

# **Reaktive Pentaisopropylcyclopentadienyl-Eisenkomplexe**

Vom Fachbereich Chemie  
der technischen Universität Kaiserslautern  
zur Erlangung des akademischen Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
genehmigte Dissertation  
(D386)

Vorgelegt von  
Dipl.-Chem. Oliver A. Groß  
aus Pirmasens

Betreuer der Arbeit: Apl.-Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Kaiserslautern 2015

Dekan: Prof. Dr. C. van Wüllen

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Trommer

1. Berichterstatter: Apl.-Prof. Dr. H. Sitzmann

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Thiel

*Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 24. September 2015*

Meinen Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2011 bis August 2015 an der technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Sitzmann für die interessante Aufgabenstellung, ausgezeichnete Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft. Den Mitarbeitern der Arbeitskreise Sitzmann und Thiel möchte ich für die Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima danken.

# Inhalt

Abkürzungsverzeichnis .....	1
Stoffnummernverzeichnis .....	2
1 Zusammenfassung .....	4
2 Einleitung .....	6
2.1 Bedeutung sperriger Cyclopentadienylliganden.....	6
2.2 Stickstoffaktivierung .....	13
Stickstoffaktivierung in der Natur.....	14
2.2.1 Stickstoffaktivierung in der Forschung.....	17
2.3 Dimetallocene .....	24
3 Synthese isopropylsubstituierter Cyclopentadiene.....	30
4 Reduktion von Cyclopentadienyleisen-Komplexen unter Stickstoff oder Argon.....	44
4.1 Distickstoffaktivierung mit Cyclopentadienyleisen-komplexen .....	44
4.1.1 Penta-isopropylcyclopentadienyl(dimethoxyethan)eisen(II)bromid (6) .....	45
4.1.2 Bis[( $\mu$ -nitrido)-penta-isopropylcyclopentadienyleisen(II)] (7) .....	45
4.1.3 Reaktion von 7 mit Wasserstoff und Deuterium.....	50
4.2 Reduktion von $^5\text{CpFeBr(DME)}$ (6) in Anwesenheit von Tolan .....	51
4.3 Decaisopropyldiferrocen .....	54
4.3.1 Decaisopropyldiferrocen .....	54
4.3.2 Umsetzung von Decaisopropyldiferrocen mit CO .....	63
4.3.3 Weitere Testreaktionen .....	63
4.3.4 Bis( $\eta^5$ -penta-isopropylcyclopentadienyl)tetra( $\mu$ -hydrido)dieisen(III).....	64
5 Cyclopentadienyleisen(II)amide .....	68
5.1 Bis(trimethylsilyl)amido(pentamethylcyclopentadienyl)-eisen(II) (15).....	68
5.2 Pentamethylcyclopentadienyl-(tetramethylethylendiamin)-eisen(II)bromid.....	69
5.3 (Bis(trimethylsilyl)amido)( $\eta^5$ -penta-isopropylcyclopentadienyl)eisen(II) (16) .....	76
5.4 Tetrakis[( $\eta^5$ -penta-isopropylcyclopentadienyl)( $\mu$ -guanidinyl)eisen(II)] (17) .....	79

5.5	Bis[( $\mu$ -Hydroxo)pentaisopropylcyclopentadienyleisen(II)] (21).....	81
5.6	Pentaisopropylcyclopentadienyleisen(II)( $\eta^5$ -(2,5-Dimethyl)pyrrolid) (18) .....	83
5.7	Pentaisopropylcyclopentadienyl(bis(diphenylphosphino))eisen(II)hydrid(22).....	87
5.8	Umsetzung von 16 mit Aminen .....	92
6	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	95
6.1	Synthese isopropylsubstituierter Cyclopentadiene .....	95
6.2	Reduktion von Cyclopentadienyleisen-Komplexen unter Stickstoff oder Argon .....	97
6.3	Cyclopentadienyleisen(II)amide.....	102
7	Experimenteller Teil.....	106
	Material und Arbeitstechnik.....	106
	Instrumentelle Analytik.....	106
	Ausgangsverbindungen .....	108
	Versuchsbeschreibung.....	108
7.1.1	1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-(dimethylamino)pentafulven (1).....	108
7.1.2	1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-Methylfulven (2).....	109
7.1.3	Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid Diethyletheraddukt (5) .....	110
7.1.4	2,5-Dimethyl-3,4-(1-ethylpropyl)cyclopenta-2-en-1-on .....	110
7.1.5	4,6-Diisopropyl-2,8-dimethylnona-3,6-dien-5-on.....	111
7.1.6	Pentaisopropylcyclopentadienyl-(dimethoxyethan)-eisen(II)bromid (6).....	112
7.1.7	Bis[( $\mu$ -nitrido)-( $\eta^5$ -pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(II)] (7).....	112
7.1.8	Umsetzung von 7 mit Deuterium .....	113
7.1.9	Umsetzung von 7 mit Wasserstoff .....	113
7.1.10	Bis[( $\eta^5$ -pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(I)] (8) .....	113
7.1.11	Bis[( $\mu$ -benzyliden)-( $\eta^5$ -pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(II)] (11).....	114
7.1.12	Bis( $\eta^5$ -pentaisopropylcyclopentadienyl)tetra( $\mu$ -hydrido)dieisen(III) (12) .....	114
7.1.13	Pentamethylcyclopentadienyl-(tetramethylethylendiamin)eisen(II)bromid (13) .....	115
7.1.14	(Bis(trimethylsilyl)amido)( $\eta^5$ -pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(II) (16)	116

7.1.15	Tetrakis[( $\mu^2$ -guanidinyl)( $\eta^5$ -pentaïso-propylcyclopentadienyl)eisen(II)] (17) .	117
7.1.16	Bis[(m-Hydroxo)pentaïso-propylcyclopentadienyleisen(II)] (21) .....	117
7.1.17	( $\eta^5$ -Pentaïso-propylcyclopentadienyl)eisen(II)( $\eta^5$ -(2,5-dimethyl)pyrrolid) (18) .....	117
7.1.18	( $\eta^5$ -Pentaïso-propylcyclopentadienyl)(bis(diphenylphosphino))eisen(II)hydrid (22) .....	118
8	Literaturverzeichnis.....	119
9	Anhang .....	126
9.2	Angaben zur Kristallstrukturanalyse .....	127
9.2.1	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 7 (09193o) .....	127
9.2.2	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [ $^4\text{CpFe}(\mu\text{-N})_2$ ] (14153o) .....	129
9.2.3	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [ $^5\text{CpFe}_2\text{O}$ ] $\cdot$ DME (14213o).....	132
9.2.4	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 8 (14224o) .....	134
9.2.5	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12 (1549o) .....	136
9.2.6	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 13 (1378o) .....	138
9.2.7	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 16 (11256o) .....	140
9.2.8	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21 (1482o) .....	142
9.2.9	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18 (1523o) .....	144
9.2.10	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 22 (1446o) .....	146





## Abkürzungsverzeichnis

Cp	Cyclopentadienyl-
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-
<sup>4</sup> Cp	Tetraisopropylcyclopentadienyl-
<sup>5</sup> Cp	Pentaisopropylcyclopentadienyl-
Cp''	Di- <i>tert.</i> -butylcyclopentadienyl-
Cp'''	Tri- <i>tert.</i> -butylcyclopentadienyl-
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
DMAF	1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-(dimethylamino)pentafulven
dipp	Diisopropylphenyl-
mes	Mesityl-
eq	Äquivalente
ex	Überschuss

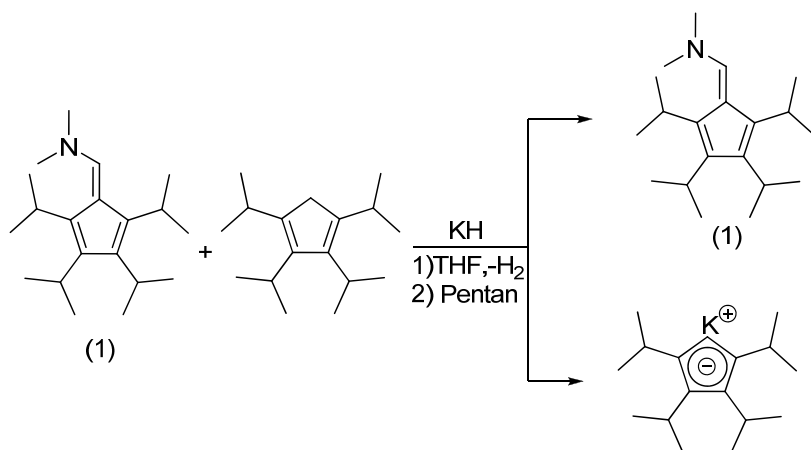
## Stoffnummernverzeichnis

- 1 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-(dimethylamino)pentafulven
- 2 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-methylfulven
- 3 4,6-Diisopropyl-2,8-Dimethyl-nona-3,6-dien-5-on
- 4 4,5,6-Triisopropyl-2,8-dimethylnona-3,6-dien-5-ol
- 5 Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid Diethyletheraddukt
- 6 Pentaisopropylcyclopentadienyl-(dimethoxyethan)-eisen(II)bromid
- 7 Bis[( $\mu$ -nitrido)( $\eta^5$ -pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(II)]
- 8 Bis[pentaisopropylcyclopentadienyleisen(I)]
- 9 Pentaisopropylcyclopentadienyl(triphenylphosphan)eisen(I)
- 10 Pentaisopropylcyclopentadienyl(tricyclohexylphosphino)eisen(I)
- 11 Bis[( $\mu$ -benzyliden)(pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(II)]
- 12 Bis( $\eta^5$ -pentaisopropylcyclopentadienyl)tetra( $\mu$ -hydrido)dieisen(III)
- 13 Pentamethylcyclopentadienyl(tetramethylethylendiamin)eisen(II)bromid
- 14 Lithiumpentamethylcyclopentadienid
- 15 [Bis(trimethylsilyl)amido](pentamethylcyclopentadienyl)eisen(II)
- 16 Pentaisopropylcyclopentadienyleisen(II)bis(trimethylsilyl)amid
- 17 Tetrakis[( $\mu^2$ -guanidinyl)( $\eta^5$ -pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(II)]
- 18 Pentaisopropylcyclopentadienyleisen(II)( $\eta^5$ -(2,5-dimethyl)pyrrolid)
- 19 Pentaisopropylcyclopentadienyleisen(II)pyrrolidinid
- 20 Pentaisopropylcyclopentadienyleisen(II)diethylamid
- 2

