex.

**Tabelle 7-22.** C-C-Bindungslängen [Å] des Arylliganden bei **83**, **85**, **87** und **88**.

|         | <b>83</b> | <b>87</b> | <b>85</b> | <b>88</b> |
|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| C6-C7   | 1.441(3)  | 1.436(3)  | 1.445(3)  | 1.413(5)  |
| C7-C8   | 1.444(3)  | 1.450(3)  | 1.445(3)  | 1.431(5)  |
| C8-C9   | 1.408(3)  | 1.4118(3) | 1.410(3)  | 1.416(5)  |
| C9-C10  | 1.403(3)  | 1.400(3)  | 1.384(3)  | 1.420(5)  |
| C10-C11 | 1.399(3)  | 1.406(3)  | 1.404(3)  | 1.398(6)  |
| C11-C6  | 1.402(3)  | 1.412(3)  | 1.409(3)  | 1.419(5)  |

Ebenfalls bedingt eine verzerrte Koordination einen spitzeren Bindungswinkel am *ipso*-Kohlenstoffatom C7 (Tabelle 7-23). Auch dies ist bei den drei Aluminatkomplexen zu beobachten. Dort sind die Winkel am *ipso*-Kohlenstoffatom C7 etwa 5-6° kleiner als der Durchschnitt der übrigen Winkel. Beim ionischen Komplex **88** dagegen ist der Winkel an C7 sogar der größte.

**Tabelle 7-23.** C-C-C-Bindungswinkel [°] des Arylliganden bei **83**, **85**, **87** und **88**.

|            | <b>83</b> | <b>87</b>  | <b>85</b>  | <b>88</b> |
|------------|-----------|------------|------------|-----------|
| C6-C7-C8   | 115.6(2)  | 114.98(18) | 115.29(19) | 121.8(3)  |
| C7-C8-C9   | 121.7(2)  | 121.58(19) | 121.8(2)   | 118.6(3)  |
| C8-C9-C10  | 120.9(2)  | 121.7(2)   | 121.3(2)   | 119.8(3)  |
| C9-C10-C11 | 118.6(2)  | 118.2(2)   | 118.3(2)   | 120.5(4)  |
| C10-C11-C6 | 121.8(2)  | 121.1(2)   | 121.8(2)   | 121.2(3)  |
| C11-C6-C7  | 121.3(2)  | 122.34(19) | 121.09(19) | 118.0(3)  |



Vor dem Hintergrund, dass für den Komplex  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\pi\text{-MesCuCl})$  (**27-Cl**) ein Verhältnis von 88:12 zugunsten der Aren-Struktur ermittelt wurde, kann man sagen, dass diese Aren-Struktur auch bei den vorliegenden Komplexen überwiegt. Der Komplex **88** zeigt keinerlei Anzeichen für eine Yliden-Struktur. Die Bindungslängen und -winkel sind in perfekter Übereinstimmung mit einer reinen Aren-Struktur. Die leichte Auslenkung basiert auf dem sterischen Anspruch der beiden Isopropylsubstituenten des Arylliganden. Die drei weiteren Komplexe **83**, **85** und **87** hingegen weisen deutliche Unterschiede auf. Bei diesen Verbindungen sind der Yliden-Charakter und die Verzerrung zu einer  $\eta^5$ -Koordination klar zu erkennen. Betrachtet man den Trimethylaluminatkomplex **83**, so liegt der Fußpunkt des Eisens fast in der Mitte zwischen dem  $\text{C}_6$ -Centroid und dem Mittelpunkt eines offenen Pentadienyls unter Vernachlässigung von C7. Bei allen weiteren Verbindungen wird der Abstand zu diesem Mittelpunkt größer und der Fußpunkt rückt näher an das Centroid des Sechsrings. Damit ist bei diesen Verbindungen der Yliden-Charakter ausgeprägter als für  $\text{Cp}^{\text{III}}\text{Fe}(\pi\text{-MesCuCl})$  (**27-Cl**), überwiegt jedoch nicht. Als Ursache für diese Verzerrung können bei den untersuchten Komplexen sowohl sterische Faktoren als auch elektronische Einflüsse des Aluminatsubstituenten geltend gemacht werden.



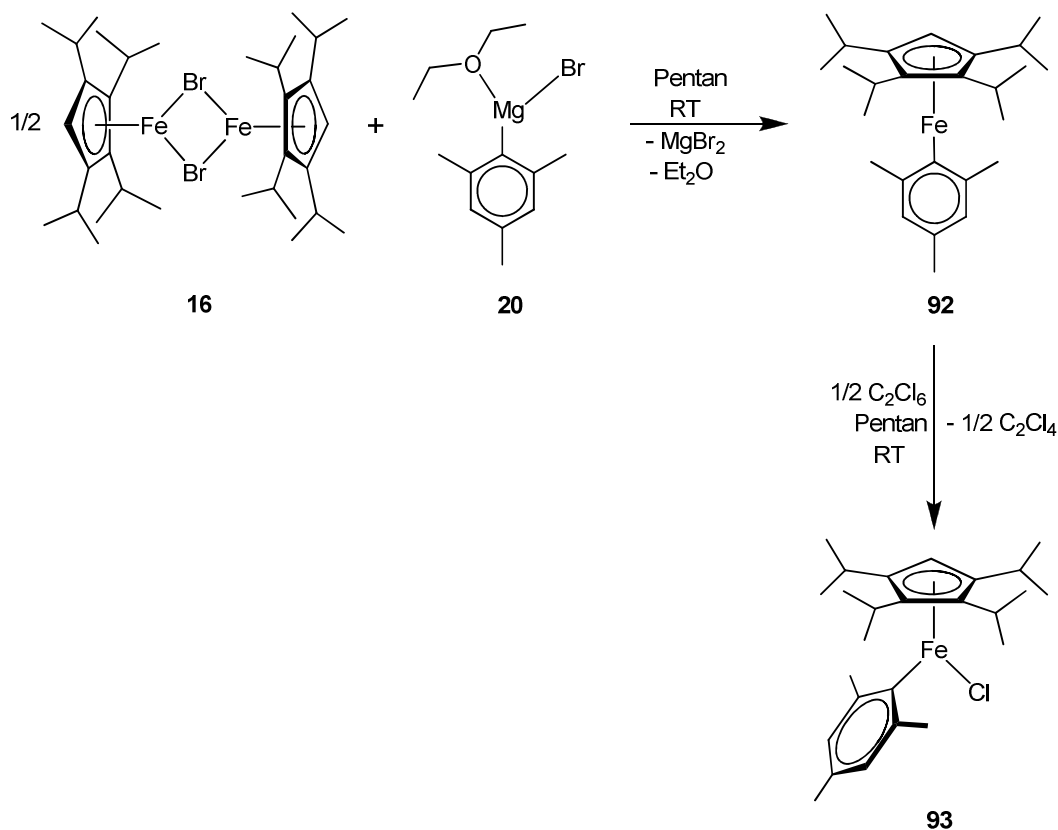
## 8 Neue Cyclopentadienyleisen(III)komplexe

Sowohl *Wallasch*<sup>[59][60]</sup> als auch *Weismann*<sup>[50]</sup> konnten zeigen, dass paramagnetische  $\sigma$ -Arylkomplexe der Form  $[\text{CpFe(II)}\sigma\text{-Aryl}]$  ( $\text{Cp} = {}^5\text{Cp}, \text{Cp}'''$ ;  $\text{Aryl} = \text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}, \text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2$ ) sich zu heteronuklearen, diamagnetischen  $\pi$ -Komplexen umlagern lassen, sofern dazu Lewis-Säuren wie Trimethylaluminium oder Kupfer(I)halogenide verwendet werden. Jedoch konnte diese  $\sigma/\pi$ -Umlagerung mit Palladium(II)chlorid nicht beobachtet werden.<sup>[64]</sup> Stattdessen konnte *Wallasch* die völlig neuartige Eisen(III)verbindung  $\text{Cp}'''\text{Fe(III)Cl}(\sigma\text{-Mes})$  beobachten, die durch Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) und Reduktion von Palladium(II) zu Palladium(0) entstanden ist. Dies wirft nun die Frage auf, ob solche Reaktionen auch unter Zuhilfenahme anderer und preiswerterer Oxidationsmittel durchführbar sind.

### 8.1 Chloro( $\sigma$ -mesityl)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (93)

Als Ausgangsverbindung wurde der durch *Wallasch* bekannte  $\sigma$ -Mesitylkomplex **92** synthetisiert (Schema 8-1). Nach Reaktion von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) mit Mesitylmagnesiumbromid (**20**) konnte dieser durch Abzentrifugieren der überstehenden Pentanlösung sehr einfach gewonnen werden und bedurfte keiner weiteren Reinigung oder Isolierung. Die *in situ* erzeugte Vorstufe **92** wurde anschließend mit Hexachlorethan zur Reaktion gebracht. Es wurde eine quantitative Ausbeute für den  $\sigma$ -Arylkomplex **92** angenommen, da ein Überschuss an Hexachlorethan später sehr leicht durch Sublimation entfernt werden konnte. Die Umsetzung mit dem Oxidationsmittel zeigte sich sehr rasch durch eine Farbänderung der Reaktionslösung. Diese verdunkelte sich von einer orangefarbenen Lösung zu einer schwarzen. Obwohl dieser Farbeffekt schon nach wenigen Sekunden sichtbar wurde, wurde die Reaktion noch mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um eine möglichst vollständige Reaktion zu erreichen. Durch Kristallisation aus Pentan bei tiefen Temperaturen konnten schwarze, quaderförmige Kristalle erhalten werden; ebenfalls auskristallisiertes Hexachlorethan konnte, wie bereits erwähnt, durch Sublimation entfernt werden. Die Analyse des Reaktionsproduktes zeigte einen oxidierten Eisen(III)komplex. Dieser besitzt 15 Valenzelektronen, wobei das

Eisen(III)ion fünf Elektronen beisteuert, der Cyclopentadienylligand sechs Elektronen und die beiden weiteren Liganden jeweils zwei Elektronen. Die ungerade Elektronenzahl bedeutet, dass der Komplex **93** paramagnetischer Natur sein muss.



**Schema 8-1.** Synthese von Chloro( $\sigma$ -mesityl)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (**93**).

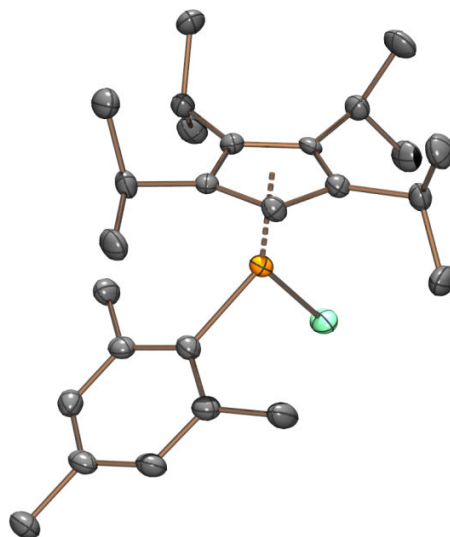
Dieser Paramagnetismus machte eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie sehr schwierig. Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte insgesamt elf breite Signale in einem Bereich zwischen 185 ppm und -151 ppm (Tabelle 8-1). Diese Signale ließen sich nur schwierig integrieren und somit auch nicht bestimmten Protonen der Verbindung **93** zuordnen. Dieses Problem verschärfte sich noch dadurch, dass es uns bislang nicht gelang, von diesen paramagnetischen Verbindungen ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erhalten. Somit können die chemischen Verschiebungen zwar angegeben werden, eine Zuordnung jedoch wäre rein spekulativ und wird deshalb an dieser Stelle nicht vorgenommen. Die

Halbwertsbreite kann aufgrund von Signalüberlagerungen nicht für alle Resonanzen angegeben werden.

**Tabelle 8-1.**  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von  $^4\text{CpFe(III)(Mes)Cl}$  (**93**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung<br>$\delta$ (ppm) | Halbwertsbreite | Verschiebung<br>$\delta$ (ppm) | Halbwertsbreite |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| 182.16                         | 2663            | 18.88                          | -               |
| 120.86                         | 233             | -20.84                         | 3419            |
| 113.96                         | 118             | -41.07                         | 3378            |
| 109.43                         | 3977            | -55.97                         | 5300            |
| 61.66                          | 3852            | -150.50                        | -               |
| 48.48                          | 3611            |                                |                 |

Durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen konnten jedoch diffraktometertaugliche Kristalle gewonnen werden, womit das vermutete Aussehen verifiziert werden konnte (Abbildung 8-1). Die erhaltene Festkörperstruktur zeigt die zu erwartende  $\eta^5$ -Koordination des Cyclopentadienylringes an das Eisen(III)zentrum; der Abstand des Eisens zum Cp-Centroid beträgt 1.898 Å (Tabelle 8-2).

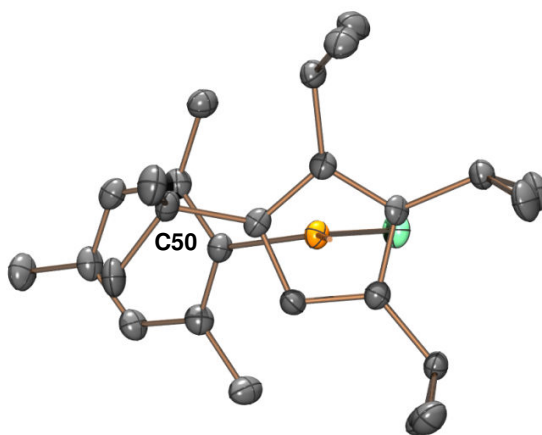


**Abbildung 8-1.** Festkörperstruktur von  $^4\text{CpFe(III)(Mes)Cl}$  (**93**).

**Tabelle 8-2.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFe(III)(Mes)Cl}$  (**93**).

| Abstand               |             | Winkel                                 |           |
|-----------------------|-------------|--|-----------|
| Fe-Cp <sub>cent</sub> | 1.898 Å     | Cp <sub>cent</sub> -Fe-Cl              | 133.86°   |
| Fe-Cl                 | 2.1864(9) Å | Cp <sub>cent</sub> -Fe- <i>ipso</i> -C | 127.92°   |
| Fe- <i>ipso</i> -C    | 2.012(3) Å  | Cl-Fe- <i>ipso</i> -C                  | 97.83(9)° |
|                       |             | Cp <sub>plane</sub> -C50               | 10.85°    |

Die Bindung zwischen dem Eisen und dem Chlorid besitzt eine Länge von 2.186 Å, die Bindung zwischen Eisen und dem *ipso*-Kohlenstoffatom des Mesitylliganden ist mit 2.011 Å etwas kürzer. Der Winkel Cp<sub>cent</sub>-Fe-Cl ist mit 133.86° viel größer als der Winkel Cl-Fe-*ipso*-C(Mesityl), welcher zwischen dem Chloro- und dem Mesitylliganden aufgespannt wird. Dazwischen liegt der Winkel Cp<sub>cent</sub>-Fe-*ipso*-C(Mesityl) mit 127.92°. Die durch Eisen, Chlorid und das *ipso*-Kohlenstoffatom des Mesitylliganden aufgespannte Ebene schneidet den Fünfringliganden nicht im Zentrum, sondern in einer Linie, die sich den drei benachbarten C-*i*Pr-Einheiten des Fünfrings nähert (Abbildung 8-2).



**Abbildung 8-2.** Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFe(III)(Mes)Cl}$  (**93**) (Sicht auf die Cp-Fe-Achse).

Dies bedeutet, dass der substituierte Cyclopentadienylligand etwas zur sterisch weniger aufwändigen Seite hin abgewinkelt ist. Die Isopropylgruppe, welche sich über dem Mesitylliganden befindet, ist aus sterischen Gründen um 10.85° aus der Ringebene heraus abgewinkelt.

Vergleicht man nun die Festkörperstruktur des Tetraisopropyl-cyclopentadienylderivates mit der des von *Wallasch* erhaltenen Tri-*tert*-butyl-Derivates, stellt man keine signifikanten Abweichungen bei den Abständen und Bindungswinkeln fest.<sup>[64]</sup> Daher scheint ein Vergleich zwischen der Eisen(III)verbindung und dem Eisen(II)komplex an dieser Stelle von größerem Interesse. Bisher war ein Vergleich von Cp<sup>'''</sup>Fe(II)Mes mit Cp<sup>'''</sup>Fe(III)(Mes)Cl nicht möglich, da für Cp<sup>'''</sup>Fe(II)Mes keine verfeinerte Struktur und damit keine Abstände und Winkel erhalten werden konnte. Somit stellt dies einen ersten Vergleich zwischen Fe(II)- und Fe(III)verbindungen dieser Art dar. Die Daten des zum Vergleich herangezogenen Komplexes <sup>4</sup>CpFe(II)Mes stammen aus der Dissertation von *Wallasch*.<sup>[64]</sup> Dort wird ein Abstand von 1.888 Å zwischen dem Cyclopentadienylcentroid und dem Eisen angegeben, also nur 0.01 Å weniger als beim korrespondierenden Eisen(III)komplex (1.898 Å). Die Bindungslänge zwischen dem Eisen und dem *ipso*-Kohlenstoff der Mesitylgruppe ist bei beiden Verbindungen gleich (2.011 Å Fe(III) vs. 2.012 Å Fe(II)). Durch das Fehlen eines dritten Liganden ist die Cp<sub>cent</sub>-Fe-*ipso*-C(Mesityl)-Bindung mit 175.2° nahezu linear, was bei der Eisen(III)-verbindung nicht mehr zu erwarten war. Insgesamt betrachtet, ergibt sich damit im Festkörper kein signifikanter Unterschied bezüglich der Abstände und Bindungslängen der einzelnen Liganden bei den korrespondierenden Fe(II)- und Fe(III)-Komplexen. Dem Anschein nach hat also die Oxidationsstufe des Eisenzentrums keinen großen Einfluss auf die Abstände zum Mesityl- und Cyclopentadienylliganden.

Die Reinheit der Verbindung **8c** wird durch die Elementaranalyse bestätigt (Tabelle 8-3). Die Abweichungen der gefundenen Daten von den berechneten Werten liegen in einem akzeptablen Bereich.

**Tabelle 8-3.** Elementaranalyse von <sup>4</sup>CpFe(III)(Mes)Cl (**93**), C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>ClFe, M = 443.88 g/mol.

|           | <b>C</b> | <b>H</b> |
|-----------|----------|----------|
| berechnet | 70.35 %  | 9.08 %   |
| gefunden  | 69.86 %  | 9.19 %   |

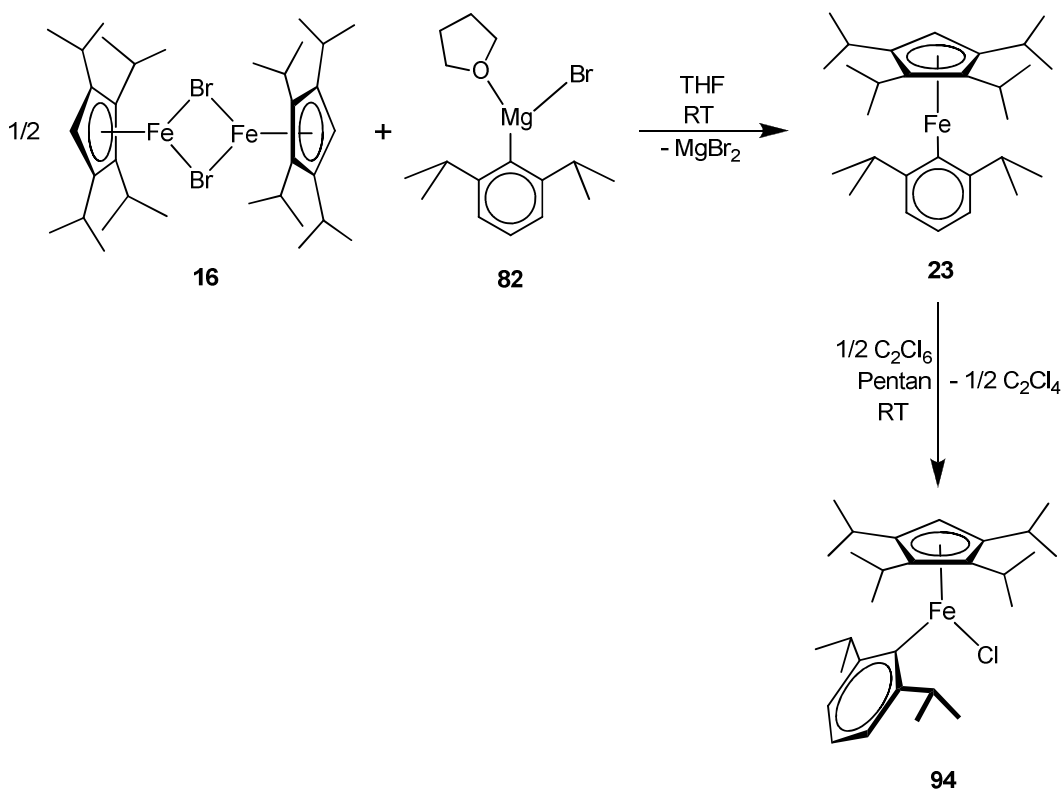
Der Komplex **93** ist in allen gängigen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich und besitzt schon in Spuren eine tiefschwarze, undurchsichtige Lösungsfarbe. Es stellt sich heraus,

dass die Verbindung sich nach Lagerung an Luft über mehrere Stunden durch Hydrolyse zu einem bräunlichen Feststoff zersetzt. Ebenfalls tritt Zersetzung bei Temperaturen ab 140 °C auf, ein Schmelzpunkt wird nicht beobachtet. Eine Sublimation der Verbindung **93** findet ebenfalls nicht statt.



## 8.2 Chloro( $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (**94**)

Nachdem die Synthese zweier Chloro( $\sigma$ -mesityl)(cyclopentadienyl)eisen(III)-Komplexe mit unterschiedlichen Cyclopentadienylliganden erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollte in einem weiteren Versuch der Mesitylligand durch einen anderen, substituierten Arylliganden ersetzt werden. Dazu bot sich der von *Weismann* verwendete 2,6-Diisopropylphenylligand an. Damit konnte sowohl mit  $^4\text{Cp}^{[50]}$  als auch mit  $^5\text{Cp}^{[48]}$  der  $\text{CpFe}(\sigma\text{-Aryl})$ -Komplex erhalten werden, der auch in diesem Fall durch anschließende Oxidation als Ausgangsverbindung dienen sollte. Dieses ( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)-(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II) (**23**) wurde nach der durch *Weismann* bekannten Synthese hergestellt. Durch Extraktion mit Pentan konnte wie zuvor eine Lösung dieses Komplexes **23** erhalten werden (Schema 8-2).



**Schema 8-2.** Synthese von Chloro( $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (**94**).

Wegen der hohen Empfindlichkeit dieser Verbindung **23** wurde die Lösung ohne weitere Charakterisierung und Reinigung *in situ* für die nachfolgende Oxidation hergestellt und mit einem halben Äquivalent Hexachlorethan versetzt.

Dabei zeigte, ebenso wie beim Mesitylderivat **93**, eine Verdunklung der Reaktionslösung eine erfolgreiche Oxidation an. Durch Kristallisation bei -30 °C konnten schwarze, quaderförmige Kristalle erhalten werden, die ein paramagnetisches Verhalten zeigen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt eine Vielzahl von Signalen in einem Bereich zwischen 180 ppm und -150 ppm (Tabelle 8-4). Die Signale sind meist sehr breit und die Bestimmung der Integrale und Halbwertsbreiten ist sehr schwierig. Aus diesem Grund muss wie auch zuvor, auf eine Zuordnung der Signale verzichtet werden.

**Tabelle 8-4.** <sup>1</sup>H-NMR-Daten von <sup>4</sup>CpFe(III)(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-*i*Pr<sub>2</sub>)Cl (**94**) (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 298 K).

| Verschiebung<br>δ (ppm) | Halbwertsbreite | Verschiebung<br>δ (ppm) | Halbwertsbreite |
|-------------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|
| 175.50                  | 1262            | -28.60                  | -               |
| 76.26                   | 1454            | -39.45                  | 1572            |
| 49.69                   | 1439            | -46.55                  | 1114            |
| 42.54                   | 1185            | -53.44                  | -               |
| 29.62                   | 1064            | -56.15                  | -               |
| 17.19                   | 1643            | -74.40                  | 2772            |
| -15.47                  | 993             | -111.27                 | 57              |
| -22.08                  | 961             | -145.73                 | 1628            |

Durch die Elementaranalyse kann jedoch gezeigt werden, dass der gewünschte Komplex **94** entstanden ist und in guter Reinheit isoliert werden konnte (Tabelle 8-5).

**Tabelle 8-5.** Elementaranalyse von <sup>4</sup>CpFe(III)(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-*i*Pr<sub>2</sub>)Cl (**94**), C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>ClFe, M = 485.98 g/mol.

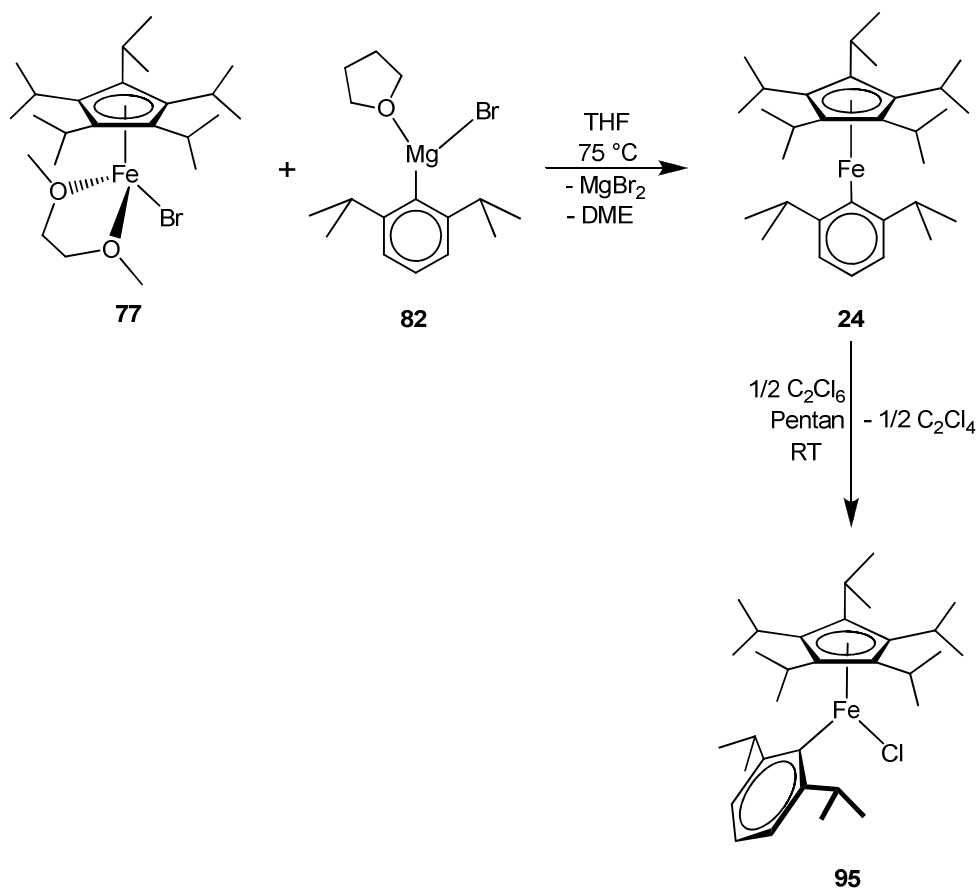
|           | C       | H      |
|-----------|---------|--------|
| Berechnet | 71.67 % | 9.54 % |
| Gefunden  | 70.91 % | 9.55 % |

Die dunkelrot-schwarzen Kristalle von **94** ergaben leider nur schlechte kristallographische Daten, die es zwar erlaubten, **94** als einen monomeren  $\sigma$ -Arylkomplex, wie in Schema 8-2 dargestellt, zu identifizieren, jedoch leider keine Diskussion struktureller Details zulassen.

Der erhaltene Diisopropylphenyl-Komplex **94** erweist sich als stabiler im Vergleich zum Mesitylderivat **93**. So konnte beispielsweise ein Schmelzpunkt von 150 °C bei  $10^{-3}$  mbar gemessen werden. Jedoch sollte die Verbindung **94** nicht über längere Zeit thermischen Beanspruchungen ausgesetzt werden. Bei Sublimation von überschüssigem Hexachlorethan bei 50 °C kann man nach einigen Tagen auch  $H^4Cp$  beobachten. Dabei zersetzt sich der Komplex **94** zu einem braunen Feststoff und sublimiert selbst nicht. In kristalliner Form ist die Verbindung für maximal eine Stunde an Luft bei Raumtemperatur stabil, in Lösung tritt nach etwa fünf Minuten eine Braunfärbung auf.

### 8.3 Chloro( $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (95)

Nachdem sich der Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)-Komplex sowohl mit Mesityl- (93) als auch mit dem 2,6-Diisopropylphenylligand (94) zu einem Eisen(III)-Komplex oxidieren ließ, sollte nun untersucht werden, welche Auswirkungen die Verwendung des Penta-isopropyl-cyclopentadienylliganden mit sich bringt. Dazu wurde Dimethoxyethan-(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)bromid (77) mit 2,6-Diisopropylphenylmagnesiumbromid (82) umgesetzt, um somit den literaturbekannten und sehr gut untersuchten 14-Valenzelektronenkomplex 24 zu erhalten (Schema 8-3).<sup>[48]</sup>



Schema 8-3. Synthese von Chloro( $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (95).

Dieser wurde analog zu den vorangehenden Versuchen mit Hexachlorethan bei Raumtemperatur oxidiert. Nach Aufarbeitung und Extraktion mit Pentan konnte das gewünschte Produkt durch Kristallisation erhalten werden.

Der erwartete, paramagnetische Komplex **95** besitzt 15 Valenzelektronen. Betrachtet man das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung, kann man zehn unterschiedliche Signale erkennen (Tabelle 8-6). Diese liegen in einem Feld zwischen 176 ppm und -127 ppm. Durch Überlagerungen kann nicht für sämtliche Signale eine Halbwertsbreite angegeben werden.