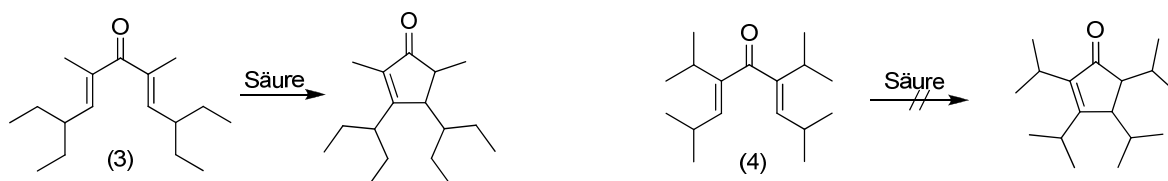
- 21 Bis[( $\mu$ -hydroxo)pentaisopropylcyclopentadienyleisen(II)]
- 22 Pentaisopropylcyclopentadienylbis(diphenylphosphino)eisen(II)hydrid

# 1 Zusammenfassung

Aufbauend auf den Arbeiten von *Dezember* und *Weismann* konnte die Synthese von Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid weiter verbessert werden. Hier gelang die Entfernung der Tetraisopropylcyclopentadien-Verunreinigung aus dem 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-(dimethylamino)pentafulven-Intermediat durch Metallierung mit Kaliumhydrid als in Pentan unlösliches Kaliumtetraisopropylcyclopentadienid. Dadurch wurde die Ausbeute nochmals verbessert, ein Kristallisationsschritt eingespart und wiederverwendbares  $K^4Cp$  gewonnen.

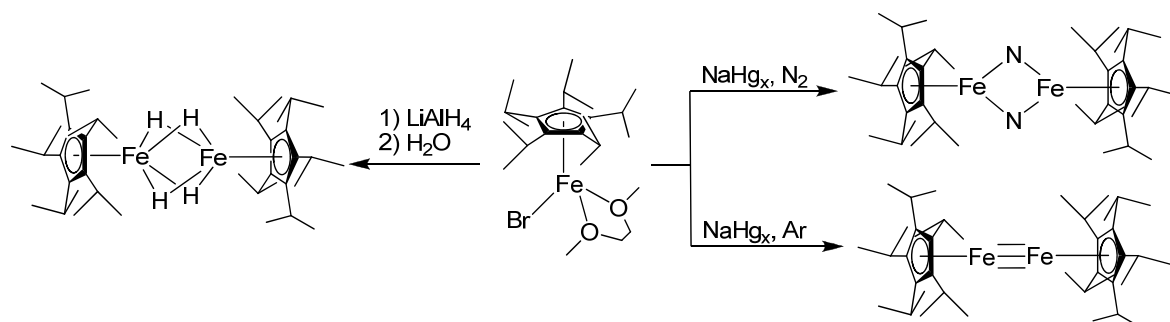


Am Beispiel von 2,9-Diethyl-4,6-dimethylundeca-4,6-dien-5-on (**3**) konnte gezeigt werden, dass mit einer Nazarov-Cyclisierung auch Cyclopentenone mit sperrigeren Substituenten in  $\beta$ -Stellung erhältlich sind. In  $\alpha$ -Position sind sperrige Substituenten jedoch letal für die Cyclisierung, was am Beispiel von 4,6-Diisopropyl-2,8-dimethyl-nona-3,6-dien-5-on (**4**) erkannt wurde.

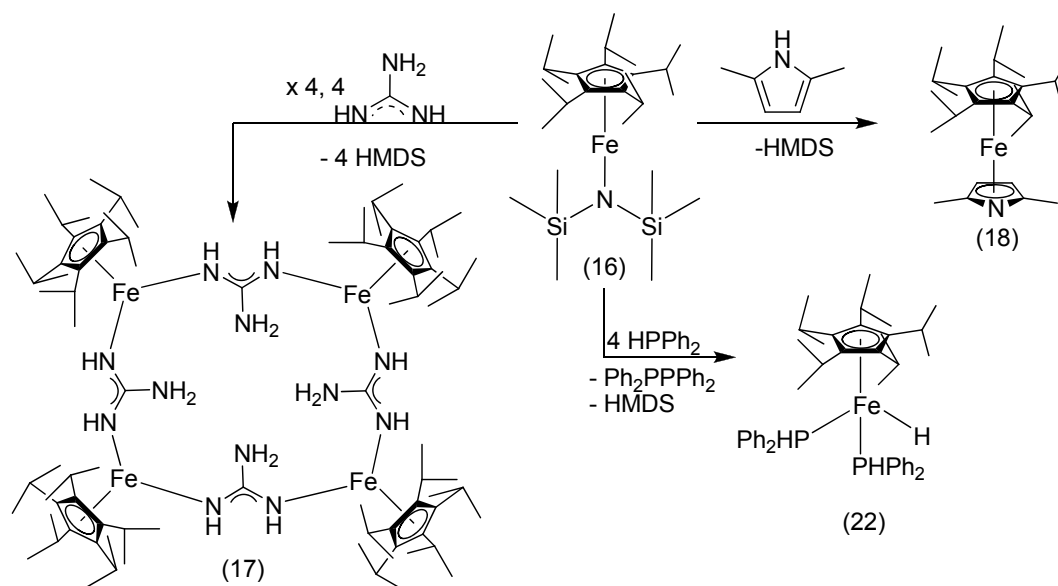


Die Reduktionschemie am Eisen konnte durch Verwendung von Pentaisopropylcyclopentadienyl-(dimethoxyethan)-eisen(II)bromid und Natriumamalgal zu einer reproduzierbaren Vorschrift erweitert werden, wodurch die Synthese des  $[(^5CpFe)_2(\mu-N)_2]$  zu einer Standardprozedur werden konnte. In Gegenwart von Diphenylacetylen führt die gleiche Reduktion zur Spaltung der C-C-Bindung. Bei der Reduktion in Abwesenheit ungesättigter

Reaktionspartner wurde ein Komplex dargestellt, der außer  ${}^5\text{Cp}$  keine weiteren Liganden trägt. Es handelt sich um das dritte uns bekannte Dimetalocen, das Decaisopropyldiferrocen. Dieser Komplex reagiert mit Kohlenstoffmonoxid zum bekannten  $[({}^5\text{CpFe}(\text{CO}))_2(\mu\text{-CO})_2]$ , geht jedoch keine Reaktionen mit Stickstoff oder Phosphanen ein. Als Vergleich wurde  $[({}^5\text{CpFe})_2(\mu\text{-H})_4]$  auf einem alternativen Reaktionsweg dargestellt, um einen Hydridokomplex ausschließen zu können.



Aufbauend auf Arbeiten von *Siemeling et. al.* wurde  $[{}^5\text{CpFeN}(\text{SiMe}_3)_2]$  erfolgreich dargestellt. Der Komplex ist ein paramagnetischer 14 VE-Komplex, dessen Reaktivität näher beleuchtet wurde. Er reagiert bereitwillig mit Wasser, Aminen und Hydridophosphanen. Am Beispiel von Guanidin konnte gezeigt werden, dass auch sehr basische Amine deprotoniert werden, mit 2,5-Dimethylpyrrol wurde das erste in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte Ferrocen mit  ${}^5\text{Cp}$  dargestellt. Mit Diphenylphosphan reagiert der Komplex unter Bildung von Tetraphenyldiphosphan und des diamagnetischen 18 VE-Komplexes  $[{}^5\text{CpFeH}(\text{PPh}_2)_2]$ .



## 2 Einleitung

### 2.1 Bedeutung sperriger Cyclopentadienylliganden

Das Cyclopentadienid-Anion ist als Komplexligand seit über 60 Jahren bekannt und hat zu einer Fülle an Komplexen mit den unterschiedlichsten Metallen geführt, sowohl mit Hauptgruppenmetallen,<sup>[1]</sup> Übergangsmetallen<sup>[2]</sup> als auch Lanthanoiden.<sup>[3]</sup> Neben dem unsubstituierten Cyclopentadienid (Cp) ist vor allem das pentamethylsubstituierte Cyclopentadienid (Cp\*) von besonderem Interesse für die Komplexchemie. Durch den erhöhten sterischen Anspruch und die durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppen erhöhte Elektronendichte im aromatischen Fünfring ist der Cp\*-Ligand besser als der Grundkörper zur Komplexierung großer Metallionen wie der Lanthanoide geeignet.

Um die Chemie dieser Komplexe besser verstehen zu können, ist es nötig, sich mit den Bindungsverhältnissen und Orbitalbesetzungen zu beschäftigen. Dazu wird hier das Molekülorbitaldiagramm eines Übergangsmetall-Cp-Fragmentes abgebildet.

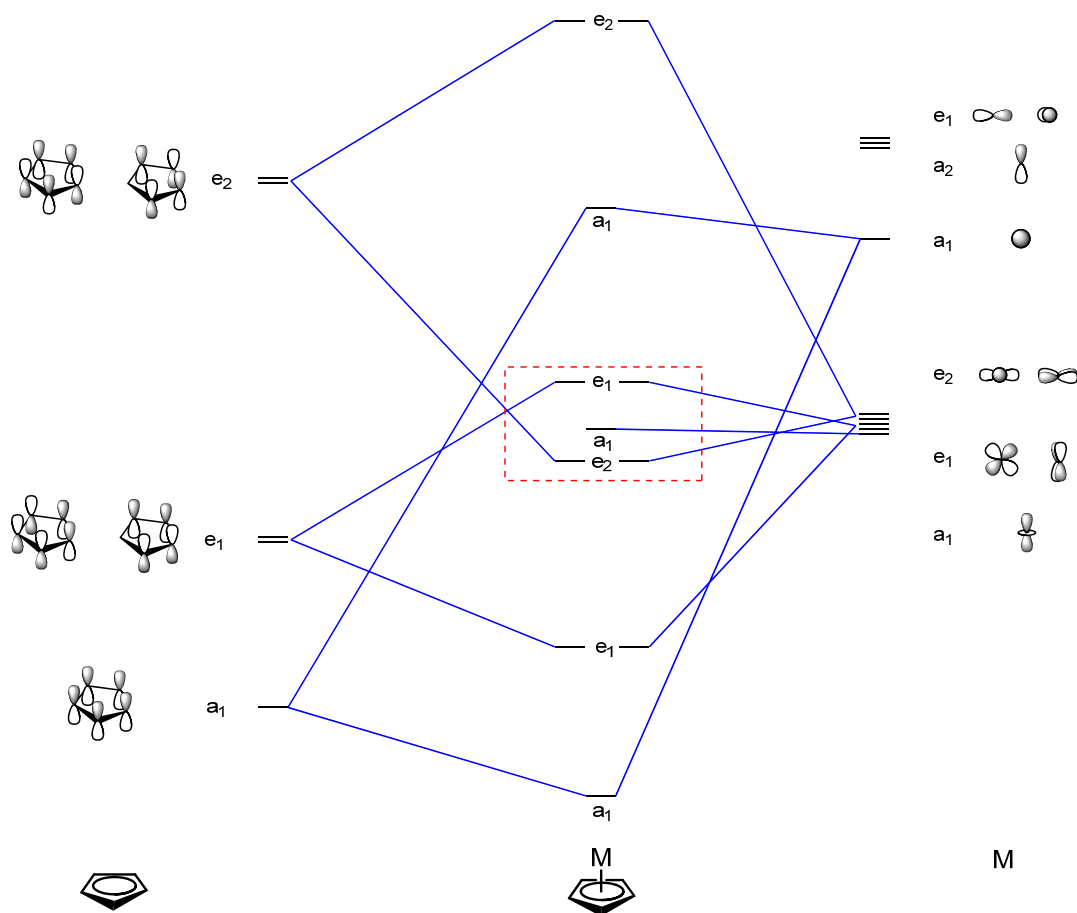


Abbildung 1: Qualitatives MO-Diagramm eines Übergangsmetall-Cyclopentadienyl-Fragmentes

Auf der linken Seite sind die  $\pi$ -Molekülorbitale des Cyclopentadienylliganden und rechts die Valenzorbitale des Metalls abgebildet. Die Molekülorbitale, welche sich aus der Kombination der Ligand- und der Metall-Orbitale passender Symmetrie ergeben, sind in der Mitte dargestellt.

Die für die Komplexeigenschaften wichtigen Orbitale sind das HOMO (highest occupied molecular orbital), das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) und die mit den d-Elektronen des Metalls besetzten Orbitale, die in Abbildung 1 rot umrandet sind. Die Orbitale mit e<sub>1</sub>-Symmetrie (d<sub>xz</sub>, d<sub>yz</sub>) werden hierbei durch ihre Wechselwirkung mit den besetzten Cyclopentadienylorbitalen gleicher Symmetrie energetisch angehoben. Die Metallorbitale der e<sub>2</sub>-Symmetrie wechselwirken mit den unbesetzten e<sub>2</sub>-symmetrischen Orbitalen des Cp-Liganden und werden daher in ihrer Energie abgesenkt, wodurch es zu der gezeigten Aufspaltung kommt. Bei einer Koordination fungieren die besetzten Ligandorbitale als Elektronendonoren, die unbesetzten als Elektronenakzeptoren: das Orbital mit der a<sub>1</sub>-Symmetrie fungiert als  $\sigma$ -Donor,

die Orbitale mit  $e_1$ -Symmetrie als  $\pi$ -Donoren, die unbesetzten Orbitale der  $e_2$ -Symmetrie als  $\delta$ -Akzeptoren. Weil diese Ligandorbitale stark antibindenden Charakter haben, ist die Orbitalenergie hoch und die Akzeptor-Wechselwirkung mit dem Metallatom schwach.

Je nach Ligandenfeldstärke ist nun die energetische Aufspaltung dieser Orbitale unterschiedlich groß, was zu high spin- und low spin-Komplexen führt. Die Wechselwirkung mit sterisch anspruchsvollen und elektronenreichen Cyclopentadienylliganden führt wegen der schwach ausgeprägten Akzeptoreigenschaften des Cp-Liganden vor allem dann zu kleinen Aufspaltungen, wenn der Cp-Ligand aus sterischen Gründen für eine optimale Donor- und Akzeptorwechselwirkung nicht nahe genug an das Metallatom herankommt. In solchen Fällen können Elektronen aus energetisch niedrigeren Orbitalen in das LUMO angehoben werden. Man spricht hierbei von einer high spin-Konfiguration, da die Besetzung der Orbitale mit Elektronen parallelen Spins zu einem hohen Gesamtspin des Moleküls führt. Sterisch weniger anspruchsvolle oder elektronenarme Cyclopentadienylliganden mit stärkerer Akzeptorwechselwirkung hingegen lassen eine hohe Aufspaltung der betrachteten Orbitale zu, wodurch die Spinpaarungsenergie kleiner ist als die Ligandenfeldaufspaltungsenergie und die Elektronen gepaart auftreten. Dadurch ist auch der Gesamtspin des Moleküls gering und man spricht von low spin-Komplexen.

Mit unterschiedlich substituierten Cyclopentadienyl-Liganden kann man den Spinzustand am Metall steuern. So konnte *Schär* 1997 an unterschiedlich substituierten Manganocenen einen Spinübergang von der low spin zu high spin-Konfiguration zeigen.<sup>[4]</sup> Aufbauend auf Arbeiten von *Almenningen et. al.*, der 1,1-Dimethylmanganocen in der Gasphase untersuchte, wurden vier verschiedene Manganocene mit wachsendem sterischen Anspruch synthetisiert und untersucht.

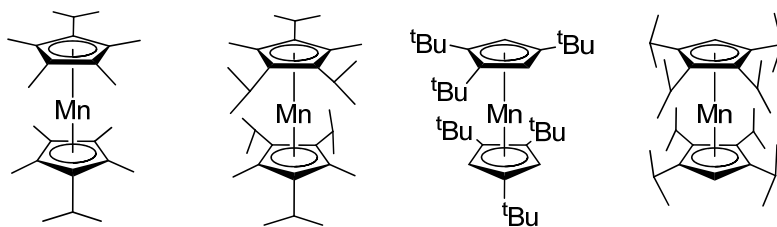


Abbildung 2: Manganocene nach *Schär*

Ausgehend von 1,1'-Diisopropyloctamethylmanganocen wurden nach und nach  $\text{CH}_2$ -Einheiten in den Ring eingebaut, um die Abhängigkeit des Spinzustandes vom sterischen Anspruch der



Substituenten am Cp-Ring zu untersuchen. Das Ergebnis der Untersuchungen zeigt, dass bei steigendem sterischem Anspruch der high spin-Zustand bevorzugt auftritt. 1,1'-Diisopropyl-octamethylmanganocen zeigt bei 36 °C in Lösung low spin-Verhalten, 1,1',2,2',4,4'-Hexaisopropyl-3,3',5,5'-dimethylmanganocen zeigt beim Abkühlen bei -106 °C ein spin crossover von high zu low spin-Verhalten und beim Aufwärmen eine Hysterese. Octaisopropylmanganocen und Hexa-*tert.*-butylmanganocen hingegen liegen auch bei tiefen Temperaturen im high spin-Zustand vor.