**Tabelle 8-6.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $^5\text{CpFe(III)(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{)Cl}$  (**95**) (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 298 K).

| Verschiebung<br>$\delta$ (ppm) | Halbwertsbreite | Verschiebung<br>$\delta$ (ppm) | Halbwertsbreite |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| 175.07                         | 725             | 16.25                          | -               |
| 78.28                          | 835             | -12.97                         | 1673            |
| 56.22                          | 136             | -26.71                         | 280             |
| 21.10                          | 325             | -54.05                         | 309             |
| 17.29                          | -               | -126.50                        | 1252            |

Eine Zuordnung der Signale zu bestimmten Protonen der Verbindung gelingt ebenso wie bei den zuvor beschriebenen Derivaten nicht. Allerdings deuten zwei Eigenschaften des NMR-Spektrums auf das Vorliegen des Komplexes hin: Erstens nimmt die Anzahl der Signale im Vergleich zu dem  $^4\text{Cp}$ -Komplex **94** ab. Dies beruht auf der Zunahme der Symmetrie bei der Verwendung des  $^5\text{Cp}$ -Liganden im Vergleich zum  $^4\text{Cp}$ -Liganden. Zweitens sind die chemischen Verschiebungen in Tabelle 8-6 ähnlich denen von Verbindung **94** in Tabelle 8-4. Dadurch kann ebenfalls eine Ähnlichkeit der beiden Eisen(III)-Komplexe abgeleitet werden. Im Vergleich dazu besitzt das Mesitylderivat **93** beispielsweise vier unterschiedliche Signale zwischen 200 ppm und 100 ppm, während die beiden Arylkomplexe **94** und **95** nur ein Signal bei etwa 175 ppm aufweisen.

Ein weiterer Hinweis auf die Bildung des gewünschten Komplexes ergibt sich aus der Elementaranalyse (Tabelle 8-7). Auch wenn der ermittelte Kohlenstoffwert stark von dem berechneten abweicht, deutet alles auf eine erfolgreiche Oxidation hin..

**Tabelle 8-7.** Elementaranalyse von  ${}^5\text{CpFe(III)(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{)Cl (95)}$ ,  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{ClFe}$ ,  $M = 428.06 \text{ g/mol}$ .

|           | <b>C</b> | <b>H</b> |
|-----------|----------|----------|
| berechnet | 72.79 %  | 9.93 %   |
| gefunden  | 74.75 %  | 9.86 %   |

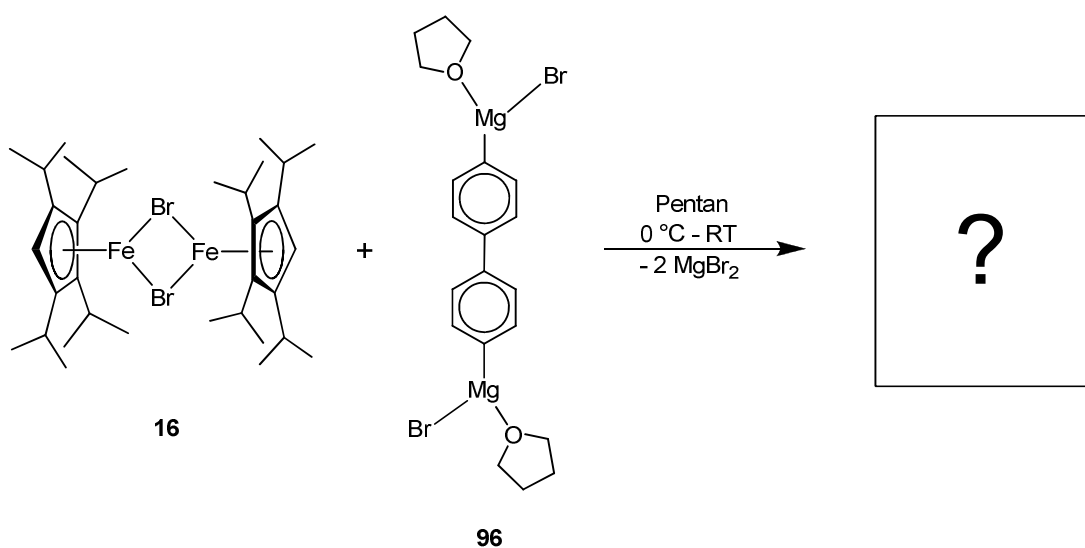
Mit diesen Befunden ist die Verbindung nicht vollständig charakterisiert. Die Beobachtungen und die vorliegenden Daten sind alleine genommen noch nicht beweiskräftig. Trotzdem kann angenommen werden, dass Verbindung **95** vermutlich ein Aryl-chloro-cyclopentadienyleisen(III)-Komplex ist, wie die ähnlichen Verbindungen **93** und **94**.

Die aufgezeigte Charakterisierung lässt die erfolgreiche Synthese als wahrscheinlich erscheinen. Es kann jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden, dass stattdessen ein anderes, unbekanntes Produkt vorliegt. Allerdings konnten auch keinerlei Hinweise gefunden werden, die einer erfolgreichen Synthese widersprechen.

### 8.4 Dibromo(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (97)

Die Entdeckung, dass der 14-Valenzelektronenkomplex **24** sich wie ein Single Molecule Magnet verhält,<sup>[48]</sup> stimulierte weitere Forschung auf dem Gebiet magnetisch interessanter Verbindungen. Insbesondere bestand Interesse an der Synthese mehrkerniger high-spin-Cyclopentadienyleisenkomplexe, welche ähnliche magnetische Eigenschaften aufweisen könnten. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die nachfolgende Reaktion durchgeführt, jedoch mit unerwartetem Ergebnis.

Bei einer Umsetzung von Bis[( $\mu$ -bromo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (**16**) mit Biphenyldimagnesiumbromid (**96**) wurde versucht, einen zweikernigen, biphenylverbrückten <sup>4</sup>Cp-Eisenkomplex zu erhalten (Schema 8-4). Nach Beendigung der Reaktion wurde die überstehende Lösung abkanüliert und zum Kristallisieren bei tiefer Temperatur gelagert.



**Schema 8-4.** Syntheseversuch, aus welchem <sup>4</sup>CpFeBr<sub>2</sub> (**97**) erhalten wurde.

Das gewünschte Produkt konnte leider nicht isoliert werden. Stattdessen konnten kleine, rote Kristalle gewonnen werden, welche eine kristallographische Strukturbestimmung ermöglichten. Die Struktur ist in Abbildung 8-3 dargestellt.

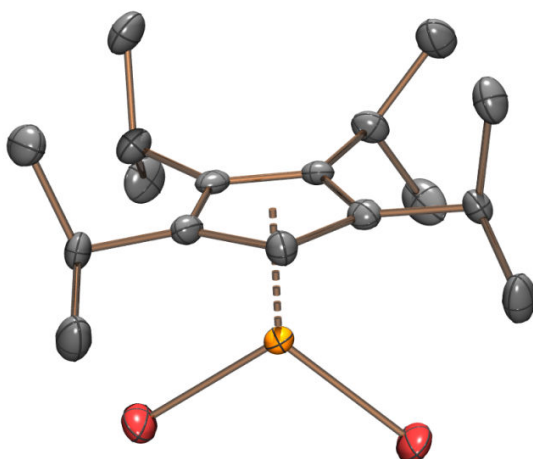


Abbildung 8-3. Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFeBr}_2$  (97).

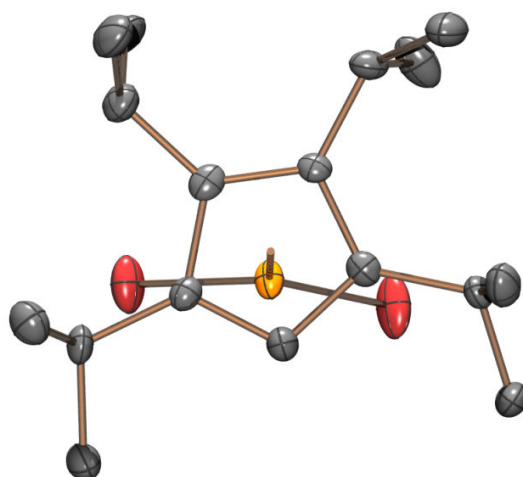
Es handelt sich dabei um einen monomeren Dibromo-cyclopentadienyleisen-Komplex. Nimmt man für den Cyclopentadienylliganden und die beiden Bromide jeweils eine Ladung von -I an, so würde dies bei dem vorliegenden, ungeladenen Komplex einer Oxidationsstufe von +III am Eisen entsprechen.

Der Abstand zwischen Eisen und dem Cyclopentadienylcentroid beträgt 1.883 Å (Tabelle 8-8) und liegt damit in einem ähnlichen Bereich wie der für das Mesitylderivat **93**. Die beiden Fe-Br-Bindungen sind mit 2.3204(16) Å bzw. 2.3246(17) Å nahezu gleich lang. Die beiden Winkel zwischen der Fe-Cp-Achse und den beiden Fe-Br-Bindungen sind jedoch unterschiedlich groß. Während der Winkel zum ersten Bromid 131.30° beträgt, ist der Winkel zum zweiten Bromid mit 122.91° deutlich kleiner. Der Winkel zwischen den beiden Bromiden beträgt demnach 105.74°. Dies bedeutet eine unsymmetrische Anordnung der beiden Bromidliganden, was in Abbildung 8-4 deutlich wird. Ein Bromid ist direkt unterhalb eines Isopropylsubstituenten angeordnet. Wegen der sterischen Abstoßung wächst der Winkel  $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Fe-Br}$ . Das Gegenteil ist beim zweiten Bromidliganden der Fall. Dieser liegt zwischen zwei voneinander abgewendeten Isopropylgruppen, welche dem Bromidliganden Raum geben. Der  $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Fe-Br}_2$ -Winkel ist deshalb deutlich kleiner.

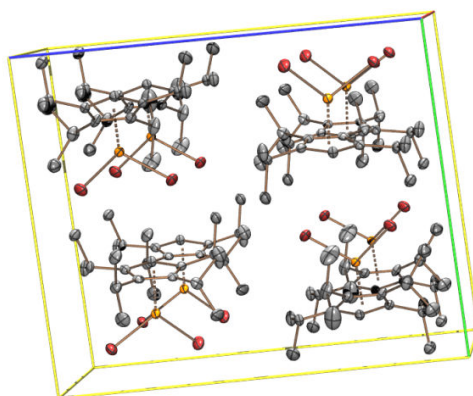


**Tabelle 8-8.** Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFeBr}_2$  (**97**).

| Abstand               |              | Winkel                     |            |
|-----------------------|--------------|----------------------------|------------|
| Fe-Cp <sub>cent</sub> | 1.883 Å      | Cp <sub>cent</sub> -Fe-Br1 | 131.30°    |
| Fe-Br1                | 2.3204(16) Å | Cp <sub>cent</sub> -Fe-Br2 | 122.91°    |
| Fe-Br2                | 2.3246(17) Å | Br1-Fe-Br2                 | 105.73(6)° |

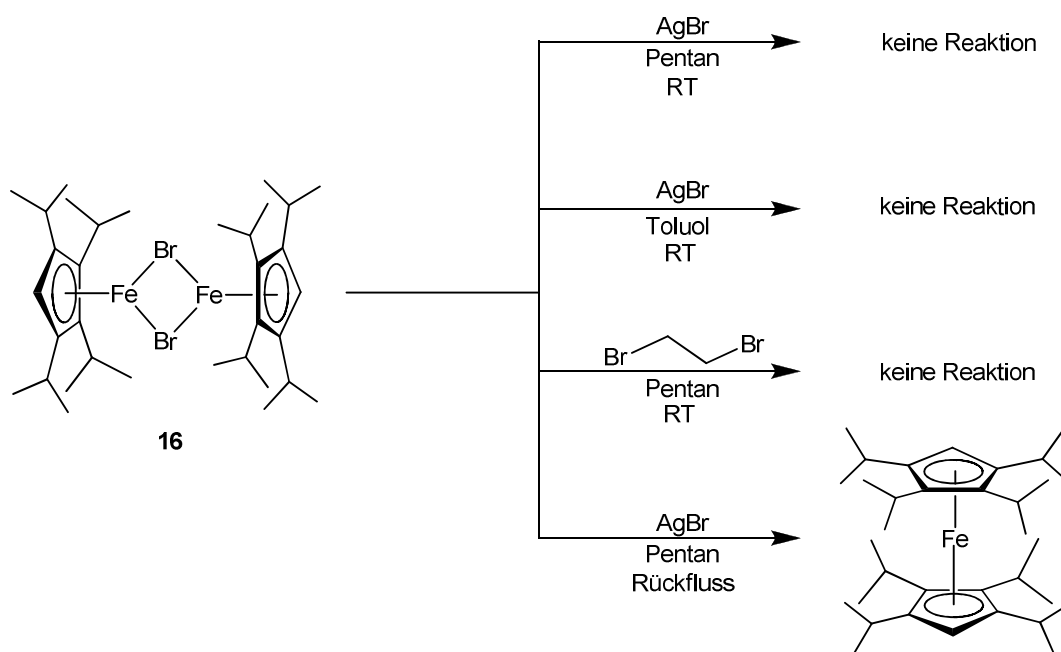
**Abbildung 8-4.** Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFeBr}_2$  (**97**) (Sicht auf den Cp-Ring).

Der Eisen(III)-Komplex **97** kristallisiert in Form roter Prismen in der Raumgruppe P-1.

**Abbildung 8-5.** Elementarzelle der Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFeBr}_2$  (**97**).

Aufgrund der ungeraden Anzahl an Elektronen sollte der Komplex **97** paramagnetischen Charakter besitzen. Da der Komplex nur als Nebenprodukt auftrat, konnten nicht genügend Kristalle gewonnen werden, um die Verbindung **97** weiter zu untersuchen.

Aus diesem Grund wurde versucht, die erhaltene Verbindung **97** gezielt zu synthetisieren. Dazu wurde zunächst  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]_2$  (**16**) als Ausgangsverbindung gewählt, als Oxidationsmittel Silber(I)bromid. Bei der Reaktionsführung in Pentan bei Raumtemperatur zeigte sich jedoch keine Umsetzung zum gewünschten Produkt (Schema 8-5). Die Fe(II)-Ausgangsverbindung konnte wieder zurückgewonnen werden. Auch ein Austausch des Lösungsmittels von Pentan zu Toluol führte nicht zu der gewünschten Umsetzung. Als versucht wurde, eine Umsetzung durch gelindes Erhitzen ( $36\text{ }^\circ\text{C}$ ) in Pentan zu erreichen, konnte ein diamagnetisches Produkt gewonnen werden. Durch die Aufnahme eines ESI-Massenspektrums zeigte sich, dass Octaisopropylferrocen entstanden war. Wiederum fand also keine Oxidation des Eisen(II)ions statt.

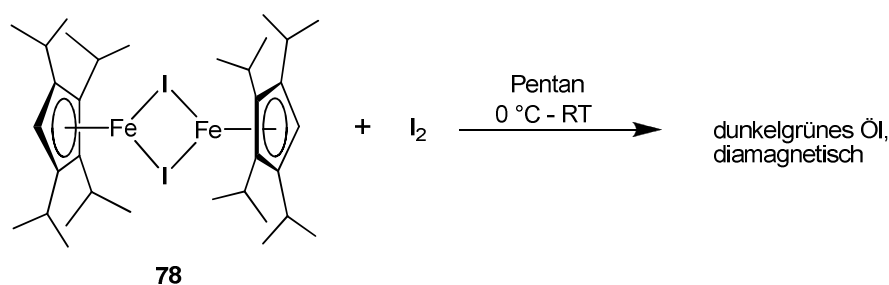


**Schema 8-5.** Versuche zur Synthese von  ${}^4\text{CpFeBr}_2$  (**97**).

Der Austausch des Oxidationsmittels brachte ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. Bei Verwendung von 1,2-Dibromethan erfolgte keine Oxidation. Die Ausgangsverbindung **16**

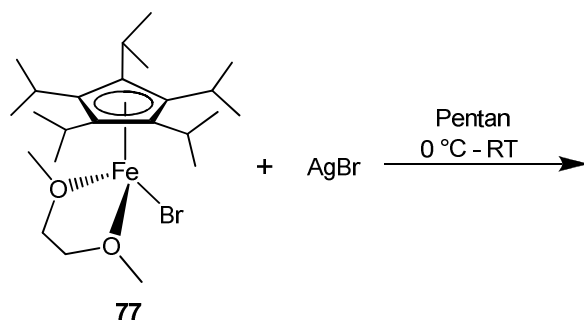
konnte wiederum zurückgewonnen werden. Das Entstehen einer weiteren paramagnetischen Verbindung konnte in allen Fällen leider nicht beobachtet werden.

Der Oxidationsversuch von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})]_2$  (**78**) mit Iod könnte ebenfalls zu einem Eisen(III)komplex führen, in diesem Fall zu einem Diiodidkomplex. Nach der Zugabe von Iod zu einer dunkelorange-farbenen Lösung von **78** in Pentan zeigte sich rasch eine Farbänderung. Nach Isolation der nach Beendigung der Reaktion dunkelgrünen Lösung konnte ein dunkelgrünes Öl gewonnen werden (Schema 8-6). Ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte eine diamagnetische Verbindung an, wobei aufgrund einer großen Signallbreite keine weitere Charakterisierung des Produktes vorgenommen werden konnte. Auch ein  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum brachte keine weiteren Aufschlüsse. Allerdings ist wegen des diamagnetischen Charakters des Produktes ein Misslingen der Synthese anzunehmen.



**Schema 8-6.** Versuch zur Synthese von  ${}^4\text{CpFeI}_2$ .

Nach dem Scheitern der Oxidationsversuche mit dem Tetraisopropyl-cyclopentadienyl-liganden sollten die Untersuchungen auf das pentasubstituierte Derivat ausgeweitet werden. Der Pentaisopropyl-cyclopentadienylligand hat schon in der Vergangenheit gezeigt, dass er ungewöhnliche und reaktive Metallkomplexe sehr gut stabilisieren kann. Zur Durchführung dieser Reaktion wurde der  ${}^5\text{Cp}$ -Eisen(II)komplex **77** in Pentan gelöst und mit Silber(I)bromid versetzt (Schema 8-7). Nach Reaktion über Nacht wurde die Pentanlösung entfernt und durch Kristallisation konnte ein orangefarbenes Produkt in Form dünner, verwachsener Nadeln erhalten werden.



**Schema 8-7.** Versuch zur Synthese von  ${}^5\text{CpFeBr}_2$ .

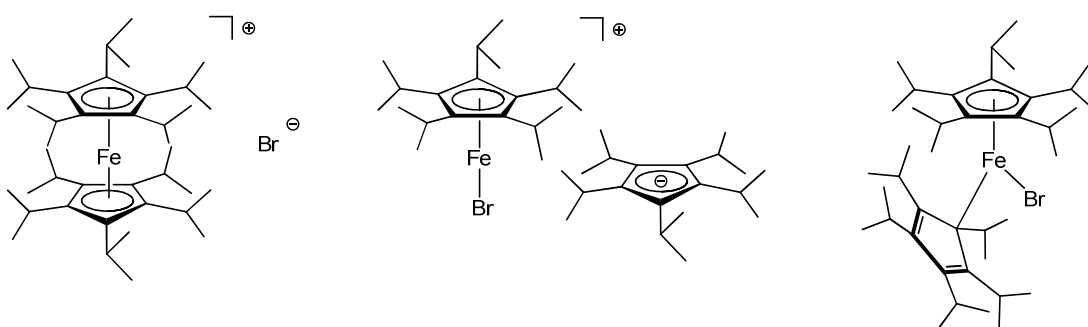
Ein  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte die Signale einer paramagnetischen Verbindung zwischen 90 ppm und -125 ppm. Durch eine Elementaranalyse konnte jedoch gezeigt werden, dass es sich bei dem Produkt nicht um  ${}^5\text{CpFeBr}_2$  handelte (Tabelle 8-9).

**Tabelle 8-9.** Elementaranalyse des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von  ${}^5\text{CpFeBr}(\text{dme})$  (**77**) mit AgBr.

|           | C       | H       | Verbindung  |
|-----------|---------|---------|---|
| berechnet | 48.90 % | 7.20 %  | ${}^5\text{CpFeBr}_2$                                   |
|           | 57.48 % | 9.06 %  | ${}^5\text{CpFeBr}(\text{dme})$ ( <b>77</b> )           |
|           | 58.40 % | 8.59 %  | $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$ ( <b>17</b> ) |
|           | 69.94 % | 10.29 % | $({}^5\text{Cp})_2\text{FeBr}$ ( <b>98</b> )            |
| gefunden  | 68.80 % | 10.28 % |   |

Die Elementaranalyse zeigt ebenfalls, dass es sich bei der gewonnenen Substanz nicht um die Ausgangsverbindung handeln kann, weder in der eingesetzten Form **77** noch als DME-freier Komplex **17**. Im Vergleich zu den zuvor genannten Verbindungen ist der organische Anteil des Produktes zu hoch. Eine recht gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten kann gefunden werden, wenn man in der Ausgangsverbindung **77** den DME-Liganden durch einen Cyclopentadienylliganden ersetzt. Die damit erhaltene Verbindung **98** besitzt die Summenformel  $\text{C}_{40}\text{H}_{70}\text{FeBr}$ . Es stellt sich nun die Frage, wie diese Verbindung aussehen könnte. Aus dem  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der paramagnetischen Substanz ergeben sich aus dem Integral und der chemischen Verschiebung der einzelnen Signale keine verwertbaren Hinweise auf die

Struktur. Anhand der Zusammensetzung, welche sich aus der CH-Analyse ergibt, erscheinen drei Strukturen möglich (Schema 8-8). Denkbar wäre die Bildung eines Ferroceniumions mit einem Bromid als Gegenion. Dieses  $^5\text{Cp}$ -Ferroceniumbromid würde gängigen  $\text{CpFe(III)}$ -Verbindungen wie Ferroceniumhexafluorophosphat ähneln. Allerdings müssten im vorliegenden Fall aufgrund der vollständig substituierten Cyclopentadienylliganden die  $\text{Cp}_{\text{cent}}\text{-Fe}$ -Abstände sehr groß werden. Für das Octaisopropylferrocen liegt dieser Abstand bereits bei etwa  $1.71 \text{ \AA}$ <sup>[35]</sup> und müsste bei einem hypothetischen Decaisopropylferrocenium noch größer sein. Aufgrund dieser Sperrigkeit wäre eine Koordination des Bromids möglich, wobei das Cyclopentadienylanion dann als freies Gegenion vorliegen könnte.



Schema 8-8. Mögliche Struktur der Verbindung 98.

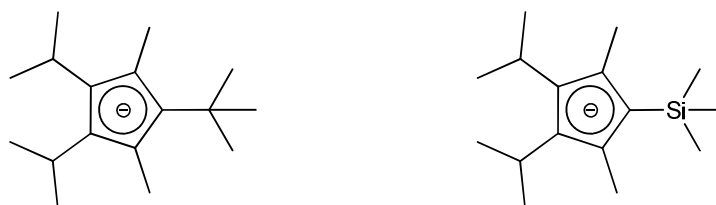
Eine dritte Möglichkeit bestünde in einer Änderung der Haptizität eines Cyclopentadienylliganden von einer  $\eta^5$ - zu einer  $\eta^1$ -Koordination. Dies würde einem Komplex ähnlich dem  $(\eta^5\text{-Cp})\text{Fe}(\text{Co})_2(\eta^1\text{-Cp})$ -Komplex<sup>[126]</sup> entsprechen, lediglich mit dem Unterschied, dass im vorliegenden Fall ein  $\text{Fe(III)}$ -Komplex entsteht, der ein Bromid anstelle zweier CO-Liganden trägt. Da diese Struktur motive nur für unsubstituierte Cp-Derivate existieren, ist es schwierig abzuschätzen, welche Form wahrscheinlicher erscheint, oder ob überhaupt eine der genannten Darstellungen zutrifft.



## 9 Schlussfolgerungen und Ausblick

### 9.1 Neue Cyclopentadienylliganden und deren Sandwichkomplexe mit Eisen, Nickel und Zirconium

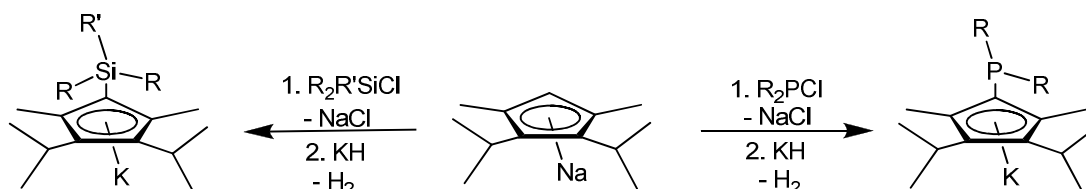
Ausgehend von 3,4-Diisopropyl-2,5-dimethyl-cyclopent-2-en-1-on (**28**)<sup>[35]</sup> konnten neue, sperrige Cyclopentadiene hergestellt werden. Nach Umsetzung des Cyclopentenons mit *tert*-Butyllithium wurde eine Mischung aus Diisopropyl-dimethyl-*tert*-butyl-cyclopentadien-Tautomeren erhalten. Daraus konnte nach Metallierung wiederum mit *tert*-Butyllithium der wahrscheinlich sehr sperrige 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-*tert*-butyl-cyclopentadienylligand erhalten werden (Schema 9-1). Dieser stellt ein Isomer des Cp<sup>'''</sup>- und des <sup>4</sup>Cp-Liganden dar. Die Synthese ist allerdings noch nicht ausgereift. Der metallierte Ligand konnte zwar erhalten werden, jedoch ist dieser noch verunreinigt, sodass die Koordination an ein Metall bisher scheiterte. Hier sind noch Verbesserungen möglich. Beispielsweise könnte zur besseren Metallierung Kaliumhydrid oder Natriumamid verwendet werden, um ein reineres Produkt zu erhalten.



**Schema 9-1.** Neue Cyclopentadienylliganden:  $\frac{2}{2}\text{Cp}'$  (links) und  $\frac{2}{2}\text{Cp}^{\text{TMS}}$  (rechts).

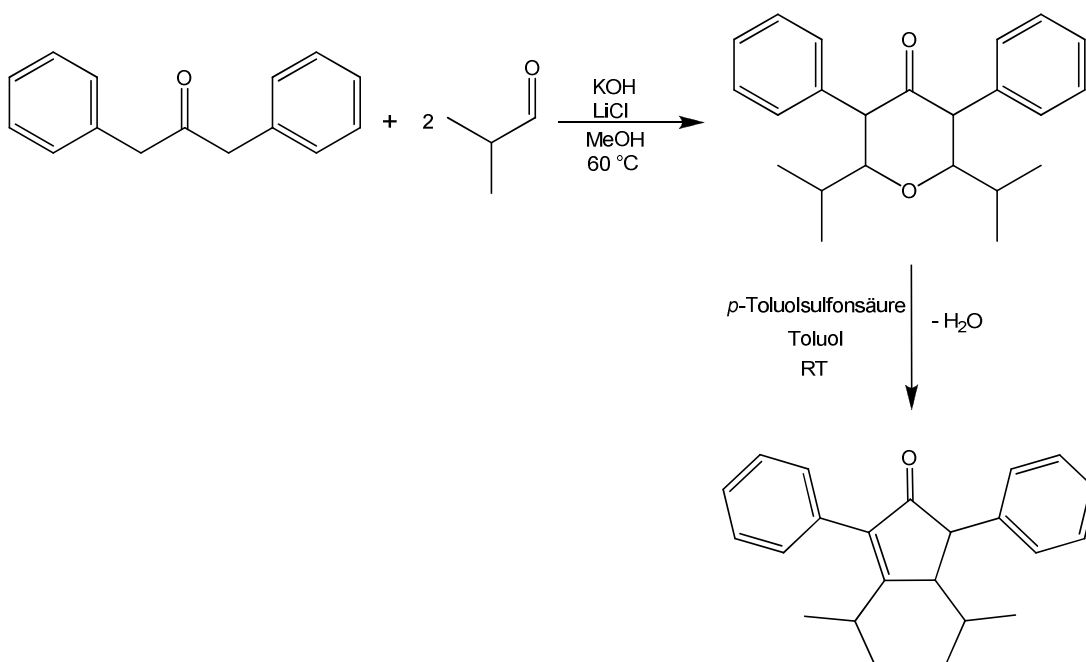
Das nach der Prozedur von *Becker*<sup>[69]</sup> hergestellte Natrium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienid (**38**) konnte ebenfalls als Ausgangsverbindung zur Synthese eines neuen Cyclopentadienylliganden genutzt werden (Schema 9-1). Durch Reaktion mit Trimethylchlorsilan entsteht  $\frac{2}{2}\text{Cp}^{\text{TMS}}$ , welches nach Metallierung mit Kaliumhydrid zur Komplexierung sowohl in Form eines Ferrocens als auch eines Nickelocens genutzt werden konnte. Eine Koordination an Zirconium nach der Methode von *Winter et al.*<sup>[127]</sup> brachte einen neuen Cyclopentadienylzirconiumtrichlorid-Komplex (**42**) hervor, welcher wohl in Lösung in einem Gleichgewicht zwischen einem monomeren und einem dimeren Komplex vorliegt. Ausgehend von Natrium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopenta-

dienid wäre eine Addition weiterer Silylgruppen, aber auch Phosphanen und Aminen denkbar (Schema 9-2). Dadurch würden neue, sperrige Cyclopentadienylliganden entstehen, welche durch die lewis-basischen Heteroatome die Möglichkeit besäßen, an ein weiteres Metall zu koordinieren und somit mehrkernige, heteronucleare Metallkomplexe zu bilden.



**Schema 9-2.** Neuartige Cyclopentadienylliganden mit Silyl- (**a**: R=R'=Et, **b**: R=Me, R'=tBu) oder Phosphansubstituenten (**c**: R=iPr, **d**: R=tBu, **e**: R=Ph, **f**: R= Adamantyl).

Um neue, sterisch anspruchsvolle Cyclopentadienylliganden zu erhalten, könnte die Kondensationsreaktion abgewandelt werden. Durch die Verwendung von 1,3-Diphenylaceton könnten Phenylsubstituenten eingefügt werden (Schema 9-3).