Um den sterischen Anspruch von Cyclopentadienylliganden bestimmen zu können wurden von *Bauer* Untersuchungen angestellt. In Anlehnung an die Arbeiten von *Coville*<sup>[5]</sup> und an die von *Tolman*<sup>[6]</sup> bestimmten Kegelwinkel der Phosphane, übertrug er diese Beschreibung des sterischen Aufwands auf Cyclopentadienylliganden. Dabei legte er zwei Winkel fest: Der Winkel  $\Theta$  beschreibt den Kegelwinkel des gesamten Cyclopentadienylliganden samt Wasserstoffatomen mit Zirkonium als Scheitelpunkt. Hierbei wird von jedem Substituenten des Cyclopentadienylliganden der maximale halbe Kegelwinkel  $\Theta_i$  bestimmt und mit der Formel  $\Theta = (\Theta_1 + \Theta_2 + \Theta_3 + \Theta_4 + \Theta_5) \cdot 2/5$  ein Mittelwert als Gesamtkegelwinkel berechnet.

Der zweite Kegelwinkel  $\Omega$  beschreibt den sterischen Anspruch der Substituenten eines Cyclopentadienylliganden und setzt sich aus den Winkeln  $\omega_i$  der einzelnen Gruppen zusammen.

$$\Omega = \sum_{i=1}^n \omega_i$$

Dieser Winkel  $\omega_i$  ist dabei definiert als der Durchschnitt der maximalen Kegelwinkel jeder Gruppe am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom als Scheitelpunkt.

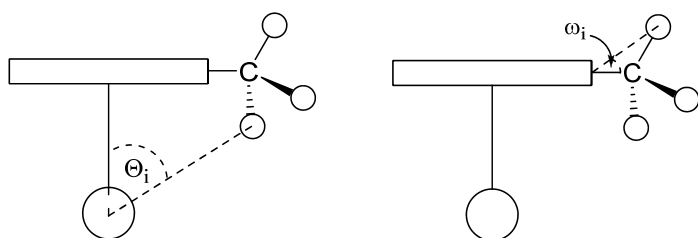


Abbildung 3: Kegelwinkel  $\Theta$  und  $\omega_i$

Mit dem Cycloheptatrienylzirkonium-Modellsystem gelang es ihm, eine Reihe von Cyclopentadienyl-Komplexen des Typs  $[(C_7H_7)ZrCp^R]$  zu synthetisieren und zu kristallisieren, an deren Kristallstrukturdaten er die Winkel bestimmen konnte.<sup>[7]</sup> Ein Auszug aus seinen Ergebnissen steht in nachfolgender Tabelle.

Tabelle 1: Gemessene Kegelwinkel  $\Theta$  und  $\Omega$  (°)

Ligand	$\Theta$	$\Omega$
$C_5H_5$	88.2	0
$C_5H_4CH_3$	95.1	49.0
$C_5H_4Si(CH_3)_3$	104.3	95.6
$C_5H_4(Allyl)$	106.0	68.6
$Cp^{''}$	116.2	100.7
$Cp^*$	122.4	51.2
$Cp^{cpent}$	131.7	86.1
$Cp^{''''}$	132.0	99.8
${}^4Cp$	146.4	85.9
${}^2_2Cp^{TMS}$	150.4	75.0
${}^5Cp$	167.4	88.6

Ein weiteres Anwendungsgebiet ist die Darstellung sterisch anspruchsvoller Halbsandwichkomplexe. Hierbei haben sich vor allem Eisen- und Nickelcyclopentadienyl-derivate in der chemischen Forschung etabliert. Beispiele hierfür sind Arbeiten von *Siemeling et. al.*<sup>[66]</sup>, *Walter* oder auch Arbeiten aus unserer Arbeitsgruppe. Gerade durch die Einführung von sperrigen Alkylsubstituenten wie *tert*-Butyl- oder Isopropylgruppen lassen sich Halbsandwichkomplexe realisieren, die mit weniger sperrigen Substituenten, wie Methylgruppen, nicht realisierbar sind. gängige Ausgangskomplexe liegen meist in dimerer Form vor. Vor allem Cyclopentadienyleisen(II)-Halogenide erfreuen sich hierbei besonderer Beliebtheit als Ausgangsverbindungen zur Herstellung reaktiver Komplexe.

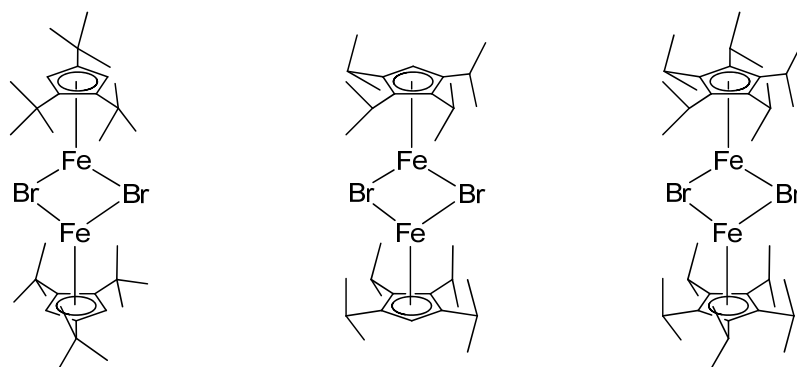


Abbildung 4: Cyclopentadienyl-Eisen-Halbsandwichkomplexe mit Cp''', <sup>4</sup>Cp und <sup>5</sup>Cp

So konnte *Weismann* mit [<sup>5</sup>CpFeBr]<sub>2</sub> unter reduktiven Bedingungen Stickstoff aktivieren,<sup>[9]</sup> *Vollmer* hingegen spaltete mit [Cp''FeBr]<sub>2</sub> das Diphenylacetylen.<sup>[10]</sup> Aus dem [<sup>4</sup>CpFeBr]<sub>2</sub>-Komplex lassen sich σ-Aryl-Komplexe synthetisieren, die mit Trialkylaluminiumverbindungen einer σ-π-Umlagerung unterliegen.

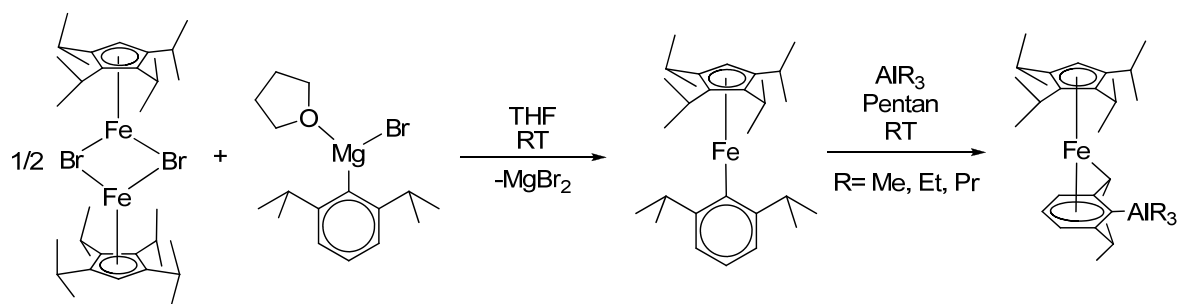


Abbildung 5: Darstellung von <sup>4</sup>CpFe(π-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>-AIR<sub>3</sub>)

Im Laufe der Reaktion bilden sich auch Nebenprodukte. Durch die Anwesenheit von Magnesiumbromid stellt sich ein Schlenk-Gleichgewicht mit den Aluminiumalkylen ein und man erhält erneut ein Grignard-Reagens. Dieser wiederum tauscht mit den σ-Arylkomplexen in einer Metathesereaktion seinen Alkylrest aus und es entsteht ein Arylmagnesiumhalogenid. Die Alkylgruppe spaltet dann Wasserstoff ab und bildet einen Alkinylliganden, was im Fall von Ethylmagnesiumbromid ein 2-Butinligand ist.

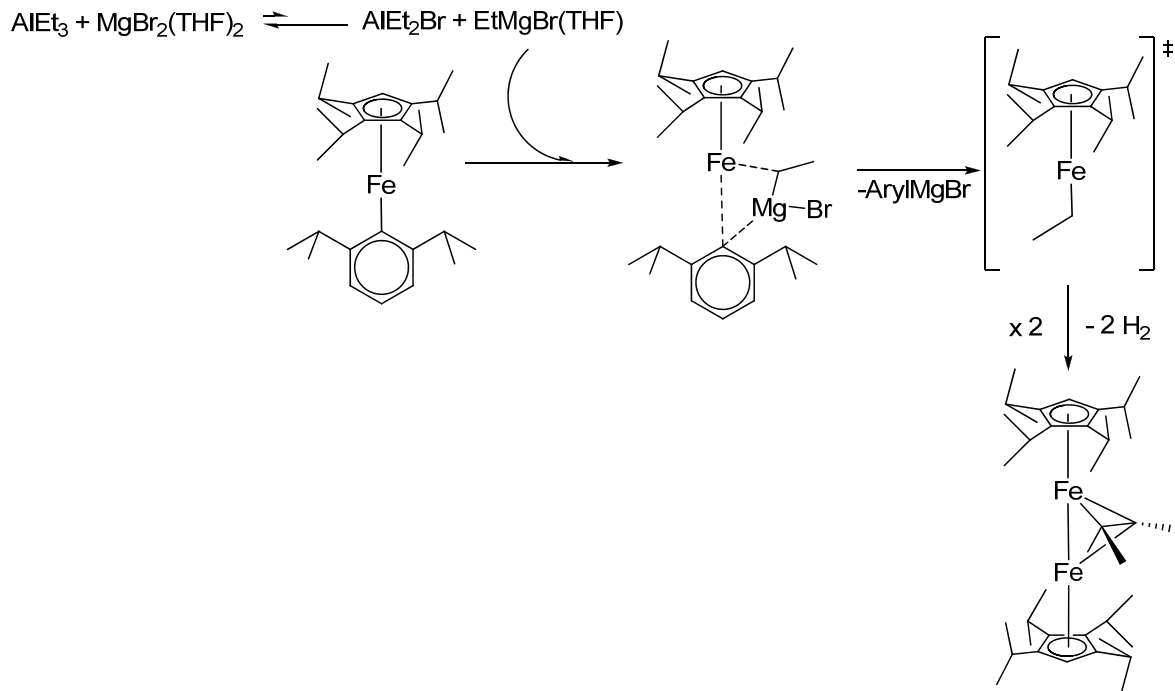


Abbildung 6: Reaktion von  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)$  mit Alkylgrignard am Beispiel von Ethylmagnesiumbromid

Durch den sterischen Anspruch lassen sich, wie schon am Beispiel des  ${}^4\text{CpFe}(\sigma\text{-C}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)$  gezeigt, Komplexe mit niedriger Valenzelektronenzahl stabilisieren. Nimmt man nun einen Cyclopentadienylliganden, der über eine Drehachse verfügt wie beispielsweise der Pentaisopropylcyclopentadienylligand, so kann außerdem eine hohe Symmetrie am Komplex erreicht werden. Gerade dieser Vorteil birgt die Möglichkeit, mehrere Voraussetzungen für Einzelmolekülmagnete (single molecule magnet, SMM) zu erfüllen. So sollen bei dieser Verbindungsklasse ein hoher Gesamtspin, eine starke uniaxiale magnetische Anisotropie und eine hohe Symmetrie des Moleküls vorliegen. Komplexe, die diese Anforderungen erfüllen lassen sich vor allem auf dem Gebiet der 3d-Metalle und der Lanthanoide finden.<sup>[11]</sup> Obwohl die ersten Einzelmolekülmagnete mehrkernige Komplexe waren<sup>[12]</sup> sind nunmehr auch Komplexe bekannt, welche zu dieser Stoffklasse gehören, aber nur ein einzelnes Metall beinhalten.<sup>[11]</sup> Diese sind meist Lanthanoid-Komplexe, wie der von *Gao et. al.* 2010 publizierte Dysprosium(III)-Komplex  $[\text{Dy}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ .<sup>[13]</sup> Aber auch von 3d-Metallen wurden Einzelmolekülmagnete gefunden. So publizierte *Freedman* 2010 den ersten Eisen(II)-basierten SMM  $[(\text{tpasMes})\text{Fe}]^-$  (siehe Abbildung 7).<sup>[14]</sup>

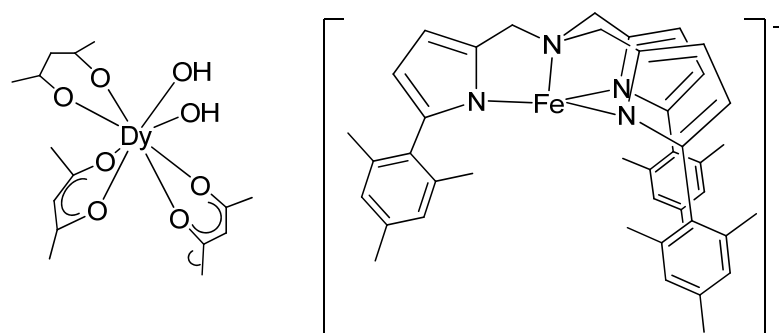


Abbildung 7: Dysprosiumkomplex nach *Gao* und erster Eisen-SMM nach *Freedman*

Die geforderten Eigenschaften können auch durch sterisch anspruchsvolle und gleichartig pentasubstituierte Cyclopentadienylliganden erreicht werden. Ein gutes Beispiel hierfür ist der Penta-isopropylcyclopentadienylligand. Mit diesem Ligand gelang *Weismann* 2011 die Synthese eines Einzelmolekülmagneten.<sup>[15]</sup>

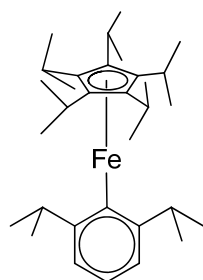


Abbildung 8:  $\sigma$ -2,6-Diisopropylphenyl( $\eta^5$ -penta-isopropylcyclopentadienyl)-eisen(II)

## 2.2 Stickstoffaktivierung

Distickstoffaktivierung ist nun schon viele Jahre ein gefragtes Thema in der Forschung. Der Grund dieses Interesses liegt klar auf der Hand. Distickstoff ist der wichtigste und einfachste Lieferant von Stickstoff für Düngemittel. Hierbei wird der Stickstoff zuerst zu Ammoniak, dann zum Folgeprodukt Salpetersäure umgesetzt. Beide werden hauptsächlich zu Düngemittel verarbeitet. Das zurzeit in der chemischen Industrie zur Ammoniaksynthese verwendete Verfahren ist das *Haber-Bosch-Verfahren*, das zwischen 1903 und 1913 von *Fritz Haber* entwickelt<sup>[16]</sup> und von *Carl Bosch* industriell anwendbar gemacht wurde,<sup>[17]</sup> wofür beide den Nobelpreis für Chemie in den Jahren 1918 und 1931 erhalten haben. Dass das Verfahren immer noch von besonderer Bedeutung ist, kann man daran erkennen, dass 2007 *Gerhard Ertl* für seine

vollständige Aufklärung des Mechanismus einen weiteren Nobelpreis erhalten hat<sup>[18]</sup> und die Jahresproduktion von Ammoniak bei 160 Millionen Tonnen liegt. Bei diesem Verfahren wird Ammoniak aus den Elementen, Wasserstoff und Stickstoff, gewonnen. Dies gelingt bei einem Druck von 300 bar und einer Temperatur von 450 °C an  $\alpha$ -Eisen als Katalysator. Durch seine hohen Energiekosten (1.4 % des jährlichen Energieverbrauchs) und schwierigen Umsetzung bei hohen Drücken ist das Verfahren jedoch veraltet. Die chemische Forschung versucht daher seit Jahren ein alternatives Verfahren zur Distickstoffaktivierung zu finden. Einen Hinweis, wie dies zu erreichen sein kann, geben uns die Knöllchenbakterien, die durch enzymatische Prozesse Distickstoff bei Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur fixieren können.<sup>[19]</sup>

### **Stickstoffaktivierung in der Natur**

Biologische Stickstofffixierung, also die Umwandlung von Luftstickstoff in eine von höheren Organismen nutzbare Form, wird von der Nitrogenase katalysiert. Dieses Enzym wird nur bei wenigen Bakterien gefunden, ist jedoch für die Umwandlung von etwa  $10^8$  Tonnen Stickstoff pro Jahr verantwortlich. Die meisten dieser Diazotrophen (Organismen, die Stickstoff aus der Luft nutzen können) verwenden ein System, welches auf Molybdän und Eisen basiert, wenige verwenden auch ein System, welches auf Vanadium und Eisen, oder einzig auf Eisen basiert. Welche Metalle auch immer genutzt werden, generell sind sich alle diese Nitrogenase-Systeme strukturell ähnlich.<sup>[19]</sup>

Das meistuntersuchte Protein, welches Stickstoff fixiert, ist die FeMo-Nitrogenase der Knöllchenbakterien *Azotobacter vinelandii*. Eines der aktiven Zentren dieses Proteins besteht aus Eisen, Molybdän, Schwefel und Kohlenstoff. Lange Jahre wurde dieses Zentrum wie folgt beschrieben: Sieben Eisenatome bilden ein einfach dreiecksüberdachtes Prisma. Die zweite Dreiecksfläche wird von Molybdän überdacht. Jede nicht quer zur Prismenachse verlaufende Kante dieses zweispitzigen trigonalen Prismas wird durch ein Schwefelatom überbrückt. Somit ergibt sich für das Zentrum die Summenformel  $[\text{MoFe}_7\text{S}_9]$ . Das Eisen, welches die Prismendreiecksfläche überdacht, wird weiterhin von einem Cystein koordiniert, das Molybdän von Histidin und Homocitrat.<sup>[19,20]</sup> Neuere Studien zeigen jedoch, dass im Zentrum des Eisenprismas außerdem ein Kohlenstoffatom sitzt. Demnach ergibt sich die korrigierte Summenformel  $[\text{MoFe}_7\text{S}_9\text{C}]$ .<sup>[21,23]</sup>