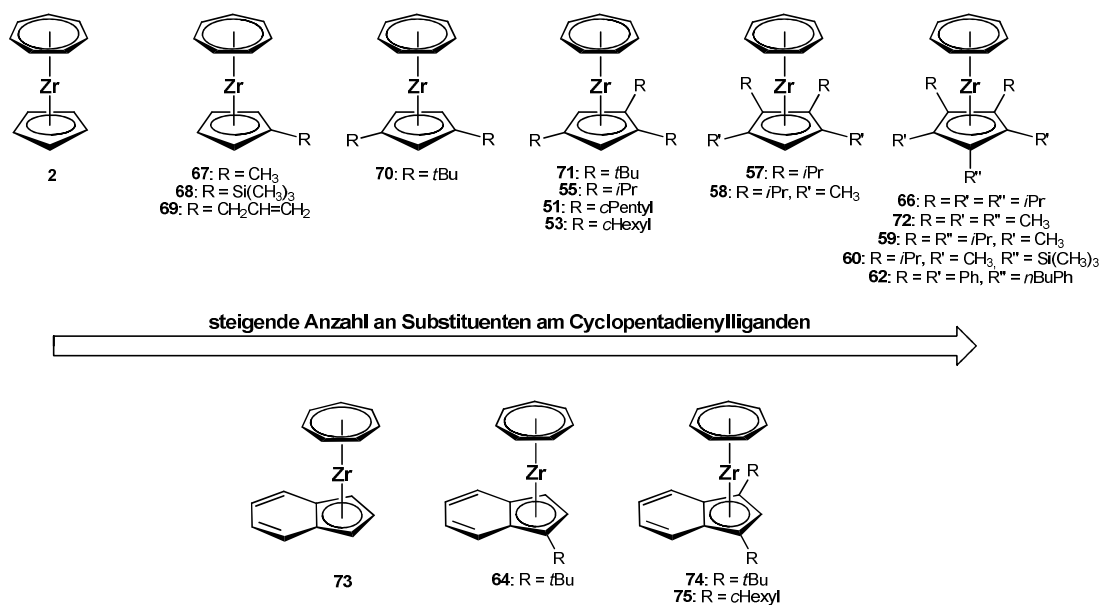
**Schema 9-3.** Darstellung von 3,4-Diisopropyl-2,5-diphenyl-cyclopent-2-en-1-on.



Zur Addition an der Carbonylgruppe können nahezu beliebige Grignardverbindungen eingesetzt werden, solange die Substituenten eine gewisse Sperrigkeit nicht überschreiten. Somit wären auch Umsetzungen mit Naphthyl-, Neopentyl- oder Adamantylgrignardverbindungen denkbar und damit die Synthese neuer, sperriger Cyclopentadienylliganden.

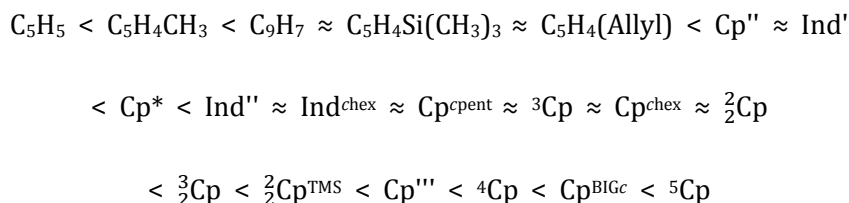
## 9.2 Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Cyclopentadienylliganden

Zur Bestimmung des sterischen Anspruchs von substituierten Cyclopentadienylliganden konnte mit den Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexen ein Modellsystem gefunden werden, welches eine vergleichbare Messgröße liefert. Die überwiegend anhand von Festkörperstrukturen und einigen zusätzlichen DFT-Rechnungen bestimmten Kegelwinkel  $\Omega$  und  $\Theta$  geben Auskunft darüber, welche Sperrigkeit die untersuchten Cyclopentadienylliganden besitzen. Dazu konnten in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Tamm* an der TU Braunschweig insgesamt zwanzig Cycloheptatrienyl-Cyclopentadienyl-Zirconium-Komplexe unterschiedlicher Substitution untersucht werden (Schema 9-4).



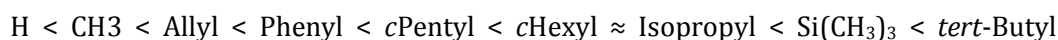
Schema 9-4. Übersicht über die untersuchten Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe.

Durch die Bestimmung der Kegelwinkel  $\Omega$  für die verschiedenen Cyclopentadienylliganden konnte diesen ein Maß für ihren sterischen Anspruch zugeordnet werden. Damit konnten die Cp-Liganden gemäß ihrer Sperrigkeit abgestuft werden (Schema 9-5).



**Schema 9-5.** Abstufung der Cyclopentadienylliganden nach ihrem sterischen Anspruch.

Die unterschiedlichen Substituenten müssen dabei ebenfalls berücksichtigt werden, da manche rotationssymmetrisch sind, andere jedoch nicht. Aus diesem Grund wurde der Kegelwinkel  $\Theta$  eingeführt, welcher den sterischen Anspruch der Fünfringsubstituenten aus der Sicht des an den Fünfring koordinierten Metallatoms beschreibt. Somit kann für die Substituenten ebenfalls eine Abstufung nach ihrer Sperrigkeit angegeben werden (Schema 9-6).



**Schema 9-6.** Abstufung der Substituenten nach ihrem sterischen Anspruch.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Sperrigkeit der Cyclopentadienylliganden nicht alleine von ihrem Substitutionsgrad abhängt. So sind beispielsweise die fünffach alkylierten Liganden  $\text{Cp}^*$  und  ${}^3\text{Cp}$  weniger sperrig als das vierfach substituierte  ${}^4\text{Cp}$  und sogar das dreifach substituierte  $\text{Cp}'''$ . Die sperrigsten bisher vermessenen Liganden sind das  $\text{Cp}^{\text{BIGc}}$  sowie das  ${}^5\text{Cp}$ . Aufgrund bisher unternommener Untersuchungen kann allerdings der  ${}^{\text{D}}\text{Cp}$ -Ligand als sperrigster angenommen werden, auch wenn dieser bisher noch nicht an Zirconium untersucht wurde. Die Bestimmung der Kegelwinkel beruht bei den meisten Verbindungen auf einer Festkörperstruktur, was die Werte sehr verlässlich macht. Nur von wenigen Verbindungen konnten keine diffraktometertauglichen Kristalle erhalten werden. Bei diesen erfolgte die Bestimmung der Kegelwinkel über DFT-Berechnungen. Allerdings konnte festgestellt werden, dass die vorgestellte Methode der Bestimmung des Kegelwinkels  $\Omega$  bei Phenylsubstituenten nicht eindeutig ist. Eine

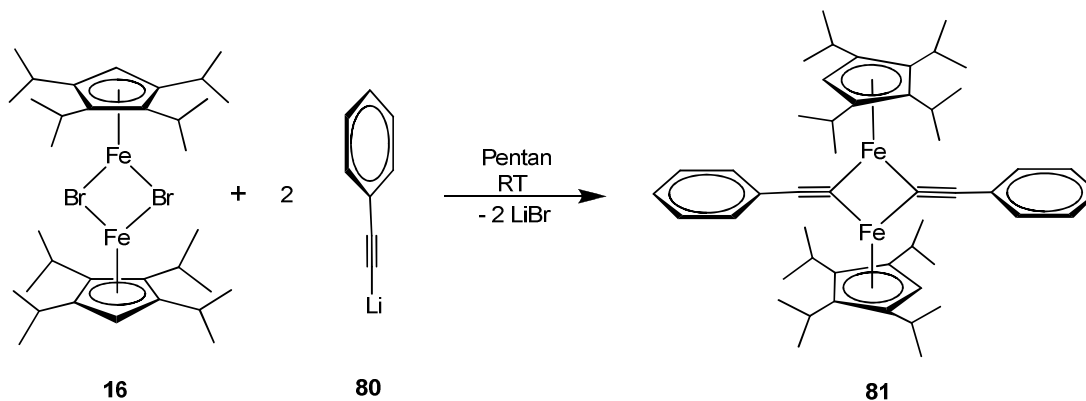
Verbesserung könnte darin bestehen, dass die Ausrichtung der Substituenten am Cp-Liganden bei der Messung ebenfalls berücksichtigt wird.

Das vorgestellte System ist beliebig erweiterbar. Die Kegelwinkel neuer Cyclopentadienylliganden können einfach aufgenommen werden, sofern mit den Cp-Liganden Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe möglich sind. Ist eine Komplexbildung nicht möglich, müsste die Bestimmung der Kegelwinkel über eine DFT-Rechnung erfolgen. Interessante, bereits bekannte Liganden wären in diesem Zusammenhang  $\frac{1}{2}\text{Cp}'$ ,  $\text{Cp}^{\#\#}$  oder  $^{\text{D}}\text{Cp}$ .

### 9.3 Halbsandwichkomplexe sterisch anspruchsvoller Cyclopentadienylliganden

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmalig die Festkörperstrukturen der seit 1996 bekannten Verbindungen  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) und  $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**17**) erhalten werden. Dabei stellte sich die von *Dezember* postulierte Struktur als richtig heraus. Beide Halbsandwichkomplexe bestehen aus zwei Cyclopentadienyleisen-Einheiten, welche über zwei Bromide verbrückt sind. Die Synthese und Charakterisierung neuer, iodidverbrückter Cp-Eisen-Halbsandwichverbindungen gelang ebenfalls. Diese erweisen sich allerdings als äußerst instabil und kristallisieren nur mäßig, weshalb sie nur in Ausnahmefällen geeignete Startmaterialien darstellen. Die Verwendung von Acetat als Brückenligand führte hingegen zu einer Disproportionierung und damit zu Octaisopropylferrocen, da Acetat eine sehr gute Abgangsgruppe darstellt.

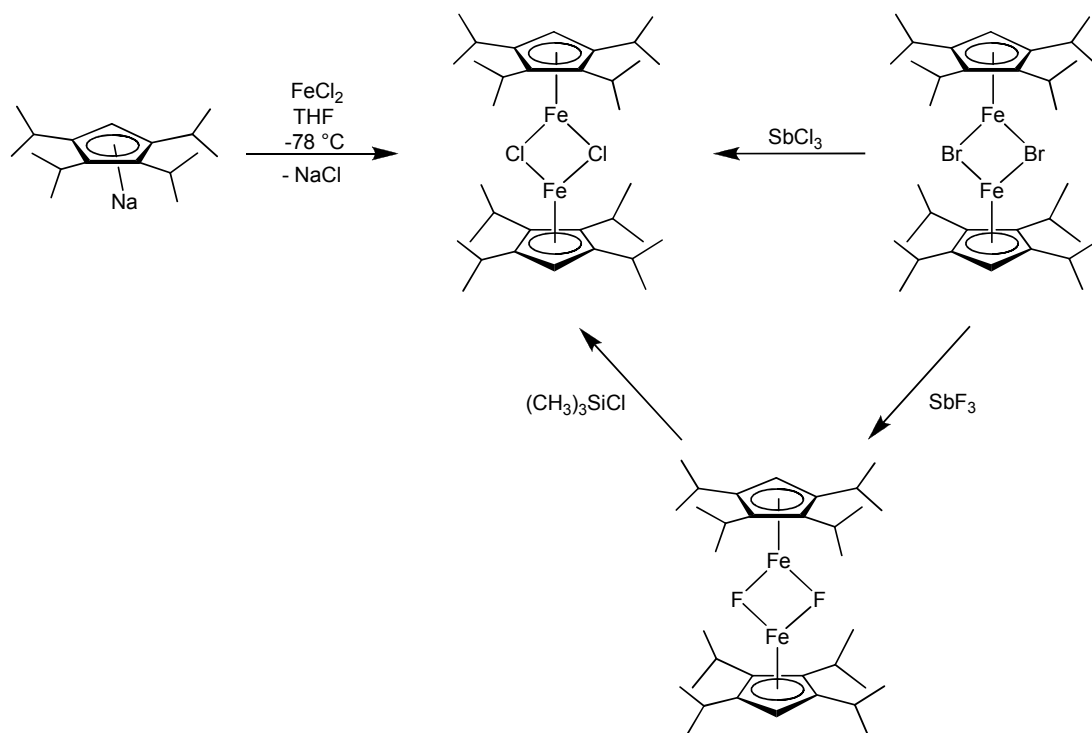
Durch eine Umsetzung von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) mit Lithiumphenylacetylid (**80**) konnte der acetylidverbrückte Komplex **81** erhalten werden (Schema 9-7).



Schema 9-7. Synthese von Bis[ $(\mu\text{-phenylacetylido})$ ](tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (**81**).

Nach dem Studium der Massenspektren sowie der Röntgenabsorptionsspektren konnte eine zweikernige Struktur angenommen werden. Ob auch eine mononukleare Pogo-Stick-Struktur möglich ist, könnte mit anderen, noch sperrigeren Cyclopentadienylderivaten wie beispielsweise  ${}^5\text{Cp}$  oder  ${}^D\text{Cp}$  untersucht werden. Des Weiteren wären Umsetzungen mit weiteren Acetylid- sowie Diacetylid-Interessanten, auch die Synthese eines azidverbrückten Halbsandwichkomplexes sollte in Betracht gezogen werden.

Als weitere interessante Ausgangsverbindung würde auch  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Cl})]_2$  gelten. Diese könnte eventuell durch Umsetzung von  $\text{Na}^4\text{Cp}$  mit wasserfreiem  $\text{FeCl}_2$  in THF bei tiefen Temperaturen entstehen. Führt man diese Reaktion bei Raumtemperatur durch, erhält man Octaisopropylferrocen. Eine andere Möglichkeit  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Cl})]_2$  zu erhalten, könnte der Halogenaustausch bei der Umsetzung von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  mit Antimontrichlorid sein. Dies könnte auch über einen Umweg erreicht werden. Eine Reaktion von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) mit Antimontrifluorid würde zu der unbekannt-ten Halbsandwichverbindung  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-F})]_2$  führen. Diese könnte, mit Trimethylchlorsilan umgesetzt, ebenfalls  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Cl})]_2$  ergeben.

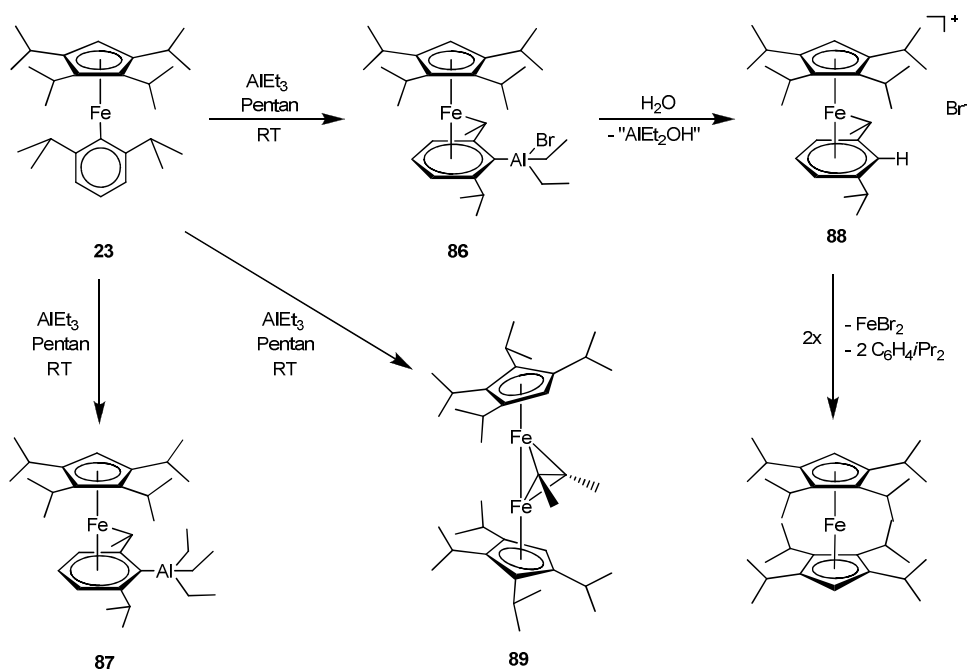


**Schema 9-8.** Mögliche Synthesewege zu  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Cl})]_2$ .

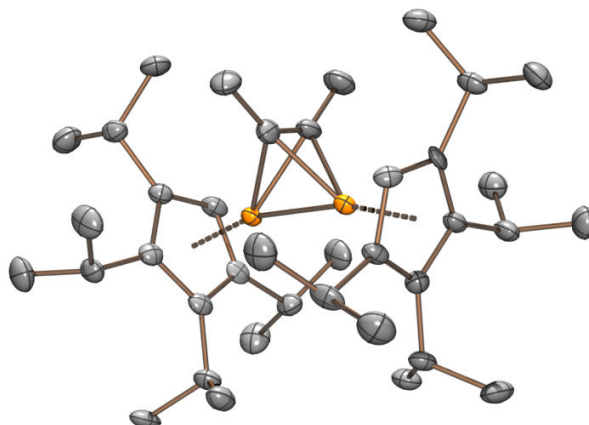
Die zuvor genannten halogenidverbrückten Ausgangsverbindungen eignen sich sehr gut zur Reaktion mit Arylgrignardverbindungen. Bei der Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid entstand ein zweikerniger, dunkelblauer Komplex unter Kupplung zweier Phenylringe in *para*-Position.<sup>[60]</sup> Verwendet man stattdessen sterisch anspruchsvollere Arylliganden wie zum Beispiel Mesityl oder 2,6-Diisopropylphenyl, entstehen Cyclopentadienyl-Eisen- $\sigma$ -Arylkomplexe.<sup>[48][59][61]</sup> Die Reaktion von  $[\text{R}^n\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  ( $\text{R}^n\text{Cp} = \text{Cp}^{\text{III}}, \text{}^4\text{Cp}, \text{}^5\text{Cp}$ ) mit weiteren Grignardverbindungen wie Biphenyldimagnesiumbromid oder Naphthylmagnesiumbromid könnte wieder neue Verbindungsklassen hervorrufen. Auch interessant sind in diesem Zusammenhang Umsetzungen mit Magnesiumbutadien oder Adamantylmagnesiumbromid. Dabei ist vor allem der neue Ligand  $\text{}^{\text{D}}\text{Cp}$  von Interesse, da mit diesem extrem sperrigen Liganden Einkernkomplexe erwartet werden.

## 9.4 $\sigma/\pi$ -Umlagerung von Arylliganden mit Lewissäuren

Umlagerungsreaktionen von  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**) mit Trialkylaluminium zeigen unterschiedliche Reaktionsprodukte, abhängig vom verwendeten Trialkylaluminium-Derivat. Dabei verläuft die Umsetzung mit Trimethylaluminium unter Bildung des Umlagerungsproduktes  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$  (**83**), wie bereits für das  ${}^5\text{Cp}$ -Derivat beobachtet.<sup>[50]</sup> Bei Verwendung von Tripropylaluminium hingegen findet ein Bromid-Alkyl-Austausch statt. Es bildet sich der Bromid-Aluminat-Komplex  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlPr}_2\text{Br})$  (**85**). Setzt man den  $\sigma$ -Arylkomplex **23** mit Triethylaluminium um, können fünf unterschiedliche Reaktionsprodukte beobachtet werden (Schema 9-9). Neben dem eigentlich erwarteten Umlagerungsprodukt  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_3)$  (**87**) findet in diesem Fall wieder ein Bromid-Alkyl-Austausch statt, woraus der Komplex  ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2\text{Br})$  (**86**) hervorgeht. Durch Hydrolyse bzw. Zersetzung der empfindlichen Verbindung kommt es zur Bildung eines ionischen Hydrolyseproduktes der Form  $[{}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)]^+\text{Br}^-$  (**88**) und Octaisopropylferrocen. Ein unerwartetes Produkt aus der Umsetzung von  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**) mit Triethylaluminium ist der Butinkomplex **89** (Abbildung 9-1).



**Schema 9-9.** Erhaltene Reaktionsprodukte nach Umlagerung von **23** mit Triethylaluminium.

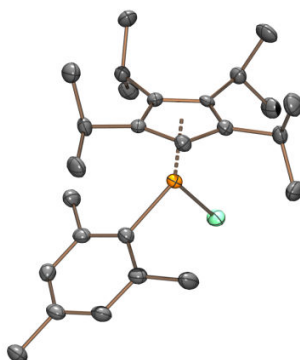


**Abbildung 9-1.** Festkörperstruktur von  $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2\text{-}\eta^2\text{-but-2-in})$  (**89**).

Orientierenden Untersuchungen zufolge reagiert der in Pentan mäßig lösliche Magnesiumbromid-Tetrahydrofuran-Komplex in einer Gleichgewichtsreaktion mit Triethylaluminium zu einer Mischung von  $\text{AlEt}_3$  und  $\text{MgBr}_2$  mit  $\text{AlEt}_2\text{Br}$  und  $\text{EtMgBr}$ . Für Ethylmagnesiumbromid konnte gezeigt werden, dass dieses sowohl mit  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  als auch mit  $[\text{}^4\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)]$  zum Butinkomplex (**89**) reagiert. Offenbar kommt es in der Reaktionslösung zu einer oxidativen und dehydrierenden Kupplung zweier Ethyl-Anionen auf einem noch nicht näher untersuchten Reaktionsweg.

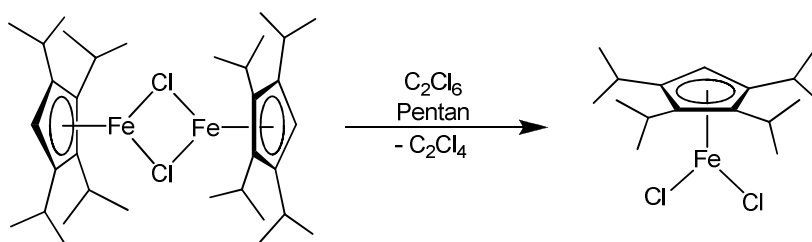
## 9.5 Neue Cyclopentadienyleisen(III)komplexe

Bei der Untersuchung der Cp- $\sigma$ -Aryl-Eisen(III)komplexe zeigt sich, dass sich Hexachlorethan als günstige Alternative zu Palladium(II)chlorid sehr gut zur Oxidation der  $\sigma$ -Arylkomplexe eignet. Unter Verwendung unterschiedlicher Cp-Derivate und verschiedener Arylliganden konnten drei neue Derivate dieser bislang unbekanntes Verbindungsklasse synthetisiert werden (Abbildung 9-2).



**Abbildung 9-2.** Festkörperstruktur von  ${}^4\text{CpFe(III)(}\sigma\text{-Mes)Cl}$  (**93**).

Interessant wäre weiterhin ein Austausch des Chloroliganden gegen einen Alkyl- oder Arylsubstituenten. Dazu könnte beispielsweise  ${}^4\text{CpFe(III)(}\sigma\text{-Mes)Cl}$  (**93**) mit Dimethylzink umgesetzt werden, wobei sich ein Komplex der Form  ${}^4\text{CpFe(III)(}\sigma\text{-Mes)Me}$  bilden sollte. Anschließend könnte eine Reaktion mit Trimethylaluminium zu einem ionischen Komplex führen, welcher aus einem  ${}^4\text{CpFe(III)(}\sigma\text{-Mes)}$ -Kation und einem  $\text{AlMe}_4$ -Anion bestünde. Solche ionischen Verbindungen wären wahrscheinlich auch durch Umsetzung anderer Oxidationsmittel wie etwa Ferroceniumhexafluorophosphat mit  ${}^4\text{CpFe(III)(}\sigma\text{-Mes)}$  zu erreichen. Weiterhin interessant erscheint in diesem Zusammenhang die Oxidation von  $\sigma$ -Arylkomplexen wie  ${}^4\text{CpFe(II)(}\sigma\text{-Mes)}$  (**92**) mit Trimethylbismut oder Triphenylbismut. Auf diese Weise könnten ebenfalls halogenidfreie Eisen(III)-Verbindungen erhalten werden. Eine reproduzierbare Synthese des Komplexes  ${}^4\text{CpFe(III)Br}_2$  (**97**) gelang bisher leider nicht. Eventuell könnte ein solches Dihalogenid durch Umsetzung von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Cl})]_2$  mit Hexachlorethan zugänglich sein (Schema 9-10).



**Schema 9-10.** Synthesevorschlag für Dichloro(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(III).

Insgesamt zeigte sich, dass bei der Untersuchung der in dieser Arbeit beschriebenen Eisenverbindungen NMR-Spektren nicht die bevorzugte Charakterisierungsmethode



darstellen. Meist werden, auch bei Nickel, paramagnetische Verbindungen erhalten, welche in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren chemische Verschiebungen in einem großen Bereich aufzeigen. Zusätzlich besitzen diese Signale hohe Halbwertsbreiten und keinerlei Aufspaltung. Hinzu kommt, dass in unserer Arbeitsgruppe keine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von paramagnetischen Substanzen erhalten werden können. Damit fällt die NMR-Spektroskopie als Methode zur Strukturaufklärung aus.

Paramagnetische Verunreinigungen in diamagnetischen Verbindungen führen zu breiten Signalen ohne erkennbare Aufspaltung in einem engen Verschiebungsbereich. Dadurch werden selbst NMR-Spektren diamagnetischer Verbindungen schwer interpretierbar.

Daher stellt sich die Frage, wie solche Komplexe am besten charakterisiert werden können. Recht eindeutige Nachweise einer Verbindung lassen sich durch eine Festkörperstruktur in Kombination mit einer Elementaranalyse erbringen. So wird auf der einen Seite die konkrete Struktur des Komplexes nachgewiesen, auf der anderen Seite das Vorliegen einer reinen Verbindung ohne Verunreinigungen. NMR-Spektren können in unseren Händen nur bereits bekannte Komplexe identifizieren, die mittels anderer Methoden charakterisiert wurden.



## 10 Experimenteller Teil

### 10.1 Arbeitstechniken und Geräte

#### 10.1.1 Generelle Arbeitstechniken

Chemische Reaktionen mit oxidations- oder hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden unter Stickstoff bzw. Argon durchgeführt. Dazu wurde die Schlenk-Technik (Inertgas Stickstoff 5.0 bzw. Argon 5.0) oder eine Glove-Box der Firma *MBraun*, Garching (Inertgas Argon 5.0) verwendet. Die Substanzen wurden ebenfalls in einer Glove-Box unter Argonatmosphäre abgewogen, wobei die Messgenauigkeit der Waage die Exaktheit der Einwaagen begrenzte (Messbereich bis 0.001 g).

Die zur Synthese und Charakterisierung benötigten Lösungsmittel wurden nach bekannter Literatur<sup>[128]</sup> mit geschmolzenem Alkalimetall getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt, um Spuren von Wasser und Sauerstoff auszuschließen. Dazu wurden die folgenden Trockenmittel verwendet:

**Tabelle 10-1.** Zusammenstellung der verwendeten Lösungs- und Trockenmittel.

| Lösungsmittel      | Trockenmittel                 |
|--------------------|-------------------------------|
| Benzol-d6          | Na/K-Legierung                |
| Dichlormethan      | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| Diethylether       | Na/K-Legierung                |
| Dimethoxyethan     | Na/K-Legierung                |
| Pentan             | Na/K-Legierung                |
| Tetrahydrofuran    | K                             |
| Tetrahydrofuran-d8 | K                             |
| Toluol             | Na                            |
| Toluol-d8          | Na                            |

Zahlreiche der in Kapitel 10.3 beschriebenen Experimente wurden in sogenannten „Druckschlenkrohren“ durchgeführt. Darunter versteht man ein starkwandiges Schlenkrohr, welches mit einem Teflonhahn sowie einer Schraubkappe mit Teflon- oder Gummidichtung versehen ist (Abbildung 10-1). Die Vorteile bei dieser Versuchsdurchführung liegen einerseits darin, dass kein Vakuumfett verwendet wird, also weder eine Schliffkappe noch ein Hahn mit der Zeit durch Lösungsmitteldämpfe austrocknen kann und damit unbeweglich und undicht wird. Weiterhin sind Druckschlenkrohre so ausgelegt, dass sie einen gewissen Überdruck aushalten, sodass man Lösungen beispielsweise in Pentan oder auch Toluol bis zum Siedepunkt im geschlossenen Schlenkrohr ohne Kühlung erhitzen kann, was die Reaktionsführung gegebenenfalls beschleunigt, den Versuchsaufbau vereinfacht und den Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit verbessert. Durch diese hohe Druckresistenz und Dichtigkeit der Teflonhähne und Schraubkappen können auch Reaktionsmischungen oder Kristallisationsansätze in Lösung unter Argon ohne Unterdruck im Schlenkrohr in eine Glove-Box eingeschleust und dort weiter bearbeitet werden. Somit können zum Beispiel Produkte im Kühlschrank bei niedriger Temperatur kristallisiert werden, um anschließend in eine Glove-Box eingeschleust und dort aus der Mutterlauge isoliert zu werden. Damit stellen Druckschlenkrohre beim Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss eine starke Vereinfachung der chemischen Laborarbeit dar, sofern Reaktionsansätze keine größeren Aufbauten wie Tropftrichter, Kühler oder Destillationsbrücken benötigen.



**Abbildung 10-1.** Typische Reaktionsdurchführung in einem Druckschlenkrohr.

### 10.1.2 Cyclovoltammetrie

Elektrochemische Messungen wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat der Firma *Princeton Applied Research*, Modell „273A“ durchgeführt. Dazu wurden 0.2 molare TBAP-Lösungen in Acetonitril hergestellt. Zur Messung wurde eine Dreielektrodenanordnung genutzt, wobei als Arbeits- und Gegenelektrode ein Platinblech fungierte, während eine Kalomelelektrode als Referenz diente. Die Messungen fanden in einer Glove-Box unter Stickstoffatmosphäre statt. Das Stromstärkeverhältnis wurde nach der Nicholson-Methode bestimmt.<sup>[129]</sup> Als Referenzsubstanz wurde Ferrocen eingesetzt.

### 10.1.3 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen der hergestellten Verbindungen wurden in der Analytikabteilung der Technischen Universität Kaiserslautern gemessen. Dazu diente ein Gerät des Typs „Vario Micro Tube“ der Firma *Elementar Analysetechnik/Hanau*. Zur Probenvorbereitung wurden die oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen in einer Glove-Box unter Argonatmosphäre in Zinnkapseln gefüllt und dicht verschlossen.

### 10.1.4 Gaschromatographische Analyse

Die Gaschromatogramme wurden an einem Gerät des Typs „GC-17A“ der Firma *Shimadzu* gemessen. Dazu wurde eine Säule der Firma *Supelco* verwendet, beschichtet mit Poly(95%dimethyl/5%diphenyl)siloxan mit einer Länge von 30 m bei einem Innendurchmesser von 0.32 mm und einer Filmdicke von 0.25 µm. Beim Eintrag der Probe betrug die Injektortemperatur 70 °C und die Detektortemperatur 280 °C. Die Säule wurde mit einer Heizrate von 50 °C/min auf 280 °C erwärmt.

### 10.1.5 Gaschromatographische Analyse mit Massenspektrometrie

Die Aufnahme von Gaschromatogrammen mit anschließender Bestimmung der Masse erfolgte an einem „3900 Gaschromatograph“ der Firma *Varian*, wobei die Massenspektren von einem „Saturn 2100T Massenspektrometer“ der Firma *Varian* aufgenommen wurden. Es wurde eine mit Polydimethylsiloxan beschichtete Säule der Firma *CS* des Typs „FS-OV-1-CB-0.25“ verwendet mit einer Länge von 30 m bei einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 0.25 µm. Beim Eintrag der Probe betrug die

Injektortemperatur 60 °C und die Detektortemperatur 280 °C. Die Säule wurde mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 280 °C erwärmt.

### 10.1.6 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden an Puls-FT-NMR-Geräten der Firma *Bruker* aufgenommen. Dabei handelte es sich um Geräte vom Typ „Avance 400“ (Messfrequenzen:  $^1\text{H}$ -NMR: 400.13 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 100.61 MHz) und „Avance 600“ (Messfrequenzen:  $^1\text{H}$ -NMR: 600.13 MHz,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 150.90 MHz,  $^{29}\text{Si}$ -NMR: 119.23 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in der  $\delta$ -Skala in ppm. Die Kopplungskonstante  $J$  wird in Hertz (Hz) angegeben, wobei das Vorzeichen nicht berücksichtigt wird. Als interner Standard bei  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren dienen die Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ : 7.26 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 7.16 ppm, Toluol- $d_8$ : 7.09 ppm, THF- $d_8$ : 3.58 ppm), bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die natürlich vorkommenden  $^{13}\text{C}$ -Atome der deuterierten Lösungsmittel ( $\text{CDCl}_3$ : 77.16 ppm,  $\text{C}_6\text{D}_6$ : 128.06 ppm, Toluol- $d_8$ : 137.86 ppm, THF- $d_8$ : 67.57 ppm).<sup>[130]</sup> Bei  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurde Tetramethylsilan als Standard zugesetzt (TMS: 0.00 ppm). Die Messfrequenz, das verwendete Lösungsmittel sowie die Messtemperatur sind aus der jeweiligen Tabelle ersichtlich.

Die Multiplizitäten der auftretenden Signale werden durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett von Dubletts), t (Triplet), dt (Dublett von Triplets), q (Quartett), sept (Septett), m (Multiplet) und br (breites Signal ohne erkennbare Aufspaltung).

### 10.1.7 Massenspektrometrie

Elektrospray-Ionisations-Massenspektren (ESI-MS) wurden an einem *Bruker* „Esquire 3000plus“ mit Ionenfalle aufgenommen. Die Ionenquelle wurde zur positiven Ionisation des Elektrosprays genutzt. Der Scanbereich lag zwischen 50 und 1500 m/z. Die Proben mit Konzentrationen zwischen  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  mol/l wurden in trockenem und entgastem Dichlormethan, Toluol oder THF vermessen. Als Trägergas diente Stickstoff. Das Gerät wurde mittels *Bruker* „EsquireControl 5.3“ Software bedient und die Spektren mithilfe von *Bruker* „DataAnalysis 3.4“ Software angezeigt.

### 10.1.8 Röntgenstrukturanalyse

Die Messung der Festkörperstrukturen erfolgte unter Nutzung eines Diffraktometers des Typs „Gemini Ultra“ der Firma *Oxford Diffraction*. Zur Erstellung der Strukturen wurden das Strukturlösungsprogramm SIR97<sup>[131]</sup> und das Strukturverfeinerungsprogramm SHELXL-97<sup>[132]</sup> verwendet.

### 10.1.9 Röntgenabsorptions-Spektroskopie

Die Messungen wurden an der Beamline BM23 an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Für die Messung der Eisen K-Kante bei 7.112 keV wurde ein Si(111) Doppelkristall-Monochromator verwendet. Alle Spektren wurden in Transmission bei einer Temperatur von 30 K aufgenommen.

Von den Rohdaten wurde ein Victoreen-Polynom subtrahiert, um den Untergrund zu entfernen.<sup>[133][135]</sup> Anschließend wurde der erste Wendepunkt als Ionisationsenergie  $E_0$  bestimmt. Um den atomaren Absorptionsuntergrund zu simulieren wurde ein abschnittsweises Polynom verwendet. Es wurde so angepasst, dass Beiträge bei kleinen Abständen in der Fourier-Transformation minimal werden.

Die erhaltenen Funktionen wurden mit  $k^3$  gewichtet. Die Simulation der Spektren erfolgte mit EXCURVE98, basierend auf folgender Gleichung:<sup>[135][136]</sup>

$$\chi(k) = \sum_j S_0^2(k) F_j(k) \int P_j(r_j) \frac{e^{-\frac{2r_j}{\lambda}}}{kr_j^2} \sin[2kr_j + \delta_j(k)] dr_j$$

Die Genauigkeit liegt für die bestimmten Abstände bei 1 %, für den Debye-Waller-Faktor bei 10 %<sup>[137]</sup> und für die Koordinationszahlen abhängig vom Abstand bei 5-15 %.

### 10.1.10 Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde ein Gerät des Typs „SMP-20“ der Firma *Büchi* verwendet. Die Proben oxidations- und hydrolyseempfindlicher Substanzen wurden unter Schutzgasatmosphäre in einer Glaskapillare unter vermindertem Druck ( $10^{-2}$  mbar) abgeschmolzen. Um die Reproduzierbarkeit der Schmelzpunkte sicher zu stellen, wurde

jede Probe mindestens zweimal vermessen. Zum Erhitzen der Proben wurde Rotitherm-H-Öl mit einem Temperaturbereich von 0 °C bis 250 °C verwendet.

#### **10.1.11 Theoretische Berechnungen**

Die DFT-Berechnungen der Zirconium-Komplexe erfolgten unter Verwendung des B3LYB-Funktional mit dem Programmpaket Gaussian09, Revision C.01.<sup>[138]</sup> Für die Hauptgruppenelemente (C, H) wurde ein Triple- $\zeta$  Basissatz (6-311G<sup>\*\*</sup>)<sup>[113]</sup> verwendet und dieser mit einer Double- $\zeta$  Basis (Stuttgart RSC 1997 ECP)<sup>[114]</sup> für das Übergangsmetall (Zr), welche das effektive Kernpotential berücksichtigt, kombiniert.



## 10.2 Ausgangsverbindungen

Käuflich erwerbbar Verbindungen wurden ohne weitere Behandlung wie erhalten eingesetzt. Dies waren im Einzelnen:

|                              |               |         |                     |
|------------------------------|---------------|---------|---------------------|
| <i>n</i> -Butyllithium       | [109-72-8]    | Aldrich | 1.6 M in Hexan      |
| <i>s</i> -Butyllithium       | [598-30-1]    | Aldrich | 1.4 M in Cyclohexan |
| <i>t</i> -Butyllithium       | [594-19-4]    | Aldrich | 1.7 M in Pentan     |
| Dibromethan                  | [106-93-4]    | Merck   | 99 %                |
| Eisen(II)chlorid, wasserfrei | [7758-94-3]   | Aldrich | 99.9 %              |
| Hexachlorethan               | [67-72-1]     | Acros   | 99 %                |
| Kaliumhydrid                 | [7693-26-7]   | Merck   | 98 %                |
| Lithiumaluminiumhydrid       | [16853-85-3]  | Aldrich | 95 %                |
| Magnesiumsulfat              | [22189-08-8]  | Aldrich | 99 %                |
| Natriumamid                  | [7782-92-5]   | Merck   | 95 %                |
| Silber(I)bromid              | [7785-23-1]   | Aldrich | 99 %                |
|                              |               | Strem   | 99.9 %              |
| Trimethylaluminium           | [75-24-1]     | ABCR    | 98 %                |
| Triethylaluminium            | [97-93-8]     | Acros   | 1.5 M in Pentan     |
| Tripopylaluminium            | [102-67-0]    | Acros   | 0.7 M in Heptan     |
| Zirconium(IV)chlorid         | [100026-11-6] | Aldrich | 99.5 %              |

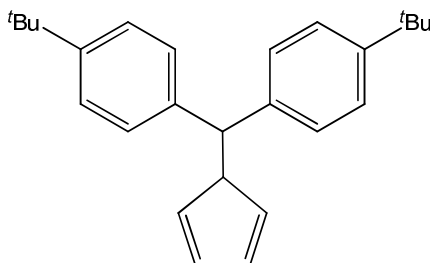
Der Komplex  $(C_7H_7)Zr(Cl)(tmeda)$  (**8**) wurde freundlicherweise von Dr. Andreas Glöckner aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Matthias Tamm (TU Braunschweig) zur Verfügung gestellt, das  $KCp^{BIGc}$  (**61**) von Prof. Dr. Sjoerd Harder (FAU Nürnberg-Erlangen).

Die Synthesen bekannter Vorstufen und Ausgangsverbindungen erfolgten nach allgemeinen Literaturvorschriften:

3,4-Diisopropyl-2,5-dimethyl-cyclopent-2-en-1-on (**28**)<sup>[35]</sup>  
( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II) (**24**)<sup>[48]</sup>  
( $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl)(tetra-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II) (**23**)<sup>[61]</sup>  
Tetrahydrofuran-2,6-diisopropylphenyl-magnesiumbromid (**82**)<sup>[50]</sup>  
Dimethoxyethan-eisen(II)bromid<sup>[115]</sup>  
Dimethoxyethan-nickel(II)bromid <sup>[125]</sup>  
Dimethoxyethan(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)bromid (**77**)<sup>[48]</sup>  
1,1'-Bis(4-*tert*-butylphenyl)(2,4-cyclopentadien-yliden-methylen) (**31**)<sup>[139]</sup>  
Lithium-penta-isopropyl-cyclopentadienid-Etherat (**65**)<sup>[34]</sup>  
Lithiumphenylacetylid (**80**)<sup>[140]</sup>  
Mesityl-magnesiumbromid-Etherat (**20**)<sup>[59]</sup>  
 $\sigma$ -Mesityl(tetra-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II) (**92**)<sup>[64]</sup>  
Natrium-2,4-diisopropyl-2,3-dimethyl-cyclopentadienid (**38**)<sup>[69]</sup>  
Natrium-tetra-isopropyl-cyclopentadienid (**56**)<sup>[34]</sup>  
Natrium-1,2,4-tricyclohexyl-cyclopentadienid (**52**)<sup>[141]</sup>  
Natrium-1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienid (**50**)<sup>[88]</sup>  
Natrium-1,3,4-triisopropyl-2,5-dimethyl-cyclopentadienid (**35**)<sup>[35]</sup>  
Natrium-1,2,4-triisopropyl-cyclopentadienid (**54**)<sup>[34]</sup>  
Natrium-1-*tert*-butyl-indenid (**63**)<sup>[104]</sup>  
3-*tert*-Butyl-inden<sup>[6b]</sup>  
Tetrahydrofuran-eisen(II)iodid<sup>[118]</sup> (Synthese wurde etwas modifiziert:  
Aktivierung des Eisens mit verdünnter HCl statt H<sub>2</sub>)  
Ethylmagnesiumbromid<sup>[142]</sup>

## 10.3 Versuchsbeschreibungen

### 10.3.1 5-Di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-1,3-cyclopentadien (32)

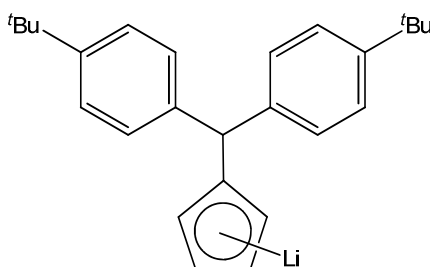


32

Zu einer Lösung von 1,1'-Bis(4-*tert*-butylphenyl)(2,4-cyclopentadien-ylidenmethyl) (**31**) (2.04 g, 6.0 mmol) in THF (60 mL) wurde unter Rühren LiAlH<sub>4</sub> (300 mg, 8.0 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 15 h bei 65 °C gerührt, bis die orangefarbene Suspension farblos wurde. Die farblose Suspension wurde langsam auf eine Mischung aus verdünnter Schwefelsäure (10 %) und Eis gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Toluol (3 x 100 mL) extrahiert. Anschließend wurden die vereinten organischen Phasen mit Wasser (100 mL) gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, bis ein leicht gelbliches Öl erhalten wurde.

*Ausbeute:* 1.88 g (5.46 mmol, 91 %).

### 10.3.2 Lithium-di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-cyclopentadienid (33)



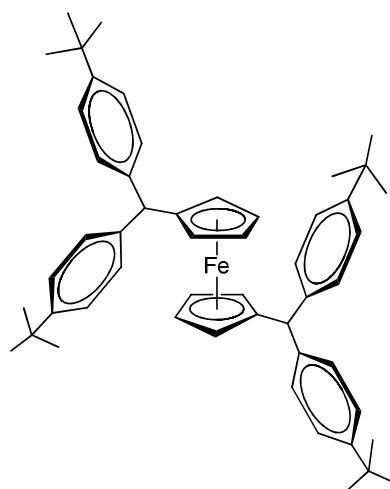
33

Zu einer Lösung von 5-Di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-1,3-cyclopentadien (**32**) (2.06 g, 6.0 mmol) in Diethylether (100 mL) wurde unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von *n*-BuLi

(1.9 mol/L, 3.0 mL, 5.7 mmol) in Hexan zugetropft. Nach Rühren bei 0 °C für 10 min wurde die Mischung auf RT erwärmt und 30 min gerührt, bis die gelbe Lösung zu einer orangefarbenen Suspension wechselte. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan (50 mL) suspendiert, filtriert und mit Pentan (3 x 50 mL) gewaschen, wobei ein farbloses Pulver erhalten wurde.

*Ausbeute:* 1.77 g (5.05 mmol, 84 %).

### 10.3.3 1,1'-Bis[di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-cyclopentadienyl]eisen(II) (34)

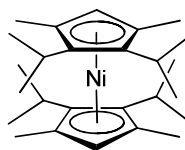


34

Eine Mischung von Lithium-di(4-*tert*-butylphenyl)methyl-cyclopentadienid (**33**) (1.77 g, 5.05 mmol) und wasserfreiem FeCl<sub>2</sub> (659 mg, 5.20 mmol) in THF (250 mL) wurde für 18 h bei RT gerührt, wobei sich die anfangs helle Lösung zunehmend verdunkelte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (5 x 100 mL) extrahiert. Die gelbe Lösung wurde zur Trockene eingengt und der gelbe Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Anschließend wurde das Produkt bei -30 °C in Form gelber Kristalle gewonnen.

*Ausbeute:* 1.16 g (1.56 mmol, 62 %).

### 10.3.4 Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)nickel(II) (40)

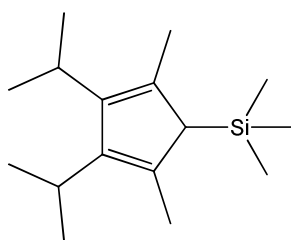


40

Zu einer braunen Suspension von  $\text{NiBr}_2(\text{dme})$  (154 mg, 0.5 mmol) in THF (10 mL) wurde in einem Druckschlenkrohr bei RT unter Rühren eine leicht beigefarbene Suspension von  $\text{Na}_2\text{Cp}$  (**38**) (200 mg, 1.0 mmol) in THF (10 mL) kanüliert. Die Reaktionsmischung färbte sich augenblicklich grün und wurde für 15 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand in Pentan (15 mL) suspendiert. Nachdem sich der Rückstand am Boden abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung abkanüliert und der Rückstand nach der gleichen Prozedur mit Pentan (2 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum auf etwa 5 mL eingengt und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Das gewünschte Produkt konnte in Form grüner Kristalle gewonnen werden.

*Ausbeute:* 169 mg (0.41 mmol, 82 %).

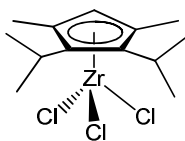
### 10.3.5 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien (41)



41

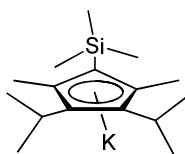
$\text{Na}_2\text{Cp}$  (**38**) (601 mg, 3.0 mmol) wurde in THF (15 mL) gelöst und dazu bei RT unter Rühren  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (391  $\mu\text{l}$ , 332 mg, 3.06 mmol) gegeben. Die entstehende farblose Suspension wurde 24 h bei RT gerührt. Nach Absetzen des Niederschlags wurde die blassgelbe Lösung entfernt und im Vakuum zu einem gelben Öl eingengt.

*Ausbeute:* 457 mg (1.82 mmol, 61 %).

**10.3.6 (2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconiumtrichlorid (42)****42**

Zu einer Suspension von  $\text{ZrCl}_4$  (310 mg, 1.33 mmol) in Dichlormethan (10 mL) wurde bei RT unter Rühren eine Lösung von  $\text{H}_2\text{Cp}^{\text{TMS}}$  (**41**) (332 mg, 1.33 mmol) in Dichlormethan (10 mL) zugegeben. Dabei färbte sich die Reaktionsmischung rasch tiefrot. Nach einer Reaktionszeit von 18 h wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der violette Rückstand mit Dichlormethan (2 x 10 mL) extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten wurden die unlöslichen Bestandteile abzentrifugiert und die violette Lösung im Vakuum getrocknet, wobei ein durchgehend violetter, kristalliner Feststoff erhalten wurde.

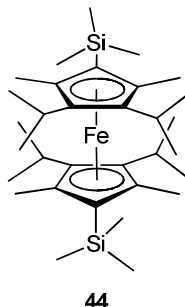
*Ausbeute:* 296 mg (0.79 mmol, 59 %).

**10.3.7 Kalium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienid (43)****43**

Zu einer Lösung von  $\text{H}_2\text{Cp}^{\text{TMS}}$  (**41**) (748 mg, 1.0 mmol) in THF (15 mL) wurde bei RT unter Rühren KH (120 mg, 3.0 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung 3 d bei RT gerührt. Dabei trübte sich die orangefarbene Lösung zusehends ein und es entstand ein farbloser Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (2 x 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Dabei wurde ein blasser, beigefarbener Feststoff gewonnen.

*Ausbeute:* 670 mg (2.32 mmol, 77 %).

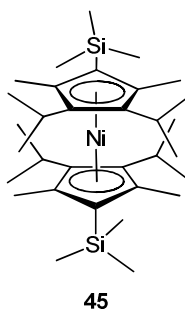
### 10.3.8 Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-eisen(II) (44)



Zu einer Suspension von  $K_2Cp^{TMS}$  (**43**) (866 mg, 3.0 mmol) in THF (50 mL) wurde wasserfreies  $FeCl_2$  (190 mg, 1.5 mmol) unter Rühren zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Die entstandene schwarze Suspension wurde im Vakuum zur Trockene eingengt und mit Pentan (3 x 20 mL) extrahiert. Die orangefarbene Lösung wurde mehrere Tage bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert, wobei das Produkt in Form orangefarbener Nadeln gewonnen werden konnte.

*Ausbeute:* 382 mg (0.68 mmol, 46 %).

### 10.3.9 Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-nickel(II) (45)

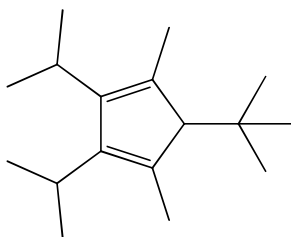


Zu einer Suspension von  $K_2Cp^{TMS}$  (**43**) (866 mg, 3.0 mmol) in THF (50 mL) wurde  $NiBr_2(dme)$  (415 mg, 1.5 mmol) unter Rühren zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Die entstandene dunkelgrün-schwarze Suspension wurde im Vakuum zur Trockene eingengt und mit Pentan (3 x 20 mL) extrahiert. Die erhaltene grüne Lösung wurde

mehrere Tage bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert, wobei das Produkt in Form dunkelgrüner Kristalle gewonnen werden konnte.

Ausbeute: 402 mg (0.71 mmol, 47 %).

### 10.3.10 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-*tert*-butyl-cyclopentadien-Tautomere (46)

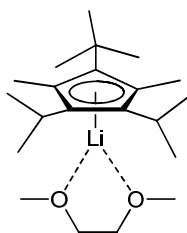


46

Zu einer Lösung von 3,4-Diisopropyl-2,5-dimethyl-cyclopent-2-en-1-on (**28**) (4.86 g, 25 mmol) in Pentan (20 mL) wurde bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  unter Rühren langsam *t*-BuLi (1.7 mol/L, 15.65 mL, 25 mmol) zutropft und für eine Stunde bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wurde auf RT erwärmt und für 15 h bei RT gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit  $\text{HCl}_{\text{verd}}$  (50 mL) hydrolysiert und angesäuert. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Diethylether (2 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein leicht gelbliches Öl erhalten wurde.

Ausbeute: 3.48 g (14.8 mmol, 59 %).

### 10.3.11 Dimethoxyethan-Lithium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-*tert*-butyl-cyclopentadienid (47)



47

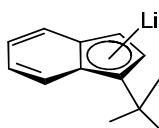
Zu einer Lösung von  $\text{H}_2\text{Cp}'$  (**46**) (1.74 g, 7.40 mmol) in DME (20 mL) wurde bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam *t*-BuLi (1.7 mol/L, 4.30 mL, 7.30 mmol) zutropft und unter Rühren auf RT



erwärmt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 2 d refluxiert. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan (30 mL) suspendiert und nach Filtration mit Pentan (2 x 20 mL) gewaschen, wobei ein beigefarbener Feststoff erhalten wurde.

*Ausbeute:* 350 mg (1.06 mmol, 15 %).

### 10.3.12 Lithium-1-*tert*-butyl-indenid (**48**)

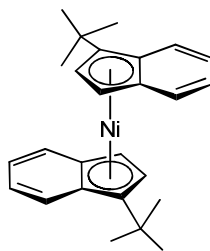


**48**

Zu einer Lösung von HInd' (862 mg, 5.0 mmol) in Diethylether (10 mL) wurde bei 0 °C langsam und unter Rühren eine Lösung von *n*-BuLi (1.6 mol/L, 3.44 mL, 5.5 mmol) in Hexan zugegeben. Nachdem für 19 h bei RT weitergerührt wurde, wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene farblose Rückstand wurde in Pentan (10 mL) suspendiert, über Nacht bei 0 °C gekühlt, filtriert und mit Pentan (3 x 5 mL) gewaschen.

*Ausbeute:* 885 mg (4.97 mmol, 99 %).

### 10.3.13 Bis( $\eta^5$ -1-*tert*-butyl-indenyl)nickel(II) (**49**)



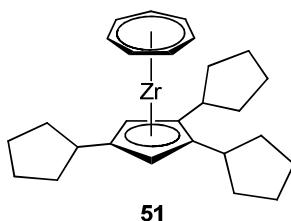
**49**

LiInd' (**48**) (1.78 g, 10.0 mmol) wurde in THF (10 mL) suspendiert und mit NiBr<sub>2</sub>(dme) (1.54 g, 5.0 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 x 10 mL) extrahiert. Das Volumen der Lösung wurde auf etwa 5 mL reduziert.

Nach Kristallisation bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte das Produkt in Form roter Kristalle gewonnen werden.

*Ausbeute:* 323 mg (0.81 mmol, 16 %).

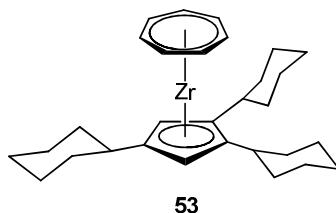
#### 10.3.14 (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienyl)zirconium (51)



In einem Schlenkrohr wurde  $\text{NaCp}^{\text{cpent}}$  (**50**) (176 mg, 0.60 mmol) in THF (15 mL) gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})$  (**8**) (200 mg, 0.60 mmol) in THF (15 mL) langsam mittels Pipette unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich violett und wurde über einen Zeitraum von 80 min auf RT erwärmt. Anschließend wurde die Lösung für 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der violette Rückstand mit Pentan (50 mL) extrahiert und von unlöslichen Bestandteilen abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf 5 mL reduziert. Aus dem konzentrierten Extrakt konnten nach mehreren Tagen bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  violette, nadelförmige Kristalle erhalten werden.

*Ausbeute:* 142 mg (0.32 mmol, 53 %).

#### 10.3.15 (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclohexyl-cyclopentadienyl)zirconium (53)

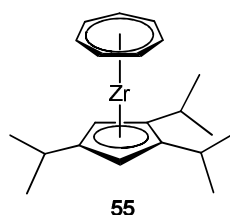


In einem Schlenkrohr wurde  $\text{NaCp}^{\text{chex}}$  (**52**) (201 mg, 0.60 mmol) in THF (15 mL) gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})$  (**8**) (200 mg, 0.60 mmol) in THF (15 mL) langsam mittels Pipette unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich violett und wurde über einen Zeitraum von 80 min auf RT erwärmt. Anschließend

wurde die Lösung für 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der violette Rückstand mit Pentan (50 mL) extrahiert und von unlöslichen Bestandteilen abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf 5 mL reduziert und mehrere Tage bei -30 °C gekühlt, um violette Kristalle zu erhalten.

*Ausbeute:* 161 mg (0.33 mmol, 54 %).

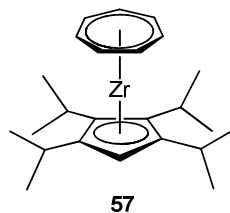
### 10.3.16 (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-triisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium (55)



In einem Schlenkrohr wurde  $\text{Na}^3\text{Cp}$  (**54**) (129 mg, 0.60 mmol) in THF (15 mL) gelöst und bei -78 °C eine Lösung von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})$  (**8**) (200 mg, 0.60 mmol) in THF (15 mL) langsam mittels Pipette unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung färbte sich dunkelrot-braun und wurde über einen Zeitraum von 80 min auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde die Lösung für 3 h bei RT gerührt und färbte sich dabei violett. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der violette Rückstand mit Pentan (50 mL) extrahiert und von unlöslichen Bestandteilen abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf etwa 1/10 des ursprünglichen Volumens eingeeengt und mehrere Tage bei -30 °C gekühlt, um violette, kubische Kristalle zu erhalten.

*Ausbeute:* 135 mg (0.36 mmol, 60 %).

### 10.3.17 (Cycloheptatrienyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium (57)

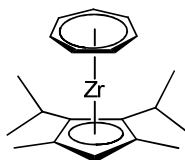


In einem Schlenkrohr wurde  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})$  (**8**) (205 mg, 0.62 mmol) in THF (15 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde  $\text{Na}^4\text{Cp}$  (**56**) (159 mg,

0.62 mmol) in THF (10 mL) gelöst und mittels Pipette unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 80 min auf RT erwärmt wobei sich die anfangs graue Farbe zu violett änderte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (50 mL) extrahiert und zentrifugiert. Nach Abtrennung der überstehenden Lösung wurde das Volumen der Lösung auf etwa 5 mL reduziert. Aus dem konzentrierten Extrakt konnten nach 3 d bei -30 °C violette, nadelförmige Kristalle erhalten werden.

*Ausbeute:* 174 mg (0.42 mmol, 68 %).

### 10.3.18 (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl) zirconium (58)

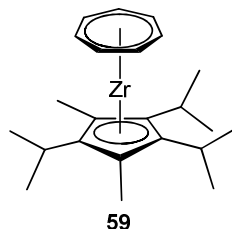


80

In einem Schlenkrohr wurde  $\text{Na}_2\text{Cp}$  (**38**) (120 mg, 0.60 mmol) in THF (10 mL) suspendiert und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})$  (**8**) (200 mg, 0.60 mmol) in THF (10 mL) gelöst und mittels Pipette unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung verfärbte sich augenblicklich violett und wurde über einen Zeitraum von 30 min auf RT erwärmt und anschließend 60 min bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (50 mL) extrahiert und zentrifugiert. Nach Abtrennung der überstehenden Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und ein violettes Pulver erhalten. Analysenreine Proben konnten durch Kristallisation aus Pentan in der Kälte oder durch Sublimation in einer abgeschmolzenen Glasampulle bei  $10^{-3}$  mbar und etwa 120 °C erhalten werden.

*Ausbeute:* 163 mg (0.45 mmol, 76 %).

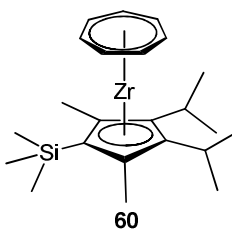
### 10.3.19 (Cycloheptatrienyl)(2,3,5-triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconium (59)



In einem Schlenkrohr wurde  $\text{Na}_2^3\text{Cp}$  (**35**) (145 mg, 0.60 mmol) in THF (10 mL) suspendiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})$  (**8**) (200 mg, 0.60 mmol) in THF (10 mL) gelöst und mittels Pipette unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung verfärbte sich von grau nach grün und wurde über einen Zeitraum von 80 min auf RT erwärmt und anschließend 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel der nun violetten Reaktionsmischung wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (50 mL) extrahiert und zentrifugiert. Nach Abtrennung der überstehenden Lösung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und ein violettes Öl gewonnen. Trotz zahlreicher Versuche konnte das Produkt nicht als Feststoff isoliert werden.

*Ausbeute:* 108 mg (0.27 mmol, 45 %).

### 10.3.20 (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)zirconium (60)

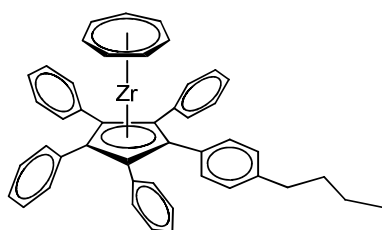


In einem Schlenkrohr wurde  $\text{K}_2^2\text{Cp}^{\text{TMS}}$  (**43**) (173 mg, 0.60 mmol) in THF (15 mL) gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  eine Lösung von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})$  (**8**) (200 mg, 0.60 mmol) in THF (15 mL) langsam mittels Pipette unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung hellte sich von violett nach rosa auf und wurde über einen Zeitraum von 80 min auf RT auftauen

gelassen. Dabei änderte sich die Farbe von rosa über braun nach dunkelrot. Anschließend wurde die Lösung für 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der violette Rückstand mit Pentan (50 mL) extrahiert und von unlöslichen Bestandteilen abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum auf 5 mL reduziert. Aus dem konzentrierten Extrakt konnten nach mehreren Tagen bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  violette, flache Kristalle erhalten werden

*Ausbeute:* 100 mg (0.23 mmol, 39 %).