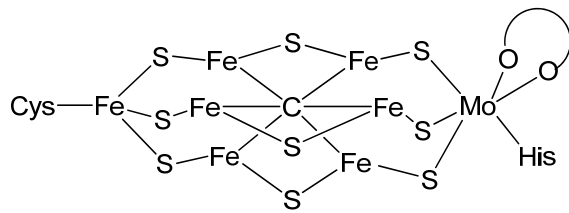


Abbildung 9: aktives Zentrum des MoFe-Nitrogenase-Cofaktors

Ein weiteres Zentrum des Proteins besteht aus einem Eisen-Schwefel-Cluster. Die ersten Annahmen über die Struktur dieses Clusters beschrieben ihn als kubisches Konstrukt aus vier Eisen und vier Schwefel.<sup>[23]</sup> Neuere Studien zeigen, dass es sich um einen Cluster aus acht Eisen- und sieben Schwefelatomen handelt. Daraus ergibt sich eine als P-Cluster bezeichnete Struktur aus zwei verzerrten Würfeln auf deren Ecken je abwechselnd Fe und S sitzen, wobei ein Schwefel als Eckenverknüpfung fungiert.<sup>[21]</sup>

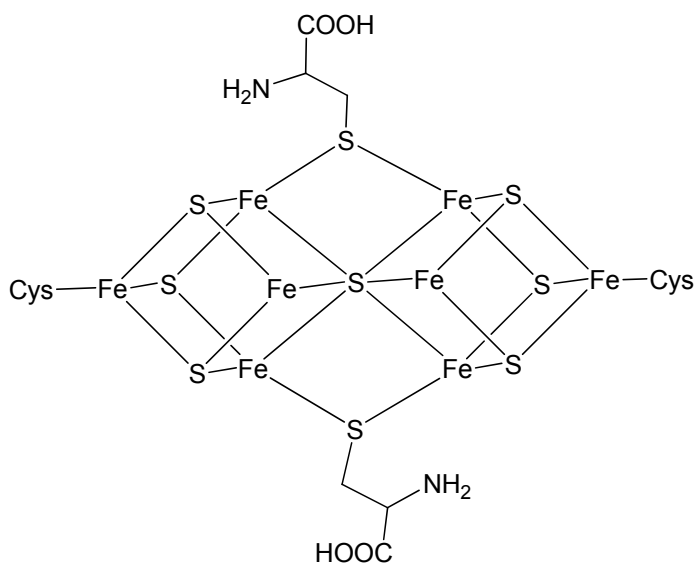


Abbildung 10: P-Cluster

Das tetramere  $\alpha_2\beta_2$ -MoFe-Protein setzt sich, auf die aktiven Metallzentren gerechnet, aus zwei FeMo-Cofaktorzentren und zwei P-Cluster-Zentren zusammen.

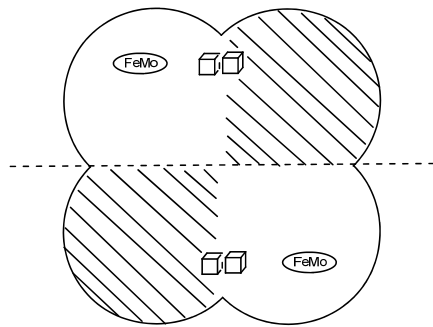
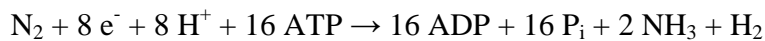


Abbildung 11: MoFe-Protein

Unter optimalen Bedingungen wandelt das Protein Stickstoff nach folgender Formel<sup>[19]</sup> um



Hierbei sind die Zentren mit unterschiedlichen Aufgaben betraut. Der P-Cluster dient als Elektronenüberträger und der MoFe-Cluster wird generell als das Zentrum angesehen, welches die Stickstoffreduktion durchführt.<sup>[23]</sup>

Der genaue Mechanismus der Umwandlung ist bislang immer noch nicht aufgeklärt, insbesondere die Frage, ob nun Eisen oder Molybdän in den aktiven Zentren zur Substratanbindung genutzt wird. Es gibt jedoch viele verschiedene Ansätze, die dieses Problem zu beschreiben versuchen, die hauptsächlich dem *Chatt-Modell*<sup>[24]</sup> folgen. Ein Ansatz der Klärung der Debatte um das eigentliche aktive Zentrum versucht mit reversiblen Inhibitoren die aktivierte Form des Proteins abzufangen. Ein möglicher Inhibitor ist das CO-Molekül, welches von *Rees et. al.* dazu genutzt wurde die aktive Spezies abzufangen. Sie konnten per hochauflösender Röntgenspektroskopie eine Struktur erhalten, welche die Frage, ob nun Molybdän oder Eisen die aktive Spezies bildet näher beleuchtet. Das CO-Molekül verdrängte ein Sulfid aus einer Eisen-Eisen-Brücke des Eisenprismas und setzte sich  $\mu_2$ -gebunden auf dessen Position.

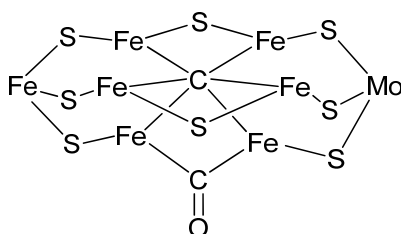


Abbildung 12: CO-inhibierte, aktive Form des FeMo-Cofaktors

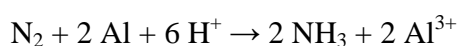


Die Koordination ging mit einer geringen strukturellen Umordnung der Atome einher, wobei das Prisma verzerrt und der Kohlenstoff um wenige Prozent aus seiner im Prisma mittig liegenden Lage vom CO verschoben wurde.<sup>[25]</sup>

Mit einem so inhibierten Protein konnten sie einen immensen Rückgang in der Reaktivität der Nitrogenase beobachten, sie fiel hierbei auf unter 0.1 %. Nach Entfernen des Inhibitors konnte die ursprüngliche Aktivität nahezu wiederhergestellt werden.<sup>[25]</sup> Bei dieser Art der Untersuchungen ist jedoch anzumerken, dass durch die strukturellen Änderungen und die Anbindung des Kohlenstoffmonoxid die stereoelektronische Situation am FeMo-Cofaktor geändert wurde und somit nicht klar ist, ob nun das eigentliche aktive Zentrum besetzt wurde oder der Cluster seine stereoelektronische Struktur so stark geändert hat, dass die Aktivität verändert wurde. Hierzu sind weitere Studien mit anderen Inhibitoren nötig.

### 2.2.1 Stickstoffaktivierung in der Forschung

Der Bedarf an einer kostengünstigen Alternative zum Haber-Bosch-Verfahren beschäftigt die Forschung seit über einem halben Jahrhundert. Wenngleich die Anbindung von Distickstoff an ein Metall noch recht einfach ist, so ist die stöchiometrische Umsetzung zu Ammoniak nicht mehr trivial und die katalytische Umsetzung zu Ammoniak ein schwieriges Unterfangen. Eine frühe Arbeit zu diesem Thema wurde von *Nozik* 1978 publiziert. Anders als spätere Herangehensweisen versuchte er, photokatalytisch aus Distickstoff Ammoniak darzustellen. Das System bestand aus einer Aluminium-Anode und einer p-GaP-Kathode. Als Elektrolyt Lösung nutze er Titanetraisisopropanolat und Aluminiumtrichlorid in DME. Durch photoinduzierte Reduktion des Stickstoffes wird der Stickstoff über das Titan gebunden und in mehreren Schritten reduziert. Hierbei wird die Aluminium-Anode durch Reaktivierung der Titan-Spezies verbraucht. Die entsprechende Gesamtreaktionsgleichung lautet daher:



Der Ammoniak wurde in Schwefelsäure abgefangen und ergab einen Umsatz von  $\sim 10^{-4} \text{ mol NH}_3 \text{ h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ .<sup>[26]</sup>

Eine andere Herangehensweise an die Stickstoffreduktion zeigte *Schrock*. Er war davon überzeugt, dass Molybdän das relevante Metall der FeMo-Nitrogenase ist, da bei der  $\text{N}_2$ -Reduktion das Metall in relativ hohen Oxidationsstufen vorliegen muss. Er nutzte einen Triaminoaminliganden  $[(\text{ArNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^{3-}$  um das Molybdän zu koordinieren. Bei diesen



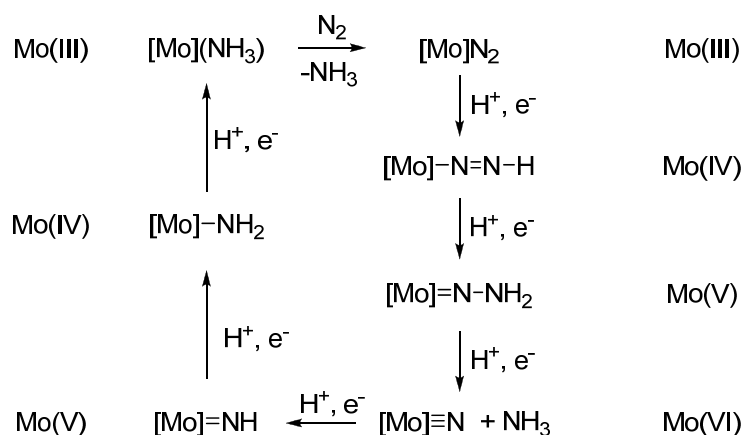
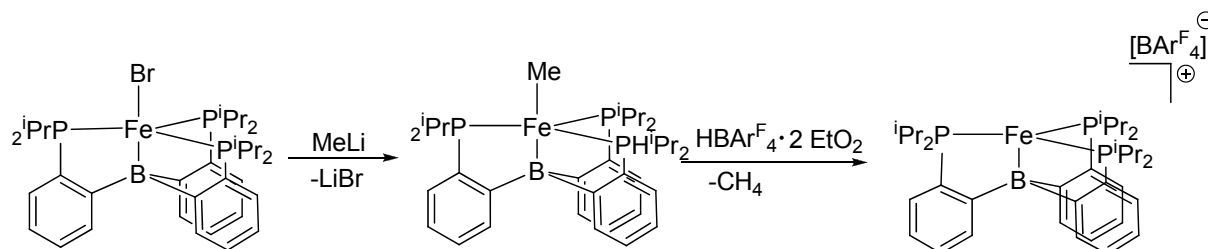


Abbildung 14: Katalysezyklus nach Schrock

Er erkannte, dass das Reduktionsmittel schneller mit der Hilfsbase reagierte, als dass der Molybdänkomplex Ammoniak gegen Stickstoff austauschte und somit die Katalyse nicht zustande kommen konnte. Dies löste er durch sukzessive Zugabe des Reduktionsmittels in einem Lösungsmittel, in dem das Lutidiniumtetraarylborat nicht gut löslich war. So konnte er mit dem Einsatz von 36 Äquivalenten Reduktionsmittel und 48 Äquivalenten Hilfsbase auf ein Äquivalent Molybdänkatalysator innerhalb von sechs Stunden zwischen 7.56 und 8.06 Äquivalente Ammoniak herstellen.<sup>[27]</sup>

Wie Eady schon feststellte, ist Eisen in allen bisher bekannten Stickstoffasen enthalten.<sup>[19]</sup> Daher wählten Peters *et. al.* einen anderen Ansatz. Obwohl nun Schrock mit seinen Molybdänkomplexen erste Erfolge in der Stickstofffixierung hatte, bauten Peters *et. al.* auf Eisen als katalytisches Zentrum. Hierbei nutzen sie Tris(2-diisopropylphosphinophenyl)boran als Ligand. Der daraus entstehende Eisenkomplex wurde mit Methylolithium methyliert und mit  $\text{HBAr}^{\text{F}}_4$  zum eigentlichen Precursor umgesetzt.<sup>[28]</sup>

Abbildung 15: Darstellung von  $[(\text{TPB})\text{Fe}][\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ 

Dieser Komplex reagiert mit Distickstoff und Natriumamalgam in Anwesenheit von Kronenether unter Bildung eines Distickstoffkomplexes.<sup>[28,29]</sup>

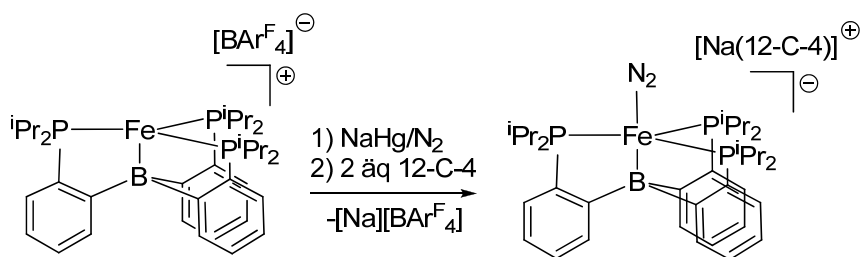


Abbildung 16: Darstellung des Distickstoffkomplexes

Dieser wiederum wurde bei tiefen Temperaturen mit sechs Äquivalenten HBAR<sup>F</sup><sub>4</sub> und sechs Äquivalenten 1,8-bis(dimethylamino)naphthalin umgesetzt. Dabei wurde die Entwicklung von Ammoniak beobachtet. Auch bei dieser Methode konnte ein Umsatz von sieben Äquivalenten Ammoniak pro Eisenzentrum erreicht werden.<sup>[30]</sup>

Leigh *et. al.*<sup>[31]</sup> und Tyler *et. al.*<sup>[32]</sup> verwendeten ebenfalls Eisenkomplexe des Typs [(R<sub>3</sub>P)<sub>x</sub>FeCl<sub>2</sub>] oder ähnliche Phosphaneisenchloride zur Fixierung von Distickstoff. Die verwendeten Eisen(II)komplexe waren oktaedrisch koordiniert, wobei die verwendeten Biphosphanliganden eine äquatoriale Anordnung annahmen. Der Dichlorokomplex wurde durch den Austausch der Chloro- gegen Hydridoliganden durch Verwendung geeigneter Reagenzien (z.B. NaBH<sub>4</sub>) zum Dihydridokomplex umgewandelt. Durch die Anwesenheit von Alkoholen als Lösungsmittel wurde aus diesem Komplex sofort der Hydridkomplex, welcher zusätzlich noch ein Wasserstoffmolekül koordiniert. Das Wasserstoffmolekül ist nur schwach koordiniert und wird durch Distickstoff verdrängt. Dieser Komplex wird wiederum zum Neutralkomplex deprotoniert, welcher bei einem Überschuss an Salzsäure Ammoniak abspaltet und den Dichlorokomplex ergibt.

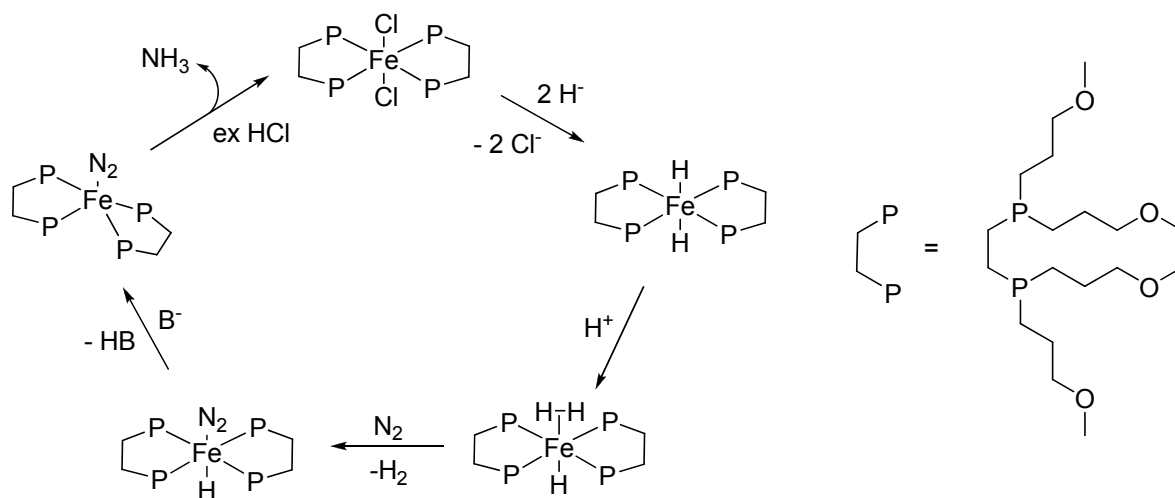


Abbildung 17: Katalysezyklus nach Leigh und Tyler

Das Problem dieser bei Raumtemperatur und Normaldruck ablaufenden Reaktion war jedoch die Entstehung von Hydrazin, welches giftig und für weitere Umsetzungen unbrauchbar ist.

Einen weiteren Ansatz Eisen zu nutzen haben *Holland et. al.* 2011 publiziert. Die Erkenntnis, dass niederkoordinierte Eisen-Distickstoffkomplexe die Stickstoff-Stickstoff-Bindung schwächen<sup>[33,34]</sup> und dass  $K^+$ -Additive die Aktivität von Eisenkatalysatoren verbessern,<sup>[35]</sup> regten *Holland et. al.* zur Entwicklung eines (nacnac)Fe-Komplexes an, der mit elementarem Kalium als Reduktionsmittel Distickstoff spaltet.<sup>[36]</sup>

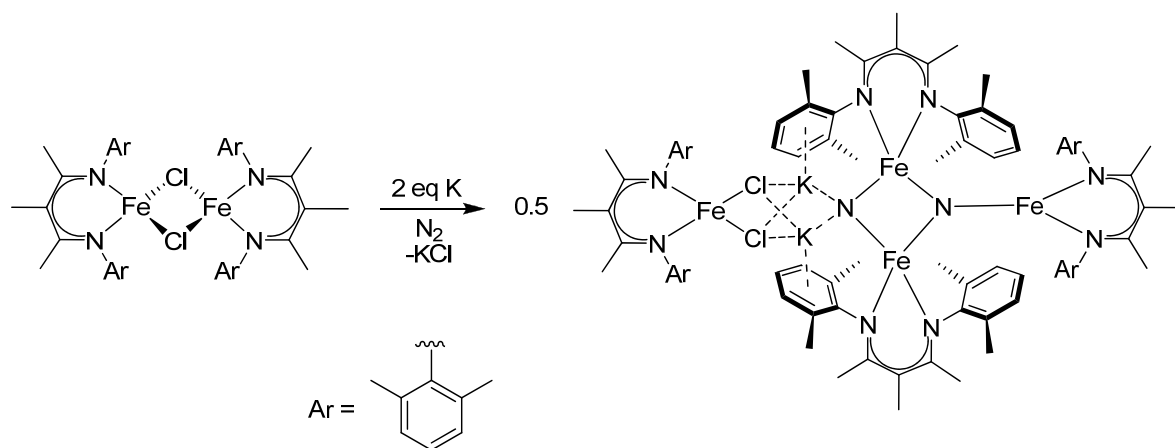


Abbildung 18: Distickstoffaktivierung nach Holland

Dieser Komplex reagiert mit einem Überschuss an Salzsäure und bildet aufgrund des großen Überschusses an HCl Ammoniumchlorid in hohen Ausbeuten. Auch die Reaktion mit elementarem Wasserstoff ergibt die stöchiometrische Bildung von Ammoniak bei Raumtemperatur und einem bar Überdruck mit einer Ausbeute von 42 %.<sup>[36]</sup>