### 10.3.21 (Cycloheptatrienyl)((*para*-butylphenyl)-tetraphenyl-cyclopentadienyl) zirconium (62)

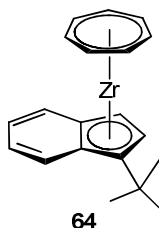


62

In einem Schlenkrohr wurde  $\text{KCp}^{\text{BIGc}}$  (**61**) (324 mg, 0.60 mmol) in THF (15 mL) gelöst und bei RT eine Lösung von  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cl})(\text{tmeda})$  (**8**) (200 mg, 0.60 mmol) in THF (15 mL) langsam mittels Pipette unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 d bei RT gerührt und färbte sich währenddessen dunkelgelb-braun. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der braune Rückstand mit Pentan (10 mL) extrahiert und der Extrakt verworfen. Anschließend wurde der Rückstand mit Toluol (50 mL) extrahiert und von unlöslichen Bestandteilen abzentrifugiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und es konnte ein violetter Feststoff erhalten werden.

*Ausbeute:* 142 mg (0.21 mmol, 35 %).

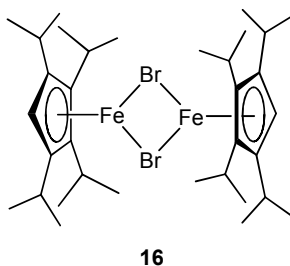
### 10.3.22 (Cycloheptatrienyl)(1-*tert*-butyl-indenyl)zirconium (64)



In einem Schlenkrohr wurde  $(C_7H_7)Zr(Cl)(tmeda)$  (**8**) (234 mg, 0.70 mmol) in THF (15 mL) gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde  $NaInd'$  (**63**) (150 mg, 0.70 mmol) in THF (10 mL) gelöst und mittels Pipette unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über einen Zeitraum von 80 min auf RT erwärmt, wobei sich die anfangs graue Farbe zu rot-violett änderte. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 5 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (50 mL) extrahiert und zentrifugiert. Die überstehende, violette Lösung wurde abgetrennt und deren Volumen auf etwa 5 mL reduziert. Aus dem konzentrierten Extrakt konnten nach 3 d bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  violette, nadelförmige Kristalle erhalten werden.

*Ausbeute:* 117 mg (0.33 mmol, 47 %).

### 10.3.23 Bis[ $(\mu\text{-bromo})$ ](tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (16)

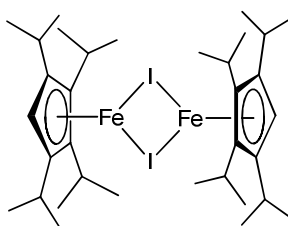


Zu einer beigefarbenen Suspension von  $FeBr_2(dme)$  (8.45 g, 27.7 mmol) in DME (100 mL) wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  langsam  $Na^4Cp$  (**56**) (6.95 g, 27.1 mmol) in DME (75 mL) zugetropft. Dabei wurde eine zunehmende Grünfärbung der Reaktionsmischung beobachtet. Nach zweistündigem Rühren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde auf RT erwärmt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan (100 mL) aufgenommen und zentrifugiert. Die so erhaltene orangefarbene Lösung wurde bis zur beginnenden

Kristallisation eingengt und über Nacht auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die dabei entstandenen Kristalle wurden abgetrennt, nochmals in Pentan (50 mL) gelöst und ein weiteres Mal vom ausfallenden hellen Niederschlag abzentrifugiert. Die so erhaltene orangefarbene Lösung wurde eingengt und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert, wobei orangefarbene Kristalle entstanden.

*Ausbeute:* 5.82 g (7.88 mmol, 58 %).

### 10.3.24 Bis[( $\mu$ -iodo)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (78)



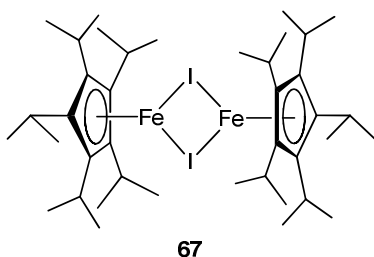
78

Zu einer schwarzen Suspension von  $\text{FeI}_2(\text{thf})_2$  (908 mg, 2.0 mmol) in DME (25 mL) wurde bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  langsam  $\text{Na}^4\text{Cp}$  (**56**) (513 mg, 2.0 mmol) in DME (25 mL) zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde auf RT erwärmt und nochmals eine Stunde bei RT gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Der Rückstand wurde in Pentan (50 mL) aufgenommen und zentrifugiert. Die so erhaltene orangefarbene Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und über Nacht auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Die dabei entstandenen Kristalle wurden abgetrennt, nochmals in Pentan (20 mL) gelöst und ein weiteres Mal vom ausfallenden hellen Niederschlag abzentrifugiert. Die so erhaltene orangefarbene Lösung wurde eingengt und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert, wobei orangefarbene Kristalle entstanden.

*Ausbeute:* 488 mg (0.59 mmol, 59 %).



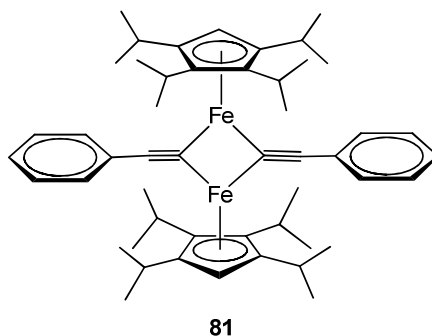
### 10.3.25 Bis[( $\mu$ -iodo)(pentaïsoäpropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (79)



Zu einer schwarzen Suspension von  $\text{FeI}_2(\text{thf})_2$  (908 g, 2.0 mmol) in DME (25 mL) wurde bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  langsam  $^5\text{CpLi}(\text{Et}_2\text{O})$  (**65**) (713 g, 2.0 mmol) in DME (25 mL) zugetropft. Nach zweistündigem Rühren bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  wurde auf RT auftauen gelassen und nochmals 5 h bei RT gerührt, bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde. Der Rückstand wurde in Pentan (50 mL) aufgenommen und zentrifugiert. Die so erhaltene orangefarbene Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und über Nacht auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Die dabei entstandenen Kristalle wurden abgetrennt, nochmals in Pentan (20 mL) gelöst und ein weiteres Mal vom ausfallenden hellen Niederschlag abzentrifugiert. Die so erhaltene orangefarbene Lösung wurde eingengt und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert, wobei orangefarbene Kristalle entstanden.

*Ausbeute:* 438 mg (0.48 mmol, 48 %).

### 10.3.26 Bis[( $\mu$ -phenylacetylido)(tetraïsoäpropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] (81)

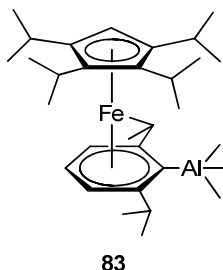


In einem Druckschlenkrohr wurde zu einer Suspension von Lithiumphenylacetylid (**80**) (108 mg, 1.0 mmol) in Pentan (10 mL) unter Rühren bei RT eine Lösung aus  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) (369 mg, 0.5 mmol) in Pentan (10 mL) kanüliert. Die zuvor farblose Suspension verfärbte sich schnell dunkelrot und wurde für 20 h bei RT gerührt. Nachdem

sich der Feststoff abgesetzt hatte, wurde die dunkelrote überstehende Lösung umkanüliert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein sehr kompakter, dunkelroter Feststoff zurückblieb.

*Ausbeute:* 240 mg (0.31 mmol, 62 %).

### 10.3.27 Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-trimethylaluminat) (**83**)

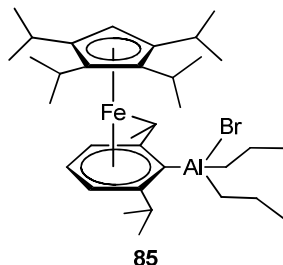


Zu einer Lösung von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) (369 mg, 0.50 mmol) in THF (10 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\text{MgBr}(\text{thf})$  (**82**) (338 mg, 1.0 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Die anfangs rote Lösung hellte sich nach Zugabe der Grignardverbindung nach gelb auf. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (2 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten Pentanextrakte im Vakuum zu einem gelben Feststoff eingeeengt. Dieser literaturbekannte Komplex  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**)<sup>[61]</sup> wurde ohne weitere Aufreinigung und Charakterisierung für die nachfolgende Synthese verwendet.

Zu einer Lösung von  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**) (451 mg, 1.0 mmol) in Pentan (15 mL) wurde bei RT unter Rühren  $\text{AlMe}_3$  (72 mg, 1.0 mmol) in einer Glovebox zugegeben. Die anfangs rote Lösung verfärbte sich nach wenigen Minuten orangerot und wurde für 30 min bei RT gerührt und anschließend 24 h zum Kristallisieren bei RT gelagert, wobei ein rosafarbener, kristalliner Feststoff entstand.

*Ausbeute:* 220 mg (0.42 mmol, 42 %).

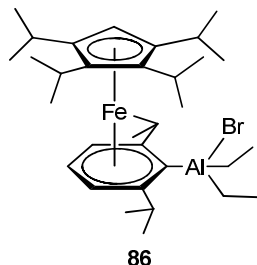
### 10.3.28 Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-bromo-dipropylaluminat) (**85**)



Zu einer Lösung von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**16**) (369 mg, 0.50 mmol) in THF (10 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\text{MgBr}(\text{thf})$  (**82**) (338 mg, 1.0 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Die anfangs rote Lösung hellt sich nach Zugabe der Grignardverbindung nach gelb auf. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (2 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten Pentanextrakte im Vakuum zu einem gelben Feststoff eingeengt. Dieser literaturbekannte Komplex  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**)<sup>[61]</sup> wurde ohne weitere Aufreinigung und Charakterisierung für die nachfolgende Synthese verwendet.

Zu einer Lösung von  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**) (451 mg, 1.0 mmol) in Pentan (15 mL) wurde unter Rühren bei RT eine Lösung von  $\text{AlPr}_3$  (0.67 mL, 1.0 mmol, 1.5 mol/L in Pentan) zugegeben. Die anfangs rote Lösung verfärbte sich nach wenigen Minuten orangerot und wurde für 30 min bei RT gerührt und anschließend 24 h zum Kristallisieren bei RT gelagert, wobei ein rosaroter, kristalliner Feststoff entstand.

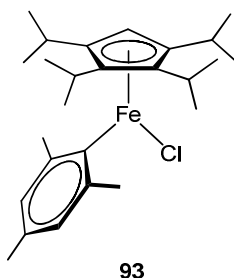
*Ausbeute:* 101 mg (0.16 mmol, 16 %.)

**10.3.29 Tetraisopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-bromo-diethylaluminat) (86)**

Zu einer Lösung von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})]_2$  (**16**) (369 mg, 0.50 mmol) in THF (10 mL) wurde unter Rühren eine Lösung von  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\text{MgBr}(\text{thf})$  (**82**) (338 mg, 1.0 mmol) in THF (5 mL) gegeben. Die anfangs rote Lösung hellte sich nach Zugabe der Grignardverbindung nach gelb auf. Die Reaktionsmischung wurde 5 min bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Pentan (2 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten Pentanextrakte im Vakuum zu einem gelben Feststoff eingengt. Dieser literaturbekannte Komplex  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**)<sup>[61]</sup> wurde ohne weitere Aufreinigung und Charakterisierung für die nachfolgende Synthese verwendet.

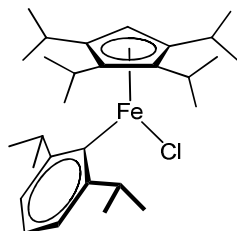
Zu einer Lösung von  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**) (451 mg, 1.0 mmol) in Pentan (15 mL) wurde unter Rühren bei RT eine Lösung von  $\text{AlEt}_3$  (0.67 mL, 1.0 mmol, 1.5 mol/L in Pentan) zugegeben. Die anfangs rote Lösung verfärbte sich nach wenigen Minuten orangerot und wurde für 30 min bei RT gerührt und anschließend 24 h zum Kristallisieren bei RT gelagert, wobei ein rosaroter, kristalliner Feststoff entstand.

*Ausbeute:* 132 mg (0.21 mmol, 21 %.)

**10.3.30 Chloro( $\sigma$ -mesityl)(tetrakisopropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) (93)**

In einem Druckschlenkrohr wurde zu einer Suspension von MesMgBr(Et<sub>2</sub>O) (**20**) (595 mg, 2.0 mmol) in Pentan (10 mL) unter Rühren bei 0 °C eine Lösung von [<sup>4</sup>CpFe(μ-Br)]<sub>2</sub> (**16**) (738 mg, 1.0 mmol) in Pentan (10 mL) kanüliert. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt und für eine Stunde bei RT gerührt. Ein sehr voluminöser Niederschlag wurde abzentrifugiert und die überstehende Lösung abgetrennt. Ohne weitere Charakterisierung des entstandenen literaturbekannten Komplexes <sup>4</sup>CpFe( $\sigma$ -Mes) (**92**)<sup>[64]</sup> wurde die orangefarbene Lösung bei RT zu einer Lösung von C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> (239 mg, 1.0 mmol) in Pentan (5 mL) kanüliert. Die Reaktionsmischung färbte sich rasch dunkel und wurde für 16 h bei RT gerührt. Ein unlösliches Nebenprodukt wurde abzentrifugiert und die schwarze Lösung nach Einengen bei -30 °C kristallisiert. Dabei entstanden schwarze Kristalle. Noch in Form farbloser Kristalle enthaltene Rückstände von C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> konnten durch Sublimation im Vakuum bei leicht erhöhter Temperatur (50 °C) entfernt werden.

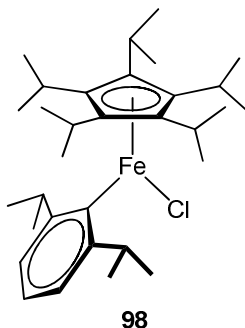
*Ausbeute:* 552 mg (1.24 mmol, 62 %).

**10.3.31 Chloro( $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)-  
eisen(III) (94)**

94

In einem Druckschlenkrohr wurde zu einer Lösung von  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$  (**16**) (369 mg, 0.5 mmol) in THF (10 mL) unter Rühren bei RT eine Lösung von  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\text{MgBr}(\text{thf})$  (**82**) (338 mg, 1.0 mmol) in THF (10 mL) kanüliert. Die Reaktionsmischung hellte sich rasch auf und wurde nach 5 min Rühren bei RT im Vakuum zur Trockene eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Pentan (2 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten Pentanextrakte auf das halbe Volumen eingeeengt. Ohne weitere Charakterisierung des entstandenen literaturbekannten Komplexes  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**23**)<sup>[61]</sup> wurde die orangegelbe Lösung bei RT zu einer Lösung von  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (120 mg, 0.5 mmol) in Pentan (5 mL) kanüliert. Die Reaktionsmischung färbte sich rasch dunkel und wurde für 16 h bei RT gerührt. Der eventuell durch Nebenreaktionen entstandene Niederschlag wurde abzentrifugiert und die schwarze Lösung nach Einengen bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Dabei entstanden schwarze Kristalle.

*Ausbeute:* 150 mg (0.31 mmol, 31 %).

**10.3.32 Chloro-(2,6-diisopropylphenyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)-  
eisen(III) (95)**

In einem Druckschlenkrohr wurde zu einer Lösung von  ${}^5\text{CpFeBr}(\text{dme})$  (**77**) (501 mg, 1.0 mmol) in THF (10 mL) unter Rühren bei RT eine Lösung von  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)\text{MgBr}(\text{thf})$  (**82**) (338 mg, 1.0 mmol) in THF (10 mL) kanüliert und für 3 h auf 75 °C erhitzt. Die Reaktionsmischung ändert ihre Farbe beim Erhitzen nach orangerot. Nach Abkühlen auf RT wurde im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit Pentan (2 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten Pentanextrakte auf das halbe Volumen eingengt. Ohne weitere Charakterisierung des entstandenen literaturbekannten Komplexes  ${}^5\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$  (**24**)<sup>[48]</sup> wurde die orangerote Lösung bei RT zu einer Lösung von  $\text{C}_2\text{Cl}_6$  (120 mg, 0.5 mmol) in Pentan (5 mL) kanüliert. Die Reaktionsmischung färbte sich rasch dunkel und wurde für 16 h bei RT gerührt. Der eventuell durch Nebenreaktionen entstandene Niederschlag wurde abzentrifugiert und die schwarze Lösung nach Einengen bei -30 °C kristallisiert. Dabei entstanden schwarze Kristalle.

*Ausbeute:* 110 mg (0.28 mmol, 28 %).





## 11 Literaturverzeichnis

- [1] N. A. M. Rodger, *The Insatiable Earl: A Life of John Montague, Fourth Earl of Sandwich 1718-1792*, **1994**, W. W. Norton & Co Inc, First Edition.
- [2] T. J. Kealy, P. L. Pauson, *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [3] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
- [4] (a) E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 632; (b) E. Ruch, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 676.
- [5] A. Glöckner, T. Bannenberg, S. Büschel, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6188.
- [6] (a) A. Glöckner, M. Tamm, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2009**, *28*, 7041; (b) A. Glöckner, H. Bauer, M. Maekawa, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, Y. Sun, H. Sitzmann, M. Tamm, M. D. Walter, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6614.
- [7] A. Glöckner, P. Cui, Y. Chen, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 1392.
- [8] M. L. H. Green, D. K. P. Ng, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 439.
- [9] M. Tamm, *Chem. Commun.* **2008**, 3089.
- [10] H. O. van Oven, H. J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *23*, 158.
- [11] H. O. van Oven, C. J. Groenenboom, H. J. Liefde Meijer, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *81*, 379.
- [12] C. Elschenbroich, O. Schiemann, O. Burghaus, K. Harms, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7452.
- [13] S. Büschel, T. Bannenberg, C. G. Hrib, A. Glöckner, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1244.
- [14] J. C. Green, N. Kaltsoyannis, K. H. Sze, M. MacDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1994.
- [15] G. Menconi, N. Kaltsoyannis, *Organometallics* **2005**, *24*, 1189.
- [16] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, R. Schmid, *Organometallics* **2005**, *24*, 3163.
- [17] S. Büschel, A.-K. Jungton, T. Bannenberg, S. Randoll, C. G. Hrib, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2176.

- [18] S. Mohapatra, S. Büschel, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17014.
- [19] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, E. Herdtweck, P. Sirsch, C. Elsevier, J. M. Ernsting, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5646.
- [20] M. Tamm, A. Kunst, E. Herdtweck, *Chem. Commun.* **2005**, 1729.
- [21] M. Tamm, A. Kunst, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, *Organometallics* **2007**, *26*, 417.
- [22] S. Büschel, C. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Organometallics* **2010**, *29*, 671.
- [23] A. Glöckner, T. Bannenberg, M. Tamm, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2009**, *28*, 5866.
- [24] A. Glöckner, A. M. Arif, R. D. Ernst, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 23.
- [25] A. Glöckner, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 4368.
- [26] A. Glöckner, S. Kronig, T. Bannenberg, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 181.
- [27] G. E. Herberich, D. Engelke, W. Pahlmann, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 607.
- [28] A. Glöckner, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6598.
- [29] A. Glöckner, M. Tamm, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 128.
- [30] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [31] (a) H. Sitzmann, T. Dezember, M. Ruck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3293; (b) F. Weber, H. Sitzmann, M. Schultz, C. D. Sofield, R. A. Anderson, *Organometallics* **2002**, *21*, 3139; (c) H. Sitzmann, M. D. Walter, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2421; (d) M. D. Walter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17494.
- [32] (a) H. Sitzmann, *Cood. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 287; (b) M. Wallasch, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2597; (c) D. Bentz, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 3175; (d) F. Pammer, Y. Sun, M. Pagels, D. Weismann, H. Sitzmann, W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3271.
- [33] (a) W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics*, **1986**, *5*, 1285; (b) W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7423; (c) M. D. Walter, D. Bentz, F. Weber, O. Schmitt, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *New J. Chem.* **2007**, *31*, 305;

- [34] eine Übersicht bietet: D. Weismann, D. Saurenz, R. Boese, D. Bläser, G. Wolmershäuser, Y. Sun, H. Sitzmann, *Organometallics* **2011**, *30*, 6351.
- [35] eine Übersicht bietet: V. Quindt, D. Saurenz, O. Schmitt, M. Schär, T. Dezember, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *579*, 376.
- [36] H. Sitzmann, *Z. Naturforsch., B* **1989**, *44*, 1293.
- [37] K. Alder, H.-J. Ache, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 503.
- [38] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 203.
- [39] E. V. Dehmlow, C. Bollmann, *Z. Naturforsch., B* **1993**, *48*, 457.
- [40] (a) C. G. Venier, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2808; (b) R. A. Williams, K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4843.
- [41] L. deVries, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1838.
- [42] J. E. Bercaw, *Ph.D. Thesis* **1971**, University of Michigan, Ann Arbor, Michigan.
- [43] D. Feitler, G. M. Whitesides, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 466.
- [44] U. Burger, A. Delay, F. Mazonod, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2106.
- [45] R. S. Threlkel, J. E. Bercaw, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 1.
- [46] (a) P. Jutzi, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 983; (b) P. Jutzi, *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217; (c) P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1731; (d) P. Jutzi, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1035; (e) P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 1.
- [47] (a) H. Schumann, A. Lentz, *Z. Naturforsch., B* **1994**, *49*, 1717; (b) G. Dyker, J. Heiermann, M. Miura, J.-I. Inoh, S. Pivsa-Art, T. Satoh, M. Nomura, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3426; (c) C. Ruspic, J. R. Moss, M. Schürmann, S. Harder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2121.
- [48] D. Weismann, Y. Sun, Y. Lan, G. Wolmershäuser, A. K. Powell, H. Sitzmann, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4700.
- [49] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1998**, *17*, 483.
- [50] D. Weismann, *Dissertation* **2011**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [51] H. Sitzmann, T. Dezember, W. Kaim, F. Baumann, D. Stalke, J. Kärcher, E. Dormann, H. Winter, C. Wachter, M. Kelemen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3013; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2872.
- [52] M. D. Walter, P. S. White, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1842.
- [53] M. D. Walter, J. Grunenberg, P. S. White, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2120.
- [54] M. D. Walter, P. S. White, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8506.

- [55] M. D. Walter, P. S. White, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 11860.
- [56] A. Glöckner, T. Bannenber, K. Ibrom, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, M. Tamm, *Organometallics* **2012**, *31*, 4480.
- [57] M. Maekawa, C. G. Daniliuc, M. Freytag, P. G. Jones, M. D. Walter, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 10317.
- [58] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [59] M. W. Wallasch, F. Rudolphi, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 11.
- [60] M. W. Wallasch, G. Y. Vollmer, A. Kafiyatullina, G. Wolmershäuser, P. G. Jones, M. Mang, W. Meyer, H. Sitzmann, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 18.
- [61] M. W. Wallasch, D. Weismann, C. Riehn, S. Ambrus, G. Wolmershäuser, A. Lagutschenkov, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 806.
- [62] F. Baumann, E. Dormann, Y. Ehleiter, W. Kaim, J. Kärcher, M. Kelemen, R. Krammer, D. Saurenz, D. Stalke, C. Wachter, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *587*, 267.
- [63] H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 750.
- [64] M. W. Wallasch, *Dissertation* **2002**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [65] R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2135.
- [66] A. Berger, A. de Cian, J.-P. Djukic, J. Fischer, M. Pfeffer, *Organometallics* **2001**, *20*, 3230.
- [67] T. Aoki, Y. Ishii, Y. Mizobe, M. Hidai, *Chem. Lett.* **1991**, 615.
- [68] R. Meyer, M. Schindehutte, P. H. van Rooyen, S. Lotz, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3605.
- [69] J. Becker, *Diplomarbeit* **2012**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [70] H. Sitzmann, T. Dezember, O. Schmitt, F. Weber, G. Wolmershäuser, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *625*, 2241.
- [71] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757.
- [72] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1901**, *23*, 496.
- [73] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1902**, *24*, 597.
- [74] H. Lankamp, W. T. Nautam, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249.
- [75] J. M. McBride, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2009.
- [76] S. Trtica, *Dissertation* **2011**, Universität Hamburg.

- [77] H. M. McConnell, C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **1957**, *27*, 314.
- [78] N. Hebandanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 798.
- [79] J. Blümel, P. Hofmann, F. H. Köhler, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 2.
- [80] J. J. Schneider, U. Denninger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1908.
- [81] S. E. Anderson, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1564.
- [82] M. F. Rettig, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3432.
- [83] H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 105.
- [84] H. P. Fritz, H. J. Keller, K. E. Schwarzhans, *Z. Naturforsch.* **1968**, *B 23*, 298.
- [85] (a) H. P. Fritz, F. H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1971**, *385*, 22; (b) M. Schär, D. Saurenz, F. Zimmer, G. Wolmershäuser, E. Dormann, M. Kelemen, H. Sitzmann, O. M. Heigl, F. H. Köhler, manuscript in preparation, **2013**.
- [86] R. Prins, F. J. Reinders, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4929.
- [87] D. Levy, L. Orgel, *Mol. Phys.* **1960**, *6*, 583.
- [88] S. Schäfer, *Diplomarbeit 2012*, Technische Universität Kaiserslautern.
- [89] A. Martin, M. Mena, F. Palacios, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, C10.
- [90] F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786.
- [91] L.-Z. Xie, H.-M. Sun, D.-M. Hu, Z.-H. Liu, Q. Shen, Y. Zhang, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2585.
- [92] M. E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc. Commun.* **1983**, 1208.
- [94] J. M. O'Connor, C. P. Casey, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307.
- [95] N. N. Turaki, J. M. Huggins, L. Lebioda, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 424.
- [96] P. Caddy, M. Green, L. E. Smart, N. White, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, *19*, 839.
- [97] H. Bönemann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 248.
- [98] T. B. Marder, D. C. Roe, D. Milstein, *Organometallics* **1988**, *7*, 1451.
- [99] S. Guo, R. Hauptmann, F. Belaj, J. J. Schneider, *Z. Kristallogr. NCS* **2007**, *222*, 363.
- [100] C. A. Bradley, S. Flores-Torres, E. Lobkovsky, H. D. Abruña, P. J. Chirik, *Organometallics* **2004**, *23*, 5332.
- [101] F. H. Köhler, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 570.
- [102] G. Wilke, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 756.
- [103] S. A. Westcott, A. K. Kakkar, G. Stringer, N. J. Taylor, T. B. Marder, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 777.

- [104] H. Bauer, Y. Sun, H. Sitzmann, *Acta Cryst.* **2011**, E67, m1184.
- [105] K. A. Bunten, L. Chen, A. L. Fernandez, A. J. Poë, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233-234, 41.
- [106] P. C. Möhring, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 18.
- [107] H. Sitzmann, P. Zhou, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 3. (In Tabelle 1 der Publikation fehlt bei Verbindung 9, die als Referenz dienen kann, ein Dublett bei 1.04 ppm. Dieses Signal geht jedoch aus der Dissertation von P. Zhou hervor und kann zwei äquivalenten Methylgruppen zugeordnet werden.)
- [108] W. D. Luke, A. Streitwieser, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3241;
- [109] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 351
- [110] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 212.
- [111] H. Bauer, A. Glöckner, A. C. Tagne Kuate, S. Schäfer, J. Becker, Y. Sun, M. Tamm, H. Sitzmann, manuscript in preparation, **2013**.
- [112] Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [113] X. Cao, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7348.
- [114] (a) A. Bergner, M. Dolg, W. Kuechle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431; (b) M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 1360; (c) M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, R. M. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5852.
- [115] T. Dezember, *Dissertation* **1996**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [116] W. H. Brown, C. S. Foote, B. L. Iverson, E. V. Anslyn, *Organic Chemistry*, 6<sup>th</sup> edition, Brooks/Cole Cengage Learning, Belmont, **2012**.
- [117] (a) G. Y. Vollmer, *Diplomarbeit* **2003**, Technische Universität Kaiserslautern, **2003**;  
(b) G. Y. Vollmer, H. Bauer, M. W. Wallasch, G. Wolmershäuser, M. Bauer, H. Sitzmann, manuscript in preparation, **2013**.

- [118] R. Job, R. Earl, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1979**, *15*, 81.
- [119] M. Bauer, H. Bertagnolli: X-ray absorption spectroscopy – the Method and its Applications in: R. Schäfer, P. C Schmidt (Ed.): *Methods in Physical Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [120] M. Bauer, C. Gastl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5575.
- [121] S. H. Eitel, M. Bauer, D. Schweinfurth, B. Sarkar, H. Kelm, H.-J. Krüger, W. Frey, R. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4683.
- [122] K. Nicholas, L. S. Bray, R. E. Davis, R. Pettit, *Chem. Comm.* **1971**, 609.
- [123] S.-I. Murahashi, T. Mizoguchi, T. Hosokawa, I. Moritani, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, *14*, 563.
- [124] F. A. Kvietok, B. E. Bursten, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9807.
- [125] Saurenz, *Dissertation* **2000**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [126] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *3*, 104.
- [127] C. H. Winter, X. Zhou, D. A. Dobbs, M. J. Heeg *Organometallics* **1991**, *10*, 210.
- [128] W. L. F. Amarego, C. L. L Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6<sup>th</sup> edition, Butterworth-Heinemann, Elsevier, Oxford, **2003**.
- [129] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823.
- [130] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [131] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435.
- [132] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.
- [133] T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückelmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 690.
- [134] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 14126.
- [135] N. Binsted, F. Mosselmans, *EXCURV98 Manual*, Daresbury, UK.
- [136] N. Binsted, S. S. Hasnain, *J. Synchrotron. Radiat.* **1996**, *3*, 185.
- [137] D. C. Koningsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, D. E. Ramaker, *Top. Catal.* **2000**, *10*, 143.
- [138] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J.

Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.

[139] X. Yang, Y. Zhang, J. Huang, *Appl. Organomet. Chem.* **2006**, *20*, 130.

[140] O. Groß, *Diplomarbeit* **2010**, Technische Universität Kaiserslautern.

[141] J. A. Burman, M. L. Hays, D. J. Burkey, P. S. Tanner, T. P. Hanusa, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 135.

[142] K. Schwetlick, *Organikum*, 23. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.



## 12 Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| <b>Abbildung 2-1.</b> Beispiele eines bimetalischen Komplexes (4) sowie eines trimetalischen Komplexes (5) ....   | 4  |
| <b>Abbildung 2-2.</b> [2]Bis(triethylphosphan)platin-dimethylsilatroticenophan 7 .....  | 5  |
| <b>Abbildung 2-3.</b> Festkörperstruktur von $(C_7H_7)Zr(Im^{DippN})$ (9) .....   | 7  |
| <b>Abbildung 2-4.</b> Festkörperstruktur von $[(C_7H_7)Zr(C_4(CH_3)_4P)]_4Ni$ (10) .....  | 8  |
| <b>Abbildung 2-5.</b> Wichtige Cyclopentadienylliganden: Cp <sup>'''</sup> , <sup>4</sup> Cp und <sup>5</sup> Cp .....  | 11 |
| <b>Abbildung 4-1.</b> Festkörperstruktur von $(tBuPh)_2CHCp)_2Fe$ (34) .....  | 30 |
| <b>Abbildung 4-2.</b> Elementarzelle der Festkörperstruktur von $(tBuPh)_2CHCp)_2Fe$ (34) .....   | 31 |
| <b>Abbildung 4-3.</b> Festkörperstruktur von $(\frac{2}{2}Cp)(\frac{3}{2}Cp)Fe$ (37) .....  | 33 |
| <b>Abbildung 4-4.</b> Festkörperstruktur von $(\frac{2}{2}Cp)_2Fe$ (39) .....   | 35 |
| <b>Abbildung 4-5.</b> Festkörperstruktur von $(\frac{2}{2}Cp)_2Ni$ (40) .....   | 38 |
| <b>Abbildung 4-6.</b> ESI-MS-Spektrum von Versuch 42 .....  | 42 |
| <b>Abbildung 4-7.</b> Gemessenes und simuliertes ESI-MS Spektrum von 42a .....  | 42 |
| <b>Abbildung 4-8.</b> Gemessenes und simuliertes ESI-MS Spektrum von 42e .....  | 43 |
| <b>Abbildung 4-9.</b> Gemessenes und simuliertes ESI-MS Spektrum von 42c .....  | 45 |
| <b>Abbildung 4-10.</b> Festkörperstruktur von $(\frac{2}{2}Cp^{TMS})_2Fe$ (44) .....  | 51 |
| <b>Abbildung 4-11.</b> Festkörperstruktur von $(Ind')_2Ni$ (49) .....   | 59 |
| <b>Abbildung 4-12.</b> Festkörperstruktur von $(Ind')_2Ni$ (49). Seitliche Ansicht zur Veranschaulichung des<br>Faltungswinkels .....                                   | 60 |
| <b>Abbildung 4-13.</b> Wechselwirkung der Ligandorbitale mit den $d_{yz}$ - und $d_{xz}$ -Orbitalen .....   | 62 |
| <b>Abbildung 5-1.</b> Festkörperstrukturen von $(\frac{2}{2}Cp)_2Fe$ (39), $[Cp'''Fe(\mu-Br)]_2$ (15), $[^4CpFe(\mu-Br)]_2$ (16) und<br>$[^5CpFe(\mu-Br)]_2$ (17) ..... | 63 |
| <b>Abbildung 5-2.</b> Festkörperstruktur von $(C_7H_7)Zr(Cp^{pent})$ (51) .....   | 69 |
| <b>Abbildung 5-3.</b> Berechnete Struktur von $(C_7H_7)Zr(Cp^{hex})$ (53) .....   | 73 |
| <b>Abbildung 5-4.</b> Berechnete Struktur von $(C_7H_7)Zr(^3Cp)$ (55) .....   | 77 |
| <b>Abbildung 5-5.</b> Festkörperstruktur von $(C_7H_7)Zr(^4Cp)$ (57) .....  | 83 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Abbildung 5-6.</b> Abwinkelung der Wasserstoffatome am CHT-Liganden und der Isopropylgruppen am Cp-Liganden bei Komplex <b>57</b> .....                | 84  |
| <b>Abbildung 5-7.</b> Vergrößerte Aufnahme sublimierter Kristalle von $(C_7H_7)Zr(\frac{3}{2}Cp)$ ( <b>58</b> ) .....                                     | 88  |
| <b>Abbildung 5-8.</b> Vergrößerte Aufnahme sublimierter Kristalle von $(C_7H_7)Zr(\frac{3}{2}Cp)$ ( <b>58</b> ) .....                                     | 88  |
| <b>Abbildung 5-9.</b> Festkörperstruktur von $(C_7H_7)Zr(\frac{3}{2}Cp)$ ( <b>58</b> ) .....  | 89  |
| <b>Abbildung 5-10.</b> Berechnete Struktur von $(C_7H_7)Zr(\frac{3}{2}Cp)$ ( <b>59</b> ) .....  | 94  |
| <b>Abbildung 5-11.</b> Festkörperstruktur von $(C_7H_7)Zr(\frac{3}{2}Cp^{TMS})$ ( <b>60</b> ) .....   | 99  |
| <b>Abbildung 5-12.</b> Gemessenes und simuliertes ESI-MS-Spektrum von $(C_7H_7)Zr(Cp^{BIGc})$ ( <b>62</b> ) .....   | 103 |
| <b>Abbildung 5-13.</b> Berechnete Struktur von $(C_7H_7)Zr(Cp^{BIGc})$ ( <b>62</b> ) .....  | 105 |
| <b>Abbildung 5-14.</b> Elementarzelle der Festkörperstruktur von $(C_7H_7)Zr(Ind')$ ( <b>64</b> ) .....   | 109 |
| <b>Abbildung 5-15.</b> Festkörperstruktur von $(C_7H_7)Zr(Ind')$ ( <b>64</b> ) .....  | 109 |
| <b>Abbildung 6-1.</b> Festkörperstruktur von $Cp'''Fe(\mu-Br)_2Na(dme)_2$ ( <b>76</b> ) .....   | 120 |
| <b>Abbildung 6-2.</b> $^1H$ -NMR-Spektrum von $[^4CpFe(\mu-Br)]_2$ ( <b>16</b> ) .....  | 121 |
| <b>Abbildung 6-3.</b> Festkörperstruktur von $[^4CpFe(\mu-Br)]_2$ ( <b>16a</b> ) .....  | 124 |
| <b>Abbildung 6-4.</b> Festkörperstruktur von $[^4CpFe(\mu-Br)]_2$ ( <b>16a</b> ) (Sicht entlang der Achse Cp-Fe-Fe-Cp) .....                              | 124 |
| <b>Abbildung 6-5.</b> Festkörperstruktur von $[^4CpFe(\mu-Br)]_2$ ( <b>16b</b> ) (Sicht entlang der Achse Cp-Fe-Fe-Cp) .....                              | 125 |
| <b>Abbildung 6-6.</b> Festkörperstruktur von $[^4CpFe(\mu-Br)]_2$ ( <b>16b</b> ) .....  | 126 |
| <b>Abbildung 6-7.</b> Festkörperstruktur von $[^5CpFe(\mu-Br)]_2$ ( <b>17</b> ) (Sicht entlang der Achse Cp-Fe-Fe-Cp) .....                               | 128 |
| <b>Abbildung 6-8.</b> Festkörperstruktur von $[^5CpFe(\mu-Br)]_2$ ( <b>17</b> ) .....   | 129 |
| <b>Abbildung 6-9.</b> Festkörperstruktur von $[^4CpFe(\mu-I)]_2$ ( <b>78</b> ) .....  | 132 |
| <b>Abbildung 6-10.</b> Festkörperstruktur von $[^4CpFe(\mu-I)]_2$ ( <b>78</b> ) (Sicht entlang der Cp-Fe-Fe-Cp-Achse) .....                               | 133 |
| <b>Abbildung 6-11.</b> XANES-Spektrum von $[^4CpFe(\mu-CCPh)]_2$ ( <b>81</b> ) und Ferrocen .....   | 142 |
| <b>Abbildung 6-12.</b> Experimentelles EXAFS-Spektrum von $[^4CpFe(\mu-CCPh)]_2$ ( <b>81</b> ) und die dazugehörige Fourier transformierte Funktion ..... | 143 |
| <b>Abbildung 7-1.</b> Festkörperstruktur von $^4CpFe(\pi-C_6H_3-2,6-iPr_2-AlMe_3)$ ( <b>83</b> ) .....  | 150 |
| <b>Abbildung 7-2.</b> Festkörperstruktur von $^4CpFe(\pi-C_6H_3-2,6-iPr_2-AlPr_2Br)$ ( <b>85</b> ) .....  | 153 |
| <b>Abbildung 7-3.</b> Festkörperstruktur von $^4CpFe(\pi-C_6H_3-2,6-iPr_2)^+Br^-$ ( <b>88</b> ) .....   | 163 |
| <b>Abbildung 7-4.</b> Festkörperstruktur von $^4CpFe(\pi-C_6H_3-2,6-iPr_2-AlEt_3)$ ( <b>87</b> ) .....  | 164 |

---

|   |     |
|---|-----|
| <b>Abbildung 7-5.</b> Festkörperstruktur von $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-but-2-in})$ ( <b>89</b> ) ..... | 168 |
| <b>Abbildung 7-6.</b> Zuordnung der Kohlenstoffatome C6-C11 des Arylliganden.....                                       | 181 |
| <b>Abbildung 8-1.</b> Festkörperstruktur von $^4\text{CpFe(III)(Mes)Cl}$ ( <b>93</b> ).....                             | 187 |
| <b>Abbildung 8-2.</b> Festkörperstruktur von $^4\text{CpFe(III)(Mes)Cl}$ ( <b>93</b> ) (Sicht auf die Cp-Fe-Achse)..... | 188 |
| <b>Abbildung 8-3.</b> Festkörperstruktur von $^4\text{CpFeBr}_2$ ( <b>97</b> ) .....                                    | 198 |
| <b>Abbildung 8-4.</b> Festkörperstruktur von $^4\text{CpFeBr}_2$ ( <b>97</b> ) (Sicht auf den Cp-Ring) .....            | 199 |
| <b>Abbildung 8-5.</b> Elementarzelle der Festkörperstruktur von $^4\text{CpFeBr}_2$ ( <b>97</b> ) .....                 | 199 |
| <b>Abbildung 9-1.</b> Festkörperstruktur von $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2:\eta^2\text{-but-2-in})$ ( <b>89</b> ) ..... | 213 |
| <b>Abbildung 9-2.</b> Festkörperstruktur von $^4\text{CpFe(III)}(\sigma\text{-Mes)Cl}$ ( <b>93</b> ) .....              | 214 |
| <b>Abbildung 10-1.</b> Typische Reaktionsdurchführung in einem Druckschlenkrohr .....                                   | 218 |



## 13 Schemataverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| <b>Schema 2-1.</b> Trofocen ( $C_7H_7$ )Ti( $C_5H_5$ ) ( <b>1</b> ), Trozircen ( $C_7H_7$ )Zr( $C_5H_5$ ) ( <b>2</b> ) und Trohafcen ( $C_7H_7$ )Hf( $C_5H_5$ ) ( <b>3</b> )... 4   | 4  |
| <b>Schema 2-2.</b> Synthese des [1]Dimethylsilatroticenophans <b>6</b> ..... 5  | 5  |
| <b>Schema 2-3.</b> TMEDA(Cycloheptatrienyl)Zirconiumchlorid <b>8</b> ..... 6  | 6  |
| <b>Schema 2-4.</b> Umsetzung von Methylboratatrozircen ( <b>11</b> ) mit Lewisbasen ( <b>12a</b> , L = PMe <sub>3</sub> , <b>12b</b> , L = DMAP) ... 8  | 8  |
| <b>Schema 2-5.</b> Bis[( $\mu$ -triphenylsiloxy)(cycloheptatrienyl)zirconium] <b>13</b> ..... 9   | 9  |
| <b>Schema 2-6.</b> Qualitatives Molekülorbitaldiagramm eines Übergangsmetall-Cyclopentadienyl-Fragmentes....13  | 13 |
| <b>Schema 2-7.</b> Cp*FeN(Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>14</b> ) nach <i>Siemeling</i> .....15  | 15 |
| <b>Schema 2-8.</b> Cyclopentadienyl-Eisen-Halbsandwichkomplexe mit Cp <sup>'''</sup> ( <b>15</b> ), <sup>4</sup> Cp ( <b>16</b> ) und <sup>5</sup> Cp ( <b>17</b> ) .....15   | 15 |
| <b>Schema 2-9.</b> Synthese von Cp <sup>'''</sup> Fe( $\sigma$ -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -2,4,6-Me <sub>3</sub> ) ( <b>21</b> ) nach <i>Wallasch</i> .....17   | 17 |
| <b>Schema 2-10.</b> Cp <sup>'''</sup> Fe( $\sigma$ -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ) ( <b>22</b> ), <sup>4</sup> CpFe( $\sigma$ -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ) ( <b>23</b> ),<br><sup>5</sup> CpFe( $\sigma$ -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> ) ( <b>24</b> ) .....17 | 17 |
| <b>Schema 2-11.</b> Oxidation von Cp <sup>'''</sup> Fe(II)( $\sigma$ -Mes) ( <b>21</b> ) zu Cp <sup>'''</sup> Fe(III)( $\sigma$ -Mes)Cl ( <b>25</b> ) nach <i>Wallasch</i> .....18  | 18 |
| <b>Schema 2-12.</b> $\sigma/\pi$ -Umlagerung zu Cp <sup>'''</sup> Fe( $\mu,\eta^5:\eta^1$ -Mes)(FeBrCp <sup>'''</sup> ) ( <b>26</b> ) nach <i>Wallasch</i> .....19  | 19 |
| <b>Schema 2-13.</b> $\sigma/\pi$ -Umlagerungsreaktion mit CuCl zu Cp <sup>'''</sup> Fe( $\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -2,4,6-Me <sub>3</sub> -CuCl) ( <b>27-Cl</b> ) nach<br><i>Wallasch</i> .....20   | 20 |
| <b>Schema 3-1.</b> Synthese von 3,4-Diisopropyl-2,5-dimethyl-cyclopent-2-en-1-on ( <b>28</b> ) nach <i>Sitzmann</i> .....21   | 21 |
| <b>Schema 3-2.</b> Bestimmung des Kegelwinkels $\theta$ an Phosphanliganden nach <i>Tolman</i> .....22  | 22 |
| <b>Schema 3-3.</b> Variation der verbrückenden Gruppe bei Eisen-Halbsandwichkomplexen .....23   | 23 |
| <b>Schema 3-4.</b> $\sigma/\pi$ -Umlagerungsreaktion mit AlMe <sub>3</sub> zu <sup>5</sup> CpFe( $\pi$ -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -2,6- <i>i</i> Pr <sub>2</sub> -AlMe <sub>3</sub> ) ( <b>30</b> ) nach <i>Weismann</i> ....23   | 23 |
| <b>Schema 3-5.</b> Oxidation von Cp <sup>'''</sup> Fe(II)( $\sigma$ -Mes) ( <b>21</b> ) zu Cp <sup>'''</sup> Fe(III)( $\sigma$ -Mes)Cl ( <b>25</b> ) nach <i>Wallasch</i> .....24   | 24 |
| <b>Schema 4-1.</b> Synthese von 5-Di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl-1,3-cyclopentadien ( <b>32</b> ) .....26  | 26 |
| <b>Schema 4-2.</b> Synthese von Lithium-di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl-cyclopentadienid ( <b>33</b> ).....27   | 27 |
| <b>Schema 4-3.</b> Synthese von Bis[di(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl-cyclopentadienyl]eisen(II) ( <b>34</b> ) .....28  | 28 |
| <b>Schema 4-4.</b> Synthese von ( $\overset{3}{Cp}$ ) <sub>2</sub> Fe ( <b>36</b> ) nach <i>Sitzmann et al.</i> .....32   | 32 |
| <b>Schema 4-5.</b> Synthese von Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)nickel(II) ( <b>40</b> ).....35   | 35 |
| <b>Schema 4-6.</b> Synthese von 2,3-Diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-1,3-cyclopentadien ( <b>41</b> ) .....39  | 39 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Schema 4-7.</b> Synthese von Trichloro(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirconium ( <b>42</b> ) .....   | 40  |
| <b>Schema 4-8:</b> Fragmentierung und Bestandteile des ESI-MS-Spektrums .....   | 44  |
| <b>Schema 4-9.</b> Synthese von Kalium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienid ( <b>43</b> ) .....   | 47  |
| <b>Schema 4-10.</b> Synthese von Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-<br>eisen(II) ( <b>44</b> ) .....                                      | 48  |
| <b>Schema 4-11.</b> Synthese von Bis(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-cyclopentadienyl)-<br>nickel(II) ( <b>45</b> ) .....                                     | 52  |
| <b>Schema 4-12.</b> Isomere Cyclopentadienylliganden der Summenformel C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> , M = 233.46 g/mol .....  | 54  |
| <b>Schema 4-13.</b> Synthese von DME-Lithium-2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5- <i>tert</i> -butyl-cyclopentadienid<br>( <b>47</b> ) .....                                     | 55  |
| <b>Schema 4-14.</b> Synthese von Bis(η <sup>5</sup> -1- <i>tert</i> -butyl-indenyl)nickel(II) ( <b>49</b> ) .....   | 56  |
| <b>Schema 4-15.</b> Zuordnung der NMR-Signale von (Ind') <sub>2</sub> Ni ( <b>49</b> ) .....  | 57  |
| <b>Schema 5-1.</b> (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )Zr(Cl)(tmeda) ( <b>8</b> ) .....   | 64  |
| <b>Schema 5-2.</b> Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclopentyl-cyclopentadienyl)zirconium ( <b>51</b> ) .....   | 66  |
| <b>Schema 5-3.</b> Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-tricyclohexyl-cyclopentadienyl)zirconium ( <b>53</b> ) .....  | 70  |
| <b>Schema 5-4.</b> Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1,2,4-triisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium ( <b>55</b> ) .....   | 74  |
| <b>Schema 5-5.</b> Synthese von (Cycloheptatrienyl)(tetraisopropyl-cyclopentadienyl)zirconium ( <b>57</b> ) .....   | 79  |
| <b>Schema 5-6.</b> Zuordnung der Atome von (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )Zr( <sup>4</sup> Cp) ( <b>57</b> ) in den <sup>1</sup> H- und <sup>13</sup> C-NMR-Spektren ..... | 81  |
| <b>Schema 5-7.</b> Synthese von (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)<br>zirconium ( <b>58</b> ) .....   | 85  |
| <b>Schema 5-8.</b> Synthese von (Cycloheptatrienyl)(2,3,5-triisopropyl-1,4-dimethyl-cyclopentadienyl)<br>zirconium ( <b>59</b> ) .....                                      | 91  |
| <b>Schema 5-9.</b> Synthese von (Cycloheptatrienyl)(2,3-diisopropyl-1,4-dimethyl-5-trimethylsilyl-<br>cyclopentadienyl)zirconium ( <b>60</b> ) .....                        | 96  |
| <b>Schema 5-10.</b> Synthese von (Cycloheptatrienyl)(( <i>para</i> -butylphenyl)-tetraphenyl-cyclopentadienyl)<br>zirconium ( <b>62</b> ) .....                             | 100 |
| <b>Schema 5-11.</b> Synthese von (Cycloheptatrienyl)(1- <i>tert</i> -butyl-indenyl)zirconium ( <b>64</b> ) .....  | 106 |
| <b>Schema 5-12.</b> Zuordnung der NMR-Signale von (C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )Zr(Ind') ( <b>64</b> ) .....  | 107 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Schema 5-13.</b> Geplante Synthese von (Cycloheptatrienyl)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl) zirconium ( <b>66</b> ).....   | 111 |
| <b>Schema 5-14.</b> Bestimmung der Kegelwinkel $\theta_i$ und $\omega_i$ .....   | 113 |
| <b>Schema 5-15.</b> Übersicht über die untersuchten Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe .....   | 115 |
| <b>Schema 5-16.</b> Abstufung der Cyclopentadienylliganden nach ihrem sterischen Anspruch .....  | 118 |
| <b>Schema 5-17.</b> Abstufung der Substituenten nach ihrem sterischen Anspruch.....  | 118 |
| <b>Schema 6-1.</b> Synthese von Bis[( $\mu$ -bromo)(tetra-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] ( <b>16</b> )<br>nach <i>Dezember</i> .....  | 119 |
| <b>Schema 6-2.</b> Synthese von Bis[( $\mu$ -bromo)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] ( <b>17</b> ).....   | 127 |
| <b>Schema 6-3.</b> Synthese des alternativen $^5\text{CpFeBr-DME}$ -Adduktes <b>77</b> .....   | 127 |
| <b>Schema 6-4.</b> Synthese von Bis[( $\mu$ -iodo)(tetra-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] ( <b>78</b> ) .....   | 130 |
| <b>Schema 6-5.</b> Synthese von Bis[( $\mu$ -iodo)(penta-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] ( <b>79</b> ) .....   | 134 |
| <b>Schema 6-6.</b> Synthese von Bis[( $\mu$ -phenylacetylido)(tetra-isopropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] ( <b>81</b> ).....   | 136 |
| <b>Schema 6-7.</b> Bevorzugte Anordnung der Cyclopentadienylliganden in $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})_2]$ ( <b>81</b> ).....   | 137 |
| <b>Schema 6-8.</b> Zuordnung der Kohlenstoffatome am Phenylacetylidliganden in $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})_2]$ ( <b>81</b> ) .....   | 138 |
| <b>Schema 7-1.</b> Synthese von Penta-isopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-trimethylaluminat) ( <b>30</b> ) nach <i>Weismann</i> .....  | 145 |
| <b>Schema 7-2.</b> Synthese von Tetra-isopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-trimethylaluminat) ( <b>83</b> ).....  | 146 |
| <b>Schema 7-3.</b> Synthese von Tetra-isopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-tripropylaluminat) ( <b>84</b> ) .....   | 152 |
| <b>Schema 7-4.</b> Synthese von Tetra-isopropyl-cyclopentadienyleisen(II)( $\pi$ -2,6-diisopropylphenyl-bromo-diethylaluminat) ( <b>86</b> ).....  | 158 |
| <b>Schema 7-5.</b> Erhaltene Reaktionsprodukte nach Umlagerung von <b>23</b> mit Triethylaluminium.....  | 173 |
| <b>Schema 7-6.</b> Schlenk-Gleichgewicht am Beispiel von Triethylaluminium .....   | 175 |
| <b>Schema 7-7.</b> Zusammenfassung der unterschiedlichen Reaktionsprodukte und -mechanismen bei der Umlagerungsreaktion von $^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$ ( <b>23</b> ) mit Triethylaluminium ..... | 176 |
| <b>Schema 7-8.</b> Strukturformel der beiden Komplexe <b>90</b> und <b>91</b> .....  | 177 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Schema 7-9.</b> Metallierte Aren- (links) und Metall-cyclohexadienyl-yliden-Form (rechts) .....   | 178 |
| <b>Schema 7-10.</b> Auslenkung des Fußpunktes aus der Mitte des Arylringes .....   | 180 |
| <b>Schema 8-1.</b> Synthese von Chloro( $\sigma$ -mesityl)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(III) ( <b>93</b> ) .....                  | 186 |
| <b>Schema 8-2.</b> Synthese von Chloro( $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)<br>eisen(III) ( <b>94</b> )..... | 191 |
| <b>Schema 8-3.</b> Synthese von Chloro( $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl)(pentakispropyl-cyclopentadienyl)<br>eisen(III) ( <b>95</b> )..... | 194 |
| <b>Schema 8-4.</b> Syntheseversuch, aus welchem ${}^4\text{CpFeBr}_2$ ( <b>97</b> ) erhalten wurde .....                                   | 197 |
| <b>Schema 8-5.</b> Versuche zur Synthese von ${}^4\text{CpFeBr}_2$ ( <b>97</b> ) .....   | 200 |
| <b>Schema 8-6.</b> Versuch zur Synthese von ${}^4\text{CpFeI}_2$ .....   | 201 |
| <b>Schema 8-7.</b> Versuch zur Synthese von ${}^5\text{CpFeBr}_2$ .....  | 202 |
| <b>Schema 8-8.</b> Mögliche Struktur der Verbindung <b>98</b> .....  | 203 |
| <b>Schema 9-1.</b> Neue Cyclopentadienylliganden: $\frac{2}{2}\text{Cp}'$ und $\frac{2}{2}\text{Cp}^{\text{TMS}}$ .....                    | 205 |
| <b>Schema 9-2.</b> Neuartige Cyclopentadienylliganden mit Silyl- oder Phosphansubstituenten .....  | 206 |
| <b>Schema 9-3.</b> Darstellung von 3,4-Diisopropyl-2,5-diphenyl-cyclopent-2-en-1-on.....   | 206 |
| <b>Schema 9-4.</b> Übersicht über die untersuchten Cycloheptatrienyl-Zirconium-Komplexe .....  | 207 |
| <b>Schema 9-5.</b> Abstufung der Cyclopentadienylliganden nach ihrem sterischen Anspruch.....  | 208 |
| <b>Schema 9-6.</b> Abstufung der Substituenten nach ihrem sterischen Anspruch.....   | 208 |
| <b>Schema 9-7.</b> Synthese von Bis[( $\mu$ -phenylacetylido)(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(II)] ( <b>81</b> ).....                | 210 |
| <b>Schema 9-8.</b> Mögliche Synthesewege zu $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Cl})]_2$ .....  | 211 |
| <b>Schema 9-9.</b> Erhaltene Reaktionsprodukte nach Umlagerung von <b>23</b> mit Triethylaluminium .....                                   | 212 |
| <b>Schema 9-10.</b> Synthesevorschlag für Dichloro(tetrakispropyl-cyclopentadienyl)eisen(III).....   | 214 |



## 14 Tabellenverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabelle 4-1.</b> GC-Analyse von (( <sup>t</sup> BuPh) <sub>2</sub> CH)CpH ( <b>32</b> ).....  | 26 |
| <b>Tabelle 4-2.</b> GC-Analyse von (( <sup>t</sup> BuPh) <sub>2</sub> CH)CpLi ( <b>33</b> ).....   | 27 |
| <b>Tabelle 4-3.</b> <sup>1</sup> H-NMR-Daten von (( <sup>t</sup> BuPh) <sub>2</sub> CHCp) <sub>2</sub> Fe ( <b>34</b> ).....   | 28 |
| <b>Tabelle 4-4.</b> <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Daten von (( <sup>t</sup> BuPh) <sub>2</sub> CHCp) <sub>2</sub> Fe ( <b>34</b> ).....   | 29 |
| <b>Tabelle 4-5.</b> Elementaranalyse von (( <sup>t</sup> BuPh) <sub>2</sub> CHCp) <sub>2</sub> Fe ( <b>34</b> ).....   | 39 |
| <b>Tabelle 4-6.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von (( <sup>t</sup> BuPh) <sub>2</sub> CHCp) <sub>2</sub> Fe ( <b>34</b> ).....  | 31 |
| <b>Tabelle 4-7.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp)( <sup>3</sup> / <sub>2</sub> Cp)Fe ( <b>37</b> ).....   | 33 |
| <b>Tabelle 4-8.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp) <sub>2</sub> Fe ( <b>39</b> ).....  | 34 |
| <b>Tabelle 4-9.</b> <sup>1</sup> H-NMR-Daten von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp) <sub>2</sub> Ni ( <b>40</b> ).....  | 36 |
| <b>Tabelle 4-10.</b> <sup>1</sup> H-NMR-Daten von Nickelocen (Cp) <sub>2</sub> Ni und 1,1'-Diethyl-octamethylnickelocen (C <sub>5</sub> Me <sub>4</sub> Et) <sub>2</sub> Ni. <b>37</b>   |    |
| <b>Tabelle 4-11.</b> Elementaranalyse von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp) <sub>2</sub> Ni ( <b>40</b> ).....   | 37 |
| <b>Tabelle 4-12.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp) <sub>2</sub> Ni ( <b>40</b> ).....   | 38 |
| <b>Tabelle 4-13.</b> Vergleich der Fe-Cp <sub>cent</sub> -Abstände der Festkörperstrukturen von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp) <sub>2</sub> Fe ( <b>39</b> ), ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp) <sub>2</sub> Co und<br>( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp) <sub>2</sub> Ni ( <b>40</b> )..... | 39 |
| <b>Tabelle 4-14.</b> GC-MS-Analyse von H <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp <sup>TMS</sup> ( <b>41</b> ).....  | 40 |
| <b>Tabelle 4-15.</b> Elementaranalyse von <sup>2</sup> / <sub>2</sub> CpZrCl <sub>3</sub> ( <b>42</b> ).....   | 40 |
| <b>Tabelle 4-16.</b> Bestandteile des ESI-MS-Spektrums von <b>42</b> .....   | 46 |
| <b>Tabelle 4-17.</b> GC-Analyse von K <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp <sup>TMS</sup> ( <b>43</b> ).....   | 47 |
| <b>Tabelle 4-18.</b> <sup>1</sup> H-NMR-Daten von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp <sup>TMS</sup> ) <sub>2</sub> Fe ( <b>44</b> ).....   | 48 |
| <b>Tabelle 4-19.</b> <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H}-NMR-Daten von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp <sup>TMS</sup> ) <sub>2</sub> Fe ( <b>44</b> ).....   | 49 |
| <b>Tabelle 4-20.</b> <sup>29</sup> Si-NMR-Daten von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp <sup>TMS</sup> ) <sub>2</sub> Fe ( <b>44</b> ).....   | 50 |
| <b>Tabelle 4-21.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp <sup>TMS</sup> ) <sub>2</sub> Fe ( <b>44</b> ).....   | 50 |
| <b>Tabelle 4-22.</b> Elementaranalyse von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp <sup>TMS</sup> ) <sub>2</sub> Fe ( <b>44</b> ).....   | 51 |
| <b>Tabelle 4-23.</b> <sup>1</sup> H-NMR-Daten von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp <sup>TMS</sup> ) <sub>2</sub> Ni ( <b>45</b> ).....   | 52 |
| <b>Tabelle 4-24.</b> Elementaranalyse von ( <sup>2</sup> / <sub>2</sub> Cp <sup>TMS</sup> ) <sub>2</sub> Ni ( <b>45</b> ).....   | 53 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabelle 4-25.</b> GC-Analyse von $H_2^2Cp'$ (46) .....  | 55 |
| <b>Tabelle 4-26.</b> GC-Analyse von $Li_2^2Cp'$ (dme) (47) .....   | 55 |
| <b>Tabelle 4-27.</b> $^1H$ -NMR-Daten von $(Ind')_2Ni$ (49) .....  | 57 |
| <b>Tabelle 4-28.</b> $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten von $(Ind')_2Ni$ (49) .....  | 58 |
| <b>Tabelle 4-29.</b> Elementaranalyse von $(Ind')_2Ni$ (49) .....  | 58 |
| <b>Tabelle 4-30.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $(Ind')_2Ni$ (49) .....                | 60 |
| <b>Tabelle 5-1.</b> $^1H$ -NMR-Daten von $(C_7H_7)Zr(Cp^{cpent})$ (51) .....   | 67 |
| <b>Tabelle 5-2.</b> $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten von $(C_7H_7)Zr(Cp^{cpent})$ (51) .....   | 68 |
| <b>Tabelle 5-3.</b> Elementaranalyse von $(C_7H_7)Zr(Cp^{cpent})$ (51) .....   | 68 |
| <b>Tabelle 5-4.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von $(C_7H_7)Zr(Cp^{cpent})$ (51) .....  | 69 |
| <b>Tabelle 5-5.</b> $^1H$ -NMR-Daten von $(C_7H_7)Zr(Cp^{chex})$ (53) .....  | 70 |
| <b>Tabelle 5-6.</b> $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten von $(C_7H_7)Zr(Cp^{chex})$ (53) .....  | 71 |
| <b>Tabelle 5-7.</b> Elementaranalyse von $(C_7H_7)Zr(Cp^{chex})$ (53) .....  | 72 |
| <b>Tabelle 5-8.</b> Energien der berechneten Struktur von $(C_7H_7)Zr(Cp^{chex})$ (53) .....                                   | 72 |
| <b>Tabelle 5-9.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der berechneten Struktur<br>von $(C_7H_7)Zr(Cp^{chex})$ (53) ..... | 73 |
| <b>Tabelle 5-10.</b> $^1H$ -NMR-Daten von $(C_7H_7)Zr(^3Cp)$ (55) .....  | 74 |
| <b>Tabelle 5-11.</b> $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten von $(C_7H_7)Zr(^3Cp)$ (55) .....  | 75 |
| <b>Tabelle 5-12.</b> Elementaranalyse von $(C_7H_7)Zr(^3Cp)$ (55) .....  | 76 |
| <b>Tabelle 5-13.</b> Energien der berechneten Struktur von $(C_7H_7)Zr(^3Cp)$ (55) .....                                       | 77 |
| <b>Tabelle 5-14.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der berechneten Struktur<br>von $(C_7H_7)Zr(^3Cp)$ (55) .....     | 78 |
| <b>Tabelle 5-15.</b> $^1H$ -NMR-Daten von $(C_7H_7)Zr(^4Cp)$ (57) .....  | 80 |
| <b>Tabelle 5-16.</b> $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Daten von $(C_7H_7)Zr(^4Cp)$ (57) .....  | 82 |
| <b>Tabelle 5-17.</b> Elementaranalyse von $(C_7H_7)Zr(^4Cp)$ (57) .....  | 82 |
| <b>Tabelle 5-18.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $(C_7H_7)Zr(^4Cp)$ (57) .....          | 83 |
| <b>Tabelle 5-19.</b> $^1H$ -NMR-Daten von $(C_7H_7)Zr(^2_2Cp)$ (58) .....  | 86 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabelle 5-20.</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2\text{Cp})$ ( <b>58</b> ) .....   | 86  |
| <b>Tabelle 5-21.</b> Elementaranalyse von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2\text{Cp})$ ( <b>58</b> ) .....   | 87  |
| <b>Tabelle 5-22.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2\text{Cp})$ ( <b>58</b> ) ..                      | 90  |
| <b>Tabelle 5-23.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2^3\text{Cp})$ ( <b>59</b> ) .....  | 92  |
| <b>Tabelle 5-24.</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2^3\text{Cp})$ ( <b>59</b> ) .....                                       | 93  |
| <b>Tabelle 5-25.</b> Elementaranalyse von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2^3\text{Cp})$ ( <b>59</b> ) .....   | 93  |
| <b>Tabelle 5-26.</b> Energien der berechneten Struktur von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2^3\text{Cp})$ ( <b>59</b> ) .....  | 94  |
| <b>Tabelle 5-27.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der berechneten Struktur<br>von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2^3\text{Cp})$ ( <b>59</b> ) .....            | 95  |
| <b>Tabelle 5-28.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2^3\text{Cp}^{\text{TMS}})$ ( <b>60</b> ) .....   | 96  |
| <b>Tabelle 5-29.</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2^3\text{Cp}^{\text{TMS}})$ ( <b>60</b> ) .....                          | 97  |
| <b>Tabelle 5-30.</b> $^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2^3\text{Cp}^{\text{TMS}})$ ( <b>60</b> ) .....                                       | 98  |
| <b>Tabelle 5-31.</b> Elementaranalyse von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2^3\text{Cp}^{\text{TMS}})$ ( <b>60</b> ) .....  | 98  |
| <b>Tabelle 5-32.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta_2^3\text{Cp}^{\text{TMS}})$ ( <b>60</b> ) ..... | 99  |
| <b>Tabelle 5-33.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{BIGe}})$ ( <b>62</b> ) .....   | 101 |
| <b>Tabelle 5-34.</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{BIGe}})$ ( <b>62</b> ) .....                                  | 102 |
| <b>Tabelle 5-35.</b> Elementaranalyse von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{BIGe}})$ ( <b>62</b> ) .....  | 103 |
| <b>Tabelle 5-36.</b> Energien der berechneten Struktur von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{BIGe}})$ ( <b>62</b> ) .....   | 104 |
| <b>Tabelle 5-37.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der berechneten Struktur<br>von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Cp}^{\text{BIGe}})$ ( <b>62</b> ) .....       | 104 |
| <b>Tabelle 5-38.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Ind}^1)$ ( <b>64</b> ) .....  | 107 |
| <b>Tabelle 5-39.</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Ind}^1)$ ( <b>64</b> ) .....   | 108 |
| <b>Tabelle 5-40.</b> Elementaranalyse von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Ind}^1)$ ( <b>64</b> ) .....   | 108 |
| <b>Tabelle 5-41.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\text{Ind}^1)$ ( <b>64</b> ) .....                    | 110 |
| <b>Tabelle 5-42.</b> Energien der optimierten Struktur von $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Zr}(\zeta^5\text{Cp})$ ( <b>66</b> ) .....  | 112 |
| <b>Tabelle 5-43.</b> Gemessene Kegelwinkel $\Theta$ und $\Omega$ ( $^\circ$ ) .....   | 116 |

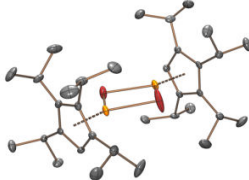
|  |     |
|--|-----|
| <b>Tabelle 6-1.</b> Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$ ( <b>16</b> ).....  | 120 |
| <b>Tabelle 6-2.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$ ( <b>16</b> ) .....  | 122 |
| <b>Tabelle 6-3.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$ ( <b>16a</b> ) .....   | 123 |
| <b>Tabelle 6-4.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$ ( <b>16b</b> ) .....   | 126 |
| <b>Tabelle 6-5.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-Br})_2]$ ( <b>17</b> )   | 129 |
| <b>Tabelle 6-6.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})_2]$ ( <b>78</b> ).....  | 131 |
| <b>Tabelle 6-7.</b> Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})_2]$ ( <b>78</b> ) .....  | 131 |
| <b>Tabelle 6-8.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})_2]$ ( <b>78</b> ) ...  | 132 |
| <b>Tabelle 6-9.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-I})_2]$ ( <b>79</b> ).....  | 135 |
| <b>Tabelle 6-10.</b> Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-I})_2]$ ( <b>79</b> ) .....   | 135 |
| <b>Tabelle 6-11.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})_2]$ ( <b>81</b> ) .....   | 138 |
| <b>Tabelle 6-12.</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})_2]$ ( <b>81</b> ) .....  | 139 |
| <b>Tabelle 6-13.</b> Elementaranalyse von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})_2]$ ( <b>81</b> ).....   | 140 |
| <b>Tabelle 6-14.</b> ESI-MS-Messung von $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})_2]$ ( <b>81</b> ) .....  | 141 |
| <b>Tabelle 6-15.</b> EXAFS-Resultate der Verbindung $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-CCPh})_2]$ ( <b>18</b> ).....   | 142 |
| <b>Tabelle 7-1.</b> Elementaranalyse von ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$ ( <b>83</b> ).....  | 147 |
| <b>Tabelle 7-2.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$ ( <b>83</b> ) .....  | 148 |
| <b>Tabelle 7-3.</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$ ( <b>83</b> ).....                                    | 149 |
| <b>Tabelle 7-4.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlMe}_3)$ ( <b>83</b> ) .....          | 151 |
| <b>Tabelle 7-5.</b> Elementaranalyse von ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)$ ( <b>23</b> ) .....  | 151 |
| <b>Tabelle 7-6.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlPr}_2\text{Br})$ ( <b>85</b> ) ..... | 154 |
| <b>Tabelle 7-7.</b> Elementaranalyse von ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlPr}_2\text{Br})$ ( <b>85</b> ) .....  | 155 |
| <b>Tabelle 7-8.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlPr}_2\text{Br})$ ( <b>85</b> ).....  | 156 |
| <b>Tabelle 7-9.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von ${}^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2\text{Br})$ ( <b>86</b> ).....  | 159 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Tabelle 7-10.</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2\text{Br})$ ( <b>86</b> ).....                 | 161 |
| <b>Tabelle 7-11.</b> Elementaranalyse von $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_2\text{Br})$ ( <b>86</b> ).....   | 162 |
| <b>Tabelle 7-12.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_4\text{-2,6-}i\text{Pr}_2)^+\text{Br}^-$ ( <b>88</b> ) ..... | 163 |
| <b>Tabelle 7-13.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_3)$ ( <b>87</b> )..... | 165 |
| <b>Tabelle 7-14.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_3)$ ( <b>87</b> ) .....  | 166 |
| <b>Tabelle 7-15.</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $^4\text{CpFe}(\pi\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{-AlEt}_3)$ ( <b>87</b> ).....                          | 167 |
| <b>Tabelle 7-16.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2\text{:}\eta^2\text{-but-2-in})$ ( <b>89</b> ) .....                  | 167 |
| <b>Tabelle 7-17.</b> Elementaranalyse von $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2\text{:}\eta^2\text{-but-2-in})$ ( <b>89</b> ) .....   | 170 |
| <b>Tabelle 7-18.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2\text{:}\eta^2\text{-but-2-in})$ ( <b>89</b> ).....   | 171 |
| <b>Tabelle 7-19.</b> $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten von $(^4\text{CpFe})_2(\mu,\eta^2\text{:}\eta^2\text{-but-2-in})$ ( <b>89</b> ) .....   | 172 |
| <b>Tabelle 7-20.</b> Fe-C(Aryl)-Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] von <b>83</b> , <b>85</b> , <b>87</b> und <b>88</b> .....   | 179 |
| <b>Tabelle 7-21.</b> Abstand zwischen Arencentroid und Fußpunkt von <b>83</b> , <b>85</b> , <b>87</b> und <b>88</b> .....   | 181 |
| <b>Tabelle 7-22.</b> C-C-Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] des Arylliganden bei <b>83</b> , <b>85</b> , <b>87</b> und <b>88</b> .....   | 182 |
| <b>Tabelle 7-23.</b> C-C-C-Bindungswinkel [ $^\circ$ ] des Arylliganden bei <b>83</b> , <b>85</b> , <b>87</b> und <b>88</b> .....   | 182 |
| <b>Tabelle 8-1.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $^4\text{CpFe(III)(Mes)Cl}$ ( <b>93</b> ).....  | 187 |
| <b>Tabelle 8-2.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur<br>von $^4\text{CpFe(III)(Mes)Cl}$ ( <b>93</b> ).....  | 188 |
| <b>Tabelle 8-3.</b> Elementaranalyse von $^4\text{CpFe(III)(Mes)Cl}$ ( <b>93</b> ) .....  | 189 |
| <b>Tabelle 8-4.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $^4\text{CpFe(III)(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{)Cl}$ ( <b>94</b> ).....   | 192 |
| <b>Tabelle 8-5.</b> Elementaranalyse von $^4\text{CpFe(III)(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{)Cl}$ ( <b>94</b> ).....  | 192 |
| <b>Tabelle 8-6.</b> $^1\text{H}$ -NMR-Daten von $^5\text{CpFe(III)(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{)Cl}$ ( <b>95</b> ).....   | 195 |
| <b>Tabelle 8-7.</b> Elementaranalyse von $^5\text{CpFe(III)(C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}i\text{Pr}_2\text{)Cl}$ ( <b>95</b> ).....  | 195 |
| <b>Tabelle 8-8.</b> Ausgewählte Bindungswinkel und Abstände der Festkörperstruktur von $^4\text{CpFeBr}_2$ ( <b>97</b> ) .....  | 199 |
| <b>Tabelle 8-9.</b> Elementaranalyse des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung<br>von $^5\text{CpFeBr(dme)}$ ( <b>77</b> ) mit AgBr .....  | 202 |

**Tabelle 10-1.** Zusammenstellung der verwendeten Lösungs- und Trockenmittel.....217

## 15 Anhang

### 15.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 16 (1251o)

|                                   |  |   |  |
|-----------------------------------|--|---|--|
| Identification code               | 1251o  |  |  |
| Empirical formula                 | C <sub>85</sub> H <sub>145</sub> Br <sub>5</sub> Fe <sub>5</sub> |   |  |
| Formula weight                    | 1845.81  |   |  |
| Temperature                       | 150(2) K   |   |  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |   |  |
| Crystal system                    | Triclinic  |   |  |
| Space group                       | P -1   |   |  |
| Unit cell dimensions              | a = 12.5854(3) Å<br>b = 18.1282(4) Å<br>c = 20.3585(6) Å         |   | α = 72.310(2)°<br>β = 89.508(2)°<br>γ = 84.240(2)° |
| Volume                            | 4401.66(19) Å <sup>3</sup>                                       |   |  |
| Z                                 | 2  |   |  |
| Density (calculated)              | 1.393 Mg/m <sup>3</sup>  |   |  |
| Absorption coefficient            | 9.394 mm <sup>-1</sup>   |   |  |
| F(000)                            | 1920   |   |  |
| Crystal colour and habit          | Red block  |   |  |
| Crystal size                      | 0.20 x 0.18 x 0.16 mm <sup>3</sup>                               |   |  |
| Theta range for data collection   | 3.53 to 62.69°   |   |  |
| Index ranges                      | -13 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23                         |   |  |
| Reflections collected             | 34641  |   |  |
| Independent reflections           | 14016 [R(int) = 0.0246]  |   |  |
| Completeness to theta = 62.69°    | 99.3 %   |   |  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                      |   |  |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.59959  |   |  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                      |   |  |
| Data / restraints / parameters    | 14016 / 0 / 896  |   |  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.050  |   |  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0330, wR2 = 0.0821  |   |  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0384, wR2 = 0.0855  |   |  |
| Largest diff. peak and hole       | 2.209 and -2.642 e.Å <sup>-3</sup>                               |   |  |

#### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

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

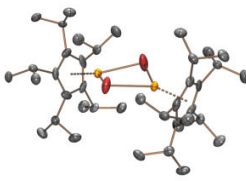
$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

#### Notes on the refinement of 1251o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 17 (1142o)

|                                   |   |   |
|-----------------------------------|---|---|
| Identification code               | 1142o   |  |
| Empirical formula                 | C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> Br <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> |   |
| Formula weight                    | 822.48  |   |
| Temperature                       | 150(2) K  |   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |   |
| Crystal system                    | Monoclinic  |   |
| Space group                       | P2 <sub>1</sub> /n  |   |
| Unit cell dimensions              | a = 11.8778(6) Å<br>b = 14.9049(9) Å<br>c = 24.1796(11) Å       |   |
| Volume                            | 4228.7(4) Å <sup>3</sup>  |   |
| Z                                 | 4   |   |
| Density (calculated)              | 1.292 Mg/m <sup>3</sup>   |   |
| Absorption coefficient            | 7.874 mm <sup>-1</sup>  |   |
| F(000)                            | 1728  |   |
| Crystal colour and habit          | red prism   |   |
| Crystal size                      | 0.11 x 0.04 x 0.03 mm <sup>3</sup>                              |   |
| Theta range for data collection   | 3.50 to 62.71°  |   |
| Index ranges                      | -13 ≤ h ≤ 13, -17 ≤ k ≤ 16, -26 ≤ l ≤ 27                        |   |
| Reflections collected             | 21257   |   |
| Independent reflections           | 6747 [R(int) = 0.0613]  |   |
| Completeness to theta = 62.71°    | 99.6 %  |   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)                     |   |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.22956   |   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>                     |   |
| Data / restraints / parameters    | 6747 / 127 / 508  |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.764   |   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0344, wR2 = 0.0671                                       |   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0684, wR2 = 0.0721                                       |   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.510 and -0.356 e.Å <sup>-3</sup>                              |   |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}$$

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

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

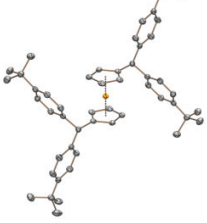
n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 1142o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.



### 15.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 34 (10235o)

|                                   |   |   |                                      |
|-----------------------------------|---|---|--------------------------------------|
| Identification code               | 10235o  |  |                                      |
| Empirical formula                 | C <sub>52</sub> H <sub>62</sub> Fe                      |   |                                      |
| Formula weight                    | 742.87  |   |                                      |
| Temperature                       | 150(2) K  |   |                                      |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |   |                                      |
| Crystal system                    | Monoclinic  |   |                                      |
| Space group                       | P2 <sub>1</sub> /n                                      |   |                                      |
| Unit cell dimensions              | a = 6.0893(2) Å<br>b = 30.7616(8) Å<br>c = 11.0983(3) Å |   | α = 90°<br>β = 98.982(3)°<br>γ = 90° |
| Volume                            | 2053.40(10) Å <sup>3</sup>                              |   |                                      |
| Z                                 | 2   |   |                                      |
| Density (calculated)              | 1.201 Mg/m <sup>3</sup>                                 |   |                                      |
| Absorption coefficient            | 3.186 mm <sup>-1</sup>                                  |   |                                      |
| F(000)                            | 800   |   |                                      |
| Crystal colour and habit          | yellow plate  |   |                                      |
| Crystal size                      | 0.18 x 0.13 x 0.09 mm <sup>3</sup>                      |   |                                      |
| Theta range for data collection   | 2.87 to 62.66°  |   |                                      |
| Index ranges                      | -6 ≤ h ≤ 5, -31 ≤ k ≤ 35, -12 ≤ l ≤ 12                  |   |                                      |
| Reflections collected             | 12754   |   |                                      |
| Independent reflections           | 3267 [R(int) = 0.0284]                                  |   |                                      |
| Completeness to theta = 62.66°    | 99.6 %  |   |                                      |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.88858                                     |   |                                      |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |   |                                      |
| Data / restraints / parameters    | 3267 / 0 / 247  |   |                                      |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.009   |   |                                      |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0273, wR2 = 0.0696                               |   |                                      |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0328, wR2 = 0.0705                               |   |                                      |
| Largest diff. peak and hole       | 0.165 and -0.288 e.Å <sup>-3</sup>                      |   |                                      |

#### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

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

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

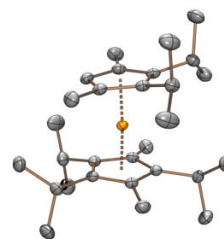
n = number of reflections; p = number of parameters

#### Notes on the refinement of 10235o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 37 (12158o)

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Identification code               | 12158o  |
| Empirical formula                 | C <sub>29</sub> H <sub>48</sub> Fe                      |
| Formula weight                    | 452.52  |
| Temperature                       | 150(2) K  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |
| Crystal system                    | Monoclinic  |
| Space group                       | P2 <sub>1</sub> /c                                      |
| Unit cell dimensions              | a = 17.2644(2) Å<br>b = 9.3620(1) Å<br>c = 15.8268(2) Å |
| Volume                            | 2546.03(5) Å <sup>3</sup>                               |
| Z                                 | 4   |
| Density (calculated)              | 1.181 Mg/m <sup>3</sup>                                 |
| Absorption coefficient            | 4.814 mm <sup>-1</sup>                                  |
| F(000)                            | 992   |
| Crystal colour and habit          | Orange prism  |
| Crystal size                      | 0.17 x 0.12 x 0.08 mm <sup>3</sup>                      |
| Theta range for data collection   | 5.15 to 62.65°  |
| Index ranges                      | -19 ≤ h ≤ 19, -8 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 18                 |
| Reflections collected             | 17975   |
| Independent reflections           | 4075 [R(int) = 0.0284]                                  |
| Completeness to theta = 62.65°    | 99.8 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                         |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.47542                                     |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |
| Data / restraints / parameters    | 4075 / 0 / 285  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.089   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0257, wR2 = 0.0693                               |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0293, wR2 = 0.0703                               |
| Largest diff. peak and hole       | 0.198 and -0.258 e.Å <sup>-3</sup>                      |



$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 95.563(1)^\circ$$

$$\gamma = 90^\circ$$

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}$$

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

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

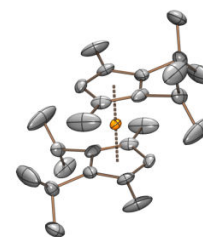
n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 12158o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 39 (12160o)

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Identification code               | 12160o  |
| Empirical formula                 | C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> Fe                      |
| Formula weight                    | 410.45  |
| Temperature                       | 150(2) K  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |
| Crystal system                    | Monoclinic  |
| Space group                       | P 21/n  |
| Unit cell dimensions              | a = 11.2957(2) Å<br>b = 7.9764(2) Å<br>c = 12.8488(3) Å |
| Volume                            | 1155.18(4) Å <sup>3</sup>                               |
| Z                                 | 2   |
| Density (calculated)              | 1.180 Mg/m <sup>3</sup>                                 |
| Absorption coefficient            | 5.257 mm <sup>-1</sup>                                  |
| F(000)                            | 448   |
| Crystal colour and habit          | Yellow needle   |
| Crystal size                      | 0.27 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>                      |
| Theta range for data collection   | 5.05 to 62.59°  |
| Index ranges                      | -12 ≤ h ≤ 12, -8 ≤ k ≤ 9, -10 ≤ l ≤ 14                  |
| Reflections collected             | 7118  |
| Independent reflections           | 1846 [R(int) = 0.0244]                                  |
| Completeness to theta = 62.59°    | 99.9 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                         |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.51100                                     |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |
| Data / restraints / parameters    | 1846 / 86 / 146   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.054   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0368, wR2 = 0.1002                               |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0444, wR2 = 0.1037                               |
| Largest diff. peak and hole       | 0.288 and -0.308 e.Å <sup>-3</sup>                      |



$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 93.751(2)^\circ$$

$$\gamma = 90^\circ$$

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

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

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

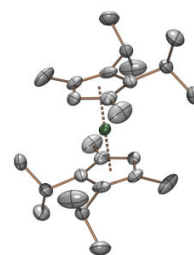
n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 12160o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 40 (1335o)

|                                   |   |
|-----------------------------------|---|
| Identification code               | 1335o   |
| Empirical formula                 | C <sub>26</sub> H <sub>42</sub> Ni                      |
| Formula weight                    | 413.31  |
| Temperature                       | 150(2) K  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |
| Crystal system                    | Monoclinic  |
| Space group                       | P2 <sub>1</sub> /n                                      |
| Unit cell dimensions              | a = 11.4070(4) Å<br>b = 7.9794(3) Å<br>c = 12.9898(4) Å |
| Volume                            | 1176.88(7) Å <sup>3</sup>                               |
| Z                                 | 2   |
| Density (calculated)              | 1.166 Mg/m <sup>3</sup>                                 |
| Absorption coefficient            | 1.211 mm <sup>-1</sup>                                  |
| F(000)                            | 452   |
| Crystal colour and habit          | Green plate   |
| Crystal size                      | 0.20 x 0.08 x 0.04 mm <sup>3</sup>                      |
| Theta range for data collection   | 4.93 to 62.64°  |
| Index ranges                      | -11 ≤ h ≤ 13, -4 ≤ k ≤ 9, -11 ≤ l ≤ 14                  |
| Reflections collected             | 3542  |
| Independent reflections           | 1870 [R(int) = 0.0209]                                  |
| Completeness to theta = 62.64°    | 99.3 %  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                         |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.98776                                     |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |
| Data / restraints / parameters    | 1870 / 140 / 157  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.034   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0393, wR2 = 0.1045                               |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0437, wR2 = 0.1082                               |
| Largest diff. peak and hole       | 0.348 and -0.242 e.Å <sup>-3</sup>                      |



$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 95.511(3)^\circ$$

$$\gamma = 90^\circ$$

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}$$

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

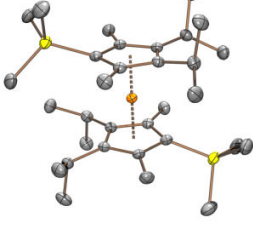
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 1335o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 44 (12100o)

|                                   |  |   |                                       |
|-----------------------------------|--|---|---------------------------------------|
| Identification code               | 12100o   |  |                                       |
| Empirical formula                 | C <sub>32</sub> H <sub>58</sub> FeSi <sub>2</sub>        |   |                                       |
| Formula weight                    | 554.81   |   |                                       |
| Temperature                       | 150(2) K   |   |                                       |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |   |                                       |
| Crystal system                    | Monoclinic   |   |                                       |
| Space group                       | P2 <sub>1</sub> /c                                       |   |                                       |
| Unit cell dimensions              | a = 10.6334(1) Å<br>b = 15.0744(2) Å<br>c = 20.4795(3) Å |   |                                       |
|                                   |  |   | α = 90°<br>β = 103.376(1)°<br>γ = 90° |
| Volume                            | 3193.65(7) Å <sup>3</sup>                                |   |                                       |
| Z                                 | 4  |   |                                       |
| Density (calculated)              | 1.154 Mg/m <sup>3</sup>                                  |   |                                       |
| Absorption coefficient            | 4.616 mm <sup>-1</sup>                                   |   |                                       |
| F(000)                            | 1216   |   |                                       |
| Crystal colour and habit          | Orange plate   |   |                                       |
| Crystal size                      | 0.22 x 0.14 x 0.07 mm <sup>3</sup>                       |   |                                       |
| Theta range for data collection   | 3.68 to 62.69°   |   |                                       |
| Index ranges                      | -6 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -23 ≤ l ≤ 23                  |   |                                       |
| Reflections collected             | 23145  |   |                                       |
| Independent reflections           | 5109 [R(int) = 0.0315]                                   |   |                                       |
| Completeness to theta = 62.69°    | 99.7 %   |   |                                       |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                          |   |                                       |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.62687                                      |   |                                       |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>              |   |                                       |
| Data / restraints / parameters    | 5109 / 0 / 334   |   |                                       |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.993  |   |                                       |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0269, wR2 = 0.0706                                |   |                                       |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0317, wR2 = 0.0715                                |   |                                       |
| Largest diff. peak and hole       | 0.239 and -0.291 e.Å <sup>-3</sup>                       |   |                                       |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

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

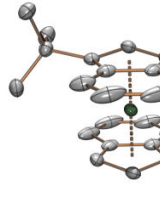
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 12100o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 49 (10212o)

|                                   |   |   |
|-----------------------------------|---|---|
| Identification code               | 10212o  |  |
| Empirical formula                 | C <sub>26</sub> H <sub>30</sub> Ni                      |   |
| Formula weight                    | 401.21  |   |
| Temperature                       | 150(2) K  |   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |   |
| Crystal system                    | Triclinic   |   |
| Space group                       | P-1   |   |
| Unit cell dimensions              | a = 9.8116(5) Å<br>b = 10.9631(7) Å<br>c = 11.1658(7) Å |   |
|                                   | α = 68.800(6)°<br>β = 67.085(5)°<br>γ = 85.212(4)°      |   |
| Volume                            | 1029.10(11) Å <sup>3</sup>                              |   |
| Z                                 | 2   |   |
| Density (calculated)              | 1.295 Mg/m <sup>3</sup>                                 |   |
| Absorption coefficient            | 1.383 mm <sup>-1</sup>                                  |   |
| F(000)                            | 428   |   |
| Crystal colour and habit          | red prism   |   |
| Crystal size                      | 0.11 x 0.07 x 0.04 mm <sup>3</sup>                      |   |
| Theta range for data collection   | 4.34 to 62.64°  |   |
| Index ranges                      | -9 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -12 ≤ l ≤ 12                 |   |
| Reflections collected             | 8813  |   |
| Independent reflections           | 3283 [R(int) = 0.0217]                                  |   |
| Completeness to theta = 62.64°    | 99.5 %  |   |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.67499                                     |   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |   |
| Data / restraints / parameters    | 3283 / 0 / 253  |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.073   |   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0266, wR2 = 0.0736                               |   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0308, wR2 = 0.0752                               |   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.242 and -0.252 e.Å <sup>-3</sup>                      |   |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

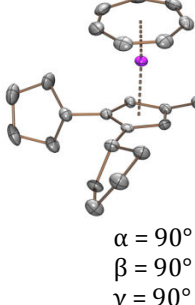
$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{number of reflections}; p = \text{number of parameters}$$

### Notes on the refinement of 10212o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 51 (1322o)

|                                   |  |   |
|-----------------------------------|--|---|
| Identification code               | 1322o  |  |
| Empirical formula                 | C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> Zr                       |   |
| Formula weight                    | 451.78   |   |
| Temperature                       | 150(2) K   |   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |   |
| Crystal system                    | Orthorhombic   |   |
| Space group                       | Pna2 <sub>1</sub>  |   |
| Unit cell dimensions              | a = 20.8280(2) Å<br>b = 11.2237(1) Å<br>c = 18.7759(2) Å |   |
| Volume                            | 4389.19(7) Å <sup>3</sup>                                |   |
| Z                                 | 8  |   |
| Density (calculated)              | 1.367 Mg/m <sup>3</sup>                                  |   |
| Absorption coefficient            | 4.147 mm <sup>-1</sup>                                   |   |
| F(000)                            | 1904   |   |
| Crystal colour and habit          | Violet plate   |   |
| Crystal size                      | 0.19 x 0.12 x 0.04 mm <sup>3</sup>                       |   |
| Theta range for data collection   | 4.25 to 62.78°   |   |
| Index ranges                      | -23 ≤ h ≤ 23, -12 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 21                  |   |
| Reflections collected             | 17862  |   |
| Independent reflections           | 6228 [R(int) = 0.0264]                                   |   |
| Completeness to theta = 62.78°    | 99.5 %   |   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                          |   |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.44798                                      |   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>              |   |
| Data / restraints / parameters    | 6228 / 106 / 597   |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.074  |   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0231, wR2 = 0.0594                                |   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0237, wR2 = 0.0599                                |   |
| Absolute structure parameter      | 0.637(8)   |   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.483 and -0.251 e.Å <sup>-3</sup>                       |   |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

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

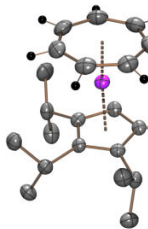
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 1322o.

The measured crystal was a racemic twin. The hydrogen atoms on the aromatic rings were found and refined with individual isotropic displacement parameters. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 57 (101560)

|  |   |   |
|--|---|---|
| Identification code                              | 101560  |  |
| Empirical formula                                | C <sub>24</sub> H <sub>36</sub> Zr                      |   |
| Formula weight                                   | 415.75  |   |
| Crystal colour and habit                         | violet needle   |   |
| Crystal size (mm)                                | 0.26 x 0.04 x 0.03                                      |   |
| Temperature (K)                                  | 150(2)  |   |
| Wavelength (Å)                                   | 1.54184   |   |
| Crystal system                                   | Monoclinic  |   |
| Space group                                      | P2 <sub>1</sub> /c                                      |   |
| Unit cell dimensions                             | a = 15.0646(3) Å<br>b = 8.6396(2) Å<br>c = 16.4412(3) Å |   |
| Volume (Å <sup>3</sup> )                         | 2139.86(8)  |   |
| Z  | 4   |   |
| Calculated density (Mg/m <sup>3</sup> )          | 1.290   |   |
| Absorption coefficient (mm <sup>-1</sup> )       | 4.202   |   |
| F(000)   | 880   |   |
| Theta-range for data collection (°)              | 3.98/62.68  |   |
| Index ranges                                     | -17 ≤ h ≤ 17, -9 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 11                  |   |
| Reflections collected                            | 14368   |   |
| Independent reflections                          | 3426 (R <sub>int</sub> = 0.0492)                        |   |
| Completeness to theta = 62.68°                   | 99.7 %  |   |
| Absorption correction                            | analytical  |   |
| Max. and min. transmission                       | 0.887 and 0.551   |   |
| Refinement method                                | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |   |
| Data/restraints/parameters                       | 3426/0/235  |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>                | 1.025   |   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]                      | R <sub>1</sub> = 0.0354, wR <sub>2</sub> = 0.0921       |   |
| R indices (all data)                             | R <sub>1</sub> = 0.0388, wR <sub>2</sub> = 0.0933       |   |
| Largest diff. peak and hole (e·Å <sup>-3</sup> ) | 1.521/-0.296  |   |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c\|}{\sum |F_o|}$$

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

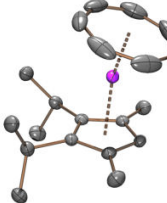
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{number of reflections; } p = \text{number of parameters}$$

### Notes on the refinement of 101560.

The crystal is twinned. All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.



## 15.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 58 (11241o)

|                                   |  |   |
|-----------------------------------|--|---|
| Identification code               | 11241o   |  |
| Empirical formula                 | C <sub>20</sub> H <sub>28</sub> Zr                       |   |
| Formula weight                    | 359.64   |   |
| Temperature                       | 150(2) K   |   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |   |
| Crystal system                    | Orthorhombic   |   |
| Space group                       | Pbca   |   |
| Unit cell dimensions              | a = 13.8451(1) Å<br>b = 15.7176(1) Å<br>c = 31.7801(3) Å |   |
| Volume                            | 6915.72(9) Å <sup>3</sup>                                |   |
| Z                                 | 16   |   |
| Density (calculated)              | 1.382 Mg/m <sup>3</sup>                                  | α = 90°   |
| Absorption coefficient            | 5.117 mm <sup>-1</sup>                                   | β = 90°   |
| F(000)                            | 3008   | γ = 90°   |
| Crystal size                      | 0.12 x 0.12 x 0.04 mm <sup>3</sup>                       |   |
| Crystal colour and habit          | Violet prism   |   |
| Theta range for data collection   | 4.24 to 62.66°   |   |
| Index ranges                      | -15 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 18, -36 ≤ l ≤ 33                 |   |
| Reflections collected             | 56677  |   |
| Independent reflections           | 5527 [R(int) = 0.0309]                                   |   |
| Completeness to theta = 62.66°    | 99.9 %   |   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)              |   |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.39483                                      |   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>              |   |
| Data / restraints / parameters    | 5527 / 42 / 455  |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.042  |   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0182, wR2 = 0.0466                                |   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0208, wR2 = 0.0473                                |   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.266 and -0.271 e.Å <sup>-3</sup>                       |   |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

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

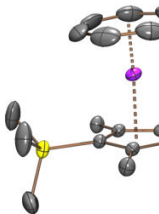
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 11241o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 60 (121290)

|                                   |  |   |
|-----------------------------------|--|---|
| Identification code               | 121290   |  |
| Empirical formula                 | C <sub>23</sub> H <sub>36</sub> SiZr                     |   |
| Formula weight                    | 431.83   |   |
| Temperature                       | 150(2) K   |   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |   |
| Crystal system                    | Orthorhombic   |   |
| Space group                       | C m c a  |   |
| Unit cell dimensions              | a = 14.3913(2) Å<br>b = 14.1131(2) Å<br>c = 21.5608(3) Å |   |
| Volume                            | 4379.13(11) Å <sup>3</sup>                               |   |
| Z                                 | 8  |   |
| Density (calculated)              | 1.310 Mg/m <sup>3</sup>                                  |   |
| Absorption coefficient            | 4.633 mm <sup>-1</sup>                                   |   |
| F(000)                            | 1824   |   |
| Crystal colour and habit          | Violet plate   |   |
| Crystal size                      | 0.25 x 0.24 x 0.06 mm <sup>3</sup>                       |   |
| Theta range for data collection   | 4.10 to 62.68°   |   |
| Index ranges                      | -16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 24                 |   |
| Reflections collected             | 14566  |   |
| Independent reflections           | 1838 [R(int) = 0.0335]                                   |   |
| Completeness to theta = 62.68°    | 99.8 %   |   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                          |   |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.26508                                      |   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>              |   |
| Data / restraints / parameters    | 1838 / 8 / 130   |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.145  |   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0290, wR2 = 0.0794                                |   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0300, wR2 = 0.0800                                |   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.894 and -0.393 e.Å <sup>-3</sup>                       |   |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

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

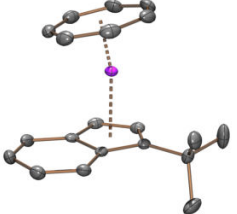
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 121290.

The hydrogen atoms (H22A and H22B) which are bound to C22, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.5 times the *U*(*eq*) value of C22. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

### 15.13 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 64 (1292o)

|                                   |  |   |
|-----------------------------------|--|---|
| Identification code               | 1292o  |  |
| Empirical formula                 | C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> Zr                       |   |
| Formula weight                    | 353.60   |   |
| Temperature                       | 150(2) K   |   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |   |
| Crystal system                    | Monoclinic   |   |
| Space group                       | P 2 <sub>1</sub> /c                                      |   |
| Unit cell dimensions              | a = 12.2202(2) Å<br>b = 11.4037(2) Å<br>c = 11.7719(2) Å |   |
| Volume                            | 1613.37(5) Å <sup>3</sup>                                |   |
| Z                                 | 4  |   |
| Density (calculated)              | 1.456 Mg/m <sup>3</sup>                                  | α = 90°   |
| Absorption coefficient            | 5.482 mm <sup>-1</sup>                                   | β = 100.431(2)°   |
| F(000)                            | 728  | γ = 90°   |
| Crystal colour and habit          | Violet block   |   |
| Crystal size                      | 0.23 x 0.17 x 0.10 mm <sup>3</sup>                       |   |
| Theta range for data collection   | 3.68 to 62.62°   |   |
| Index ranges                      | -10 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 13, -13 ≤ l ≤ 13                 |   |
| Reflections collected             | 9749   |   |
| Independent reflections           | 2565 [R(int) = 0.0207]                                   |   |
| Completeness to theta = 62.62°    | 99.9 %   |   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                          |   |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.53445                                      |   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>              |   |
| Data / restraints / parameters    | 2565 / 36 / 229  |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.136  |   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0208, wR2 = 0.0535                                |   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0220, wR2 = 0.0540                                |   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.289 and -0.471 e.Å <sup>-3</sup>                       |   |

#### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

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

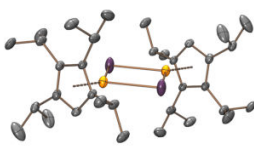
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

#### Notes on the refinement of 1292o.

The hydrogen atoms on the aromatic rings, which are bound to the Zr-centre, were found and refined with individual isotropic displacement parameters. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.14 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 78 (1252o)

|                                   |  |   |   |
|-----------------------------------|--|---|---|
| Identification code               | 1252o  |  |   |
| Empirical formula                 | C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> FeI                    |   |   |
| Formula weight                    | 416.15   |   |   |
| Temperature                       | 150(2) K   |   |   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |   |   |
| Crystal system                    | Triclinic  |   |   |
| Space group                       | P -1   |   |   |
| Unit cell dimensions              | a = 8.3785(4) Å<br>b = 9.5433(7) Å<br>c = 12.6918(7) Å |   | α = 103.266(5)°<br>β = 100.904(4)°<br>γ = 109.552(5)° |
| Volume                            | 890.79(11) Å <sup>3</sup>                              |   |   |
| Z                                 | 2  |   |   |
| Density (calculated)              | 1.552 Mg/m <sup>3</sup>                                |   |   |
| Absorption coefficient            | 20.262 mm <sup>-1</sup>                                |   |   |
| F(000)                            | 420  |   |   |
| Crystal colour and habit          | Black plate  |   |   |
| Crystal size                      | 0.23 x 0.13 x 0.07 mm <sup>3</sup>                     |   |   |
| Theta range for data collection   | 3.74 to 62.65°   |   |   |
| Index ranges                      | -9 ≤ h ≤ 6, -10 ≤ k ≤ 10, -14 ≤ l ≤ 14                 |   |   |
| Reflections collected             | 5096   |   |   |
| Independent reflections           | 2798 [R(int) = 0.0423]                                 |   |   |
| Completeness to theta = 62.65°    | 98.5 %   |   |   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)            |   |   |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.03751                                    |   |   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>            |   |   |
| Data / restraints / parameters    | 2798 / 0 / 180   |   |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.047  |   |   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0572, wR2 = 0.1469                              |   |   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0620, wR2 = 0.1499                              |   |   |
| Largest diff. peak and hole       | 2.798 and -1.859 e.Å <sup>-3</sup>                     |   |   |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}$$

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

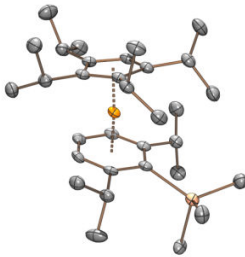
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 1252o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 83 (1287o)

|                                   |   |   |
|-----------------------------------|---|---|
| Identification code               | 1287o   |  |
| Empirical formula                 | C <sub>32</sub> H <sub>55</sub> AlFe                    |   |
| Formula weight                    | 522.59  |   |
| Temperature                       | 150(2) K  |   |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |   |
| Crystal system                    | Triclinic   |   |
| Space group                       | P -1  |   |
| Unit cell dimensions              | a = 9.4947(4) Å<br>b = 12.1541(6) Å<br>c = 14.3471(8) Å |   |
|                                   | α = 81.129(4)°<br>β = 74.276(4)°<br>γ = 69.382(4)°      |   |
| Volume                            | 1488.44(13) Å <sup>3</sup>                              |   |
| Z                                 | 2   |   |
| Density (calculated)              | 1.166 Mg/m <sup>3</sup>                                 |   |
| Absorption coefficient            | 4.452 mm <sup>-1</sup>                                  |   |
| F(000)                            | 572   |   |
| Crystal colour and habit          | Red plate   |   |
| Crystal size                      | 0.19 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>                      |   |
| Theta range for data collection   | 3.21 to 62.76°  |   |
| Index ranges                      | -8 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16                 |   |
| Reflections collected             | 9424  |   |
| Independent reflections           | 4722 [R(int) = 0.0338]                                  |   |
| Completeness to theta = 62.76°    | 98.9 %  |   |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                         |   |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.68661                                     |   |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |   |
| Data / restraints / parameters    | 4722 / 0 / 322  |   |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.988   |   |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0394, wR2 = 0.1024                               |   |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0446, wR2 = 0.1036                               |   |
| Largest diff. peak and hole       | 0.718 and -0.285 e.Å <sup>-3</sup>                      |   |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

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

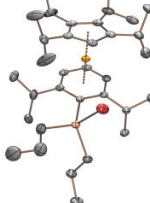
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 1287o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.16 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 85 (12148o)

|                                   |   |   |  |
|-----------------------------------|---|---|--|
| Identification code               | 12148o  |  |  |
| Empirical formula                 | C <sub>35</sub> H <sub>60</sub> AlBrFe                  |   |  |
| Formula weight                    | 643.57  |   |  |
| Temperature                       | 150(2) K  |   |  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |   |  |
| Crystal system                    | Triclinic   |   |  |
| Space group                       | P -1  |   |  |
| Unit cell dimensions              | a = 9.5889(4) Å<br>b = 12.6614(4) Å<br>c = 14.3681(4) Å |   | α = 94.691(2)°<br>β = 96.968(3)°<br>γ = 98.236(3)° |
| Volume                            | 1704.92(10) Å <sup>3</sup>                              |   |  |
| Z                                 | 2   |   |  |
| Density (calculated)              | 1.254 Mg/m <sup>3</sup>                                 |   |  |
| Absorption coefficient            | 5.303 mm <sup>-1</sup>                                  |   |  |
| F(000)                            | 688   |   |  |
| Crystal colour and habit          | Red prism   |   |  |
| Crystal size                      | 0.15 x 0.14 x 0.11 mm <sup>3</sup>                      |   |  |
| Theta range for data collection   | 3.11 to 62.63°  |   |  |
| Index ranges                      | -11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -12 ≤ l ≤ 16                |   |  |
| Reflections collected             | 11465   |   |  |
| Independent reflections           | 5414 [R(int) = 0.0212]                                  |   |  |
| Completeness to theta = 62.63°    | 99.2 %  |   |  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                         |   |  |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.69336                                     |   |  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |   |  |
| Data / restraints / parameters    | 5414 / 0 / 357  |   |  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.124   |   |  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0292, wR2 = 0.0800                               |   |  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0337, wR2 = 0.0810                               |   |  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.407 and -0.553 e.Å <sup>-3</sup>                      |   |  |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}$$

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

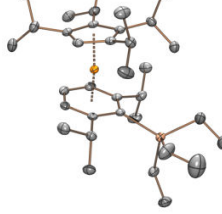
$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 12148o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.17 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 87 (12195o)

|                                   |   |   |  |
|-----------------------------------|---|---|--|
| Identification code               | 12195o  |  |  |
| Empirical formula                 | C <sub>35</sub> H <sub>61</sub> AlFe                    |   |  |
| Formula weight                    | 564.67  |   |  |
| Temperature                       | 150(2) K  |   |  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |   |  |
| Crystal system                    | Triclinic   |   |  |
| Space group                       | P -1  |   |  |
| Unit cell dimensions              | a = 9.6320(5) Å<br>b = 12.1261(5) Å<br>c = 14.9155(5) Å |   |  |
|                                   |   |   | α = 83.184(3)°<br>β = 75.393(4)°<br>γ = 76.857(4)° |
| Volume                            | 1638.16(12) Å <sup>3</sup>                              |   |  |
| Z                                 | 2   |   |  |
| Density (calculated)              | 1.145 Mg/m <sup>3</sup>                                 |   |  |
| Absorption coefficient            | 4.079 mm <sup>-1</sup>                                  |   |  |
| F(000)                            | 620   |   |  |
| Crystal colour and habit          | Red plate   |   |  |
| Crystal size                      | 0.21 x 0.16 x 0.07 mm <sup>3</sup>                      |   |  |
| Theta range for data collection   | 3.07 to 62.65°  |   |  |
| Index ranges                      | -10 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 16                |   |  |
| Reflections collected             | 10774   |   |  |
| Independent reflections           | 5200 [R(int) = 0.0218]                                  |   |  |
| Completeness to theta = 62.65°    | 99.3 %  |   |  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                         |   |  |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.58162                                     |   |  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |   |  |
| Data / restraints / parameters    | 5200 / 0 / 349  |   |  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.113   |   |  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0358, wR2 = 0.1071                               |   |  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0390, wR2 = 0.1088                               |   |  |
| Largest diff. peak and hole       | 1.276 and -0.505 e.Å <sup>-3</sup>                      |   |  |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

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

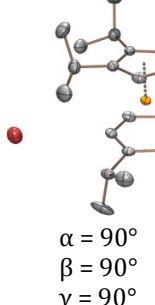
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 12195o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.18 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 88 (12206o)

|                                   |  |  |
|-----------------------------------|--|--|
| Identification code               | 12206o   |  <p><math>\alpha = 90^\circ</math><br/><math>\beta = 90^\circ</math><br/><math>\gamma = 90^\circ</math></p> |
| Empirical formula                 | $C_{29}H_{47}BrFe$                                       |  |
| Formula weight                    | 531.43   |  |
| Temperature                       | 150(2) K   |  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å  |  |
| Crystal system                    | Orthorhombic   |  |
| Space group                       | P b c a  |  |
| Unit cell dimensions              | a = 17.2624(2) Å<br>b = 17.6924(2) Å<br>c = 18.2806(2) Å |  |
| Volume                            | 5583.14(11) Å <sup>3</sup>                               |  |
| Z                                 | 8  |  |
| Density (calculated)              | 1.264 Mg/m <sup>3</sup>                                  |  |
| Absorption coefficient            | 6.081 mm <sup>-1</sup>                                   |  |
| F(000)                            | 2256   |  |
| Crystal colour and habit          | Yellow prism   |  |
| Crystal size                      | 0.43 x 0.19 x 0.12 mm <sup>3</sup>                       |  |
| Theta range for data collection   | 4.32 to 62.74°   |  |
| Index ranges                      | -19 ≤ h ≤ 16, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 21                 |  |
| Reflections collected             | 44476  |  |
| Independent reflections           | 4467 [R(int) = 0.0439]                                   |  |
| Completeness to theta = 62.74°    | 99.8 %   |  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                          |  |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.53969                                      |  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>              |  |
| Data / restraints / parameters    | 4467 / 0 / 292   |  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.110  |  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0429, wR2 = 0.1421                                |  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0515, wR2 = 0.1452                                |  |
| Largest diff. peak and hole       | 2.648 and -0.719 e.Å <sup>-3</sup>                       |  |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}$$

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

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

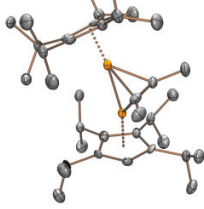
n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 12206o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.



## 15.19 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 89 (1359o)

|                                   |   |   |  |
|-----------------------------------|---|---|--|
| Identification code               | 1359o   |  |  |
| Empirical formula                 | C <sub>38</sub> H <sub>64</sub> Fe <sub>2</sub>         |   |  |
| Formula weight                    | 632.59  |   |  |
| Temperature                       | 150(2) K  |   |  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |   |  |
| Crystal system                    | Monoclinic  |   |  |
| Space group                       | Pc  |   |  |
| Unit cell dimensions              | a = 11.0940(2) Å<br>b = 9.4872(2) Å<br>c = 17.2715(3) Å |   |  |
| Volume                            | 1788.20(6) Å <sup>3</sup>                               |   | α = 90°<br>β = 100.361(2)°<br>γ = 90°. |
| Z                                 | 2   |   |  |
| Density (calculated)              | 1.175 Mg/m <sup>3</sup>                                 |   |  |
| Absorption coefficient            | 6.650 mm <sup>-1</sup>                                  |   |  |
| F(000)                            | 688   |   |  |
| Crystal colour and habit          | Green plate   |   |  |
| Crystal size                      | 0.30 x 0.22 x 0.09 mm <sup>3</sup>                      |   |  |
| Theta range for data collection   | 4.05 to 62.70°  |   |  |
| Index ranges                      | -12 ≤ h ≤ 12, -10 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 19                |   |  |
| Reflections collected             | 11766   |   |  |
| Independent reflections           | 3962 [R(int) = 0.0587]                                  |   |  |
| Completeness to theta = 62.70°    | 99.7 %  |   |  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents                         |   |  |
| Max. and min. transmission        | 1.00000 and 0.46179                                     |   |  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |   |  |
| Data / restraints / parameters    | 3962 / 2 / 379  |   |  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.091   |   |  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0474, wR2 = 0.1175                               |   |  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0490, wR2 = 0.1196                               |   |  |
| Absolute structure parameter      | -0.011(4)   |   |  |
| Largest diff. peak and hole       | 1.746 and -0.356 e.Å <sup>-3</sup>                      |   |  |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

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

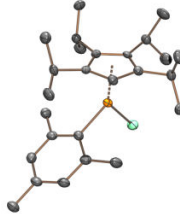
$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 1359o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.20 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 93 (11162o)

|                                   |   |   |  |
|-----------------------------------|---|---|--|
| Identification code               | 11162o  |  |  |
| Empirical formula                 | C <sub>26</sub> H <sub>40</sub> ClFe                    |   |  |
| Formula weight                    | 443.88  |   |  |
| Temperature                       | 150(2) K  |   |  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |   |  |
| Crystal system                    | Triclinic   |   |  |
| Space group                       | P-1   |   |  |
| Unit cell dimensions              | a = 9.3854(6) Å<br>b = 9.4574(7) Å<br>c = 14.8290(11) Å |   |  |
|                                   |   |   | α = 88.070(6)°<br>β = 75.859(6)°<br>γ = 69.632(6)° |
| Volume                            | 1194.65(15) Å <sup>3</sup>                              |   |  |
| Z                                 | 2   |   |  |
| Density (calculated)              | 1.234 Mg/m <sup>3</sup>                                 |   |  |
| Absorption coefficient            | 6.128 mm <sup>-1</sup>                                  |   |  |
| F(000)                            | 478   |   |  |
| Crystal colour and habit          | Red prism   |   |  |
| Crystal size                      | 0.14 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>                      |   |  |
| Theta range for data collection   | 3.08 to 62.65°  |   |  |
| Index ranges                      | -10 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 17                 |   |  |
| Reflections collected             | 7336  |   |  |
| Independent reflections           | 3807 [R(int) = 0.0420]                                  |   |  |
| Completeness to theta = 62.65°    | 99.4 %  |   |  |
| Absorption correction             | Semi-empirical from equivalents (Multiscan)             |   |  |
| Max. and min. transmission        | 0.60172 and 1.00000                                     |   |  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |   |  |
| Data / restraints / parameters    | 3807 / 0 / 264  |   |  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 0.954   |   |  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0413, wR2 = 0.0998                               |   |  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0508, wR2 = 0.1022                               |   |  |
| Largest diff. peak and hole       | 0.667 and -0.601 e.Å <sup>-3</sup>                      |   |  |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}$$

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


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

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 11162o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

## 15.21 Kristalldaten und Strukturverfeinerung von 97 (11175o)

|                                   |   |   |  |
|-----------------------------------|---|---|--|
| Identification code               | 11175o  |  |  |
| Empirical formula                 | C <sub>17</sub> H <sub>29</sub> Br <sub>2</sub> Fe      |   |  |
| Formula weight                    | 449.07  |   |  |
| Temperature                       | 150(2) K  |   |  |
| Wavelength                        | 1.54184 Å   |   |  |
| Crystal system                    | Triclinic   |   |  |
| Space group                       | P-1   |   |  |
| Unit cell dimensions              | a = 8.4569(3) Å<br>b = 13.8235(6) Å<br>c = 16.6015(4) Å |   | α = 92.663(3)°<br>β = 99.524(3)°<br>γ = 91.507(3)° |
| Volume                            | 1910.82(12) Å <sup>3</sup>                              |   |  |
| Z                                 | 4   |   |  |
| Density (calculated)              | 1.561 Mg/m <sup>3</sup>                                 |   |  |
| Absorption coefficient            | 11.126 mm <sup>-1</sup>                                 |   |  |
| F(000)                            | 908   |   |  |
| Crystal colour and habit          | Red prism   |   |  |
| Crystal size                      | 0.13 x 0.07 x 0.06 mm <sup>3</sup>                      |   |  |
| Theta range for data collection   | 3.20 to 62.64°  |   |  |
| Index ranges                      | -9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 13                  |   |  |
| Reflections collected             | 13304   |   |  |
| Independent reflections           | 6080 [R(int) = 0.0256]                                  |   |  |
| Completeness to theta = 62.64°    | 99.4 %  |   |  |
| Absorption correction             | Analytical  |   |  |
| Max. and min. transmission        | 0.572 and 0.343   |   |  |
| Refinement method                 | Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>             |   |  |
| Data / restraints / parameters    | 6080 / 0 / 377  |   |  |
| Goodness-of-fit on F <sup>2</sup> | 1.199   |   |  |
| Final R indices [I > 2σ(I)]       | R1 = 0.0517, wR2 = 0.1642                               |   |  |
| R indices (all data)              | R1 = 0.0574, wR2 = 0.1654                               |   |  |
| Largest diff. peak and hole       | 1.163 and -0.662 e.Å <sup>-3</sup>                      |   |  |

### Definitions:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

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

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

n = number of reflections; p = number of parameters

### Notes on the refinement of 11175o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.



## **Danksagung**

Eine erfolgreiche Dissertation ist ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Menschen nur schwierig möglich. Aus diesem Grund möchte ich im Folgenden meinen Dank denjenigen aussprechen, mit deren Hilfe diese Arbeit erfolgreich durchgeführt werden konnte.

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Helmut Sitzmann. Durch sein Vertrauen, die steten Diskussionen über chemische Problemstellungen und die Verantwortung, die er mir übertrug, konnte ich während meiner Promotion sehr viel lernen. Bei der Erstellung dieser Arbeit gab er mir sehr viele Freiräume, sodass ich mich durch selbstständiges Arbeiten ständig weiterentwickeln konnte. Vielen herzlichen Dank, für die Möglichkeiten, die Sie mir gegeben haben und Ihr nie versiegendes Ideenreichtum.

Wissenschaftliche Arbeiten gehen sehr oft mit Kooperationen anheim. Dabei möchte ich vor allem Andreas Glöckner und Herrn Prof. Dr. Matthias Tamm von der TU Braunschweig für die wunderbare und erfolgreiche Zusammenarbeit bei unserem Zirconium-Projekt danken. Zu diesem Projekt hat ebenfalls Herr Prof. Dr. Sjoerd Harder von der FAU Nürnberg-Erlangen beigetragen, indem er uns einen seiner Liganden zur Verfügung stellte.

Herzlich danke ich Daniel Weismann für das Korrekturlesen dieser Arbeit, die Unterstützung im Labor, die guten Ratschläge sowie das freundschaftliche und vertrauensvolle Verhältnis.

Sebastian Schäfer danke ich für die gute Arbeit während seines Praktikums und das freundschaftliche Miteinander innerhalb und außerhalb des Labors.

Julia Becker danke ich ebenfalls für ihre motivierte Arbeit während ihres Praktikums und ihre offene und stets freundliche Art.

Ebenfalls danke ich Oliver Groß für seine Arbeiten als Praktikant und das kollegiale Miteinander als Labornachbar.

Mein Dank gilt ferner Sandra Schäfer für die hervorragende Arbeit während ihres Praktikums, die gute Zusammenarbeit sowie das Anfertigen von ESI-MS-Spektren.

Vielen Dank auch an Timo Wendling für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Zirconiumkomplexe während eines Praktikums.

Yen Wong gilt mein Dank für die Synthese neuer Nickelkomplexe während ihres Wahlpflichtpraktikums.

Allen weiteren aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Sitzmann danke ich für die gute Zusammenarbeit, die netten Unterhaltungen und die schöne gemeinsame Zeit.

Herzlich danken möchte ich Dr. Yu Sun für die dutzenden Kristallstrukturen, die er für mich vermessen hat. Auch wenn viele Kristalle schwierig zu messen waren, konnte er meist eine gute Struktur der Verbindungen erhalten.

Für die Hilfe beim Messen von GC-MS-Spektren danke ich vielmals Isabel Munstein und Christian Kerner.

Ebenfalls gebührt mein Dank Herrn Jun. Prof. Dr. Matthias Bauer sowie Roland Schoch für die Strukturaufklärung mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie.

Manuel Seibel möchte ich sehr herzlich für die Aufnahme einiger Cyclovotamogramme danken.

Die ESI-MS-Spektren wurden im Arbeitskreis Niedner-Schatteburg von Fabian Menges, Maximilian Gaffga und Lukas Burkhart gemessen. Hierfür meinen herzlichen Dank.

Ebenso vielen Dank an Dr. Markus Mang für den Exkurs in die DFT-Berechnungen.

Christiane Müller und Harald Kelm danke ich sehr für das Vermessen zahlloser, oftmals luftempfindlicher und paramagnetischer NMR-Proben.

Weiterhin danke ich der analytischen Abteilung der TU Kaiserslautern, namentlich Birgit Dusch und Jana Elmer, für das Bestimmen zahlreicher Elementaranalysen.

Carmen Egert und Czaba Tömör danke für die Reparatur von Glasgeräten und der Anfertigung einer großen Anzahl an Druckschlenkrohren.

Den Mitarbeitern der Arbeitskreise Krüger und Thiel danke ich für die kollegiale Zusammenarbeit im 6. Stock, gemeinsam betreute Praktika und gesellige Grillstunden.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, ohne die mein Studium wohl nicht möglich gewesen wäre. Vielen Dank für eure Unterstützung.

Jessica, vielen Dank für das Korrigieren etlicher Fehler in dieser Arbeit. Aber noch viel wichtiger war deine Unterstützung in den letzten Jahren und vor allem in den vergangenen Monaten. Dafür danke ich dir von ganzem Herzen.





## Lebenslauf

|                   |  |
|-------------------|--|
|                   | Dipl.-Chem. Heiko Bauer  |
| <b>Werdegang</b>  |  |
| 02/2009 – 06/2013 | Promotion in Anorganischer Chemie<br>Arbeitskreis Prof. Dr. H. Sitzmann<br>Technische Universität Kaiserslautern<br>Thema: „Alkylcyclopentadienylkomplexe von Eisen, Nickel und Zirconium“ |
| 08/2006 – 12/2008 | Studium „Diplom Chemie“, Schwerpunkt Anorganische Chemie   |
| 06/2008 – 12/2008 | Diplomarbeit in Anorganischer Chemie<br>Arbeitskreis Prof. Dr. H. Sitzmann<br>Technische Universität Kaiserslautern<br>Thema: „Vinylferrocene“   |
| 10/2003 – 08/2006 | Studium „Diplom Wirtschaftschemie“<br>Technische Universität Kaiserslautern  |
| 08/2006           | Vordiplom Wirtschaftschemie, Wechsel zu „Diplom Chemie“  |
| 06/2003           | Hochwald-Gymnasium, Wadern, Allgemeine Hochschulreife  |



## **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereiches Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig angefertigt wurde. Dazu wurden ausschließlich die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet.

Kaiserslautern, den 6. Juni 2013

Heiko Bauer