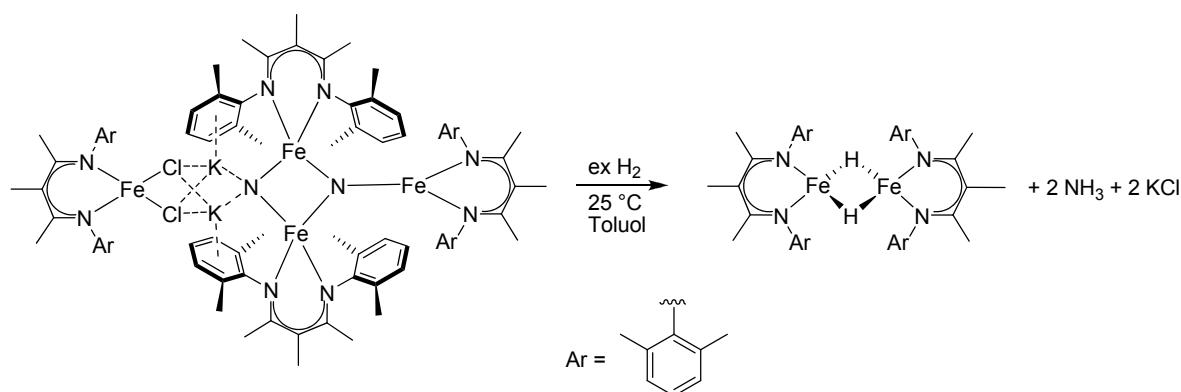


Abbildung 19: Ammoniaksynthese nach *Holland*

Dass die Stickstoffaktivierung nicht nur mit Eisen und Molybdän abläuft, zeigten *Fryzuk* und *Chirik*. Beide Gruppen arbeiteten mit Zirkonium. *Fryzuk et. al.* nutzen als Ligand Phosphanamide. Der erste dieser Komplexe war  $\{[(^i\text{PrPCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{N}]\text{ZrCl}_2\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_2)$ , der Distickstoff in seine Struktur einbaute.<sup>[37]</sup> Mit einem weiteren Komplex dieser Art gelang es *Fryzuk et. al.* in Toluol eine Reaktion mit elementarem Wasserstoff durchzuführen. Hierbei benötigten sie bis zu vier bar Überdruck Wasserstoff und es gelang die elongierte Distickstoffbindung innerhalb von sieben bis 14 Tagen anzugreifen.<sup>[38]</sup>

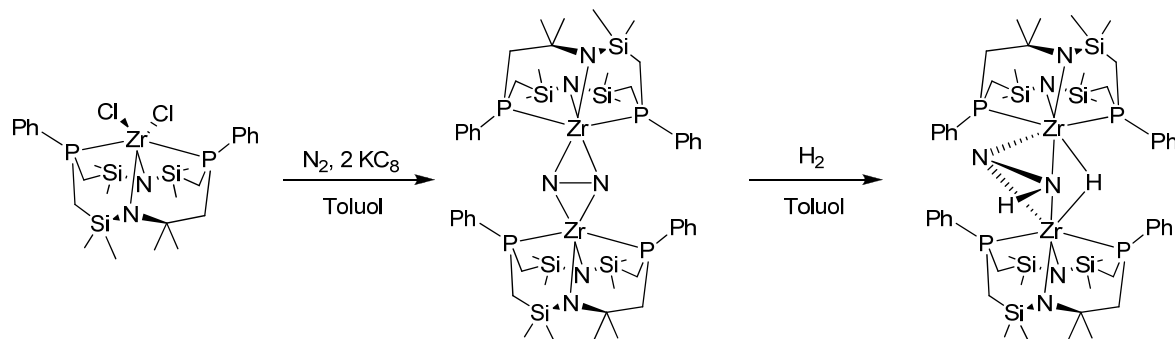


Abbildung 20: Distickstoffaktivierung nach *Fryzuk*

Eine weitere Herangehensweise zeigten *Chirik et. al.*. Sie nutzen Octamethylzirconocendichlorid und reduzierten dieses mit Natriumamalgam unter einer Distickstoffatmosphäre. Hierbei entstand Bis(octamethylzirconocen)( $\mu\text{-N}_2$ ) als grüner Feststoff. Dieser Komplex konnte mittels elementarem Wasserstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur einfach hydriert werden und bildete  $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{Zr}]_2(\mu\text{-N}_2\text{H}_2)$ . Eine weitere Umsetzung mit Wasserstoff konnte bei Raumtemperatur jedoch nicht erreicht werden. Setzt man diesen Komplex jedoch einem Überschuss an Salzsäure aus so entsteht wiederum die Dichloro-

Ausgangsverbindung sowie Ammoniak, welches als Ammoniumchlorid anfällt. Eine andere Möglichkeit mit diesem System Ammoniak zu erzeugen, ist unter erhöhtem Wasserstoffdruck und der Siedetemperatur von Heptan. Hierbei entstehen wiederum Ammoniak und  $[(C_5Me_4H)ZrH_2]$  in 10 - 15 %iger Ausbeute.<sup>[102]</sup>

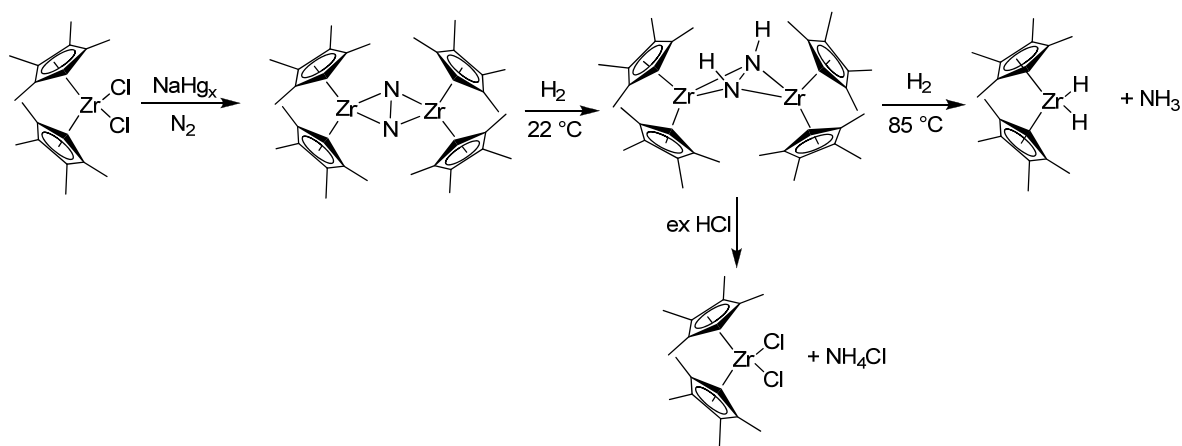


Abbildung 21: Distickstoffaktivierung nach Chirik

Einen ebenfalls eisen- und molybdänfreien Ansatz wählten *Nishibayashi et. al.*. Aufbauend auf Arbeiten von *Shiina*<sup>[39]</sup> und *Hidai*<sup>[40]</sup> nutzen sie Cobaltkomplexe als Katalysator zur Fixierung von Distickstoff als Tris(trimethylsilyl)amin bei Normaldruck, welches unter milden Bedingungen hydrolisiert werden kann und Ammoniak freisetzt. Die Reaktion nutzt anstatt des von *Shiina* genutzten Lithiums Natrium als Reduktionsmittel und Trimethylchlorsilan als Trimethylsilylquelle.

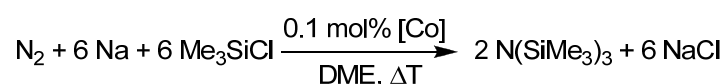


Abbildung 22: Distickstofffixierung nach Nishibayashi

Während ihrer Arbeit entdeckten sie, dass  $[Co_2(CO)_8]$  als Katalysator eingesetzt werden kann, jedoch weit höhere Ausbeuten liefert, wenn 2,2'-Bipyridyl als Coligand vorhanden ist. Die Ausbeuten an Amin bewegten sich hierbei zwischen 23 und 40 Mol pro Mol Cobalt. Aufbauend

auf ihren Erkenntnissen haben sie folgenden Katalysezyklus vorgeschlagen.<sup>[41]</sup>

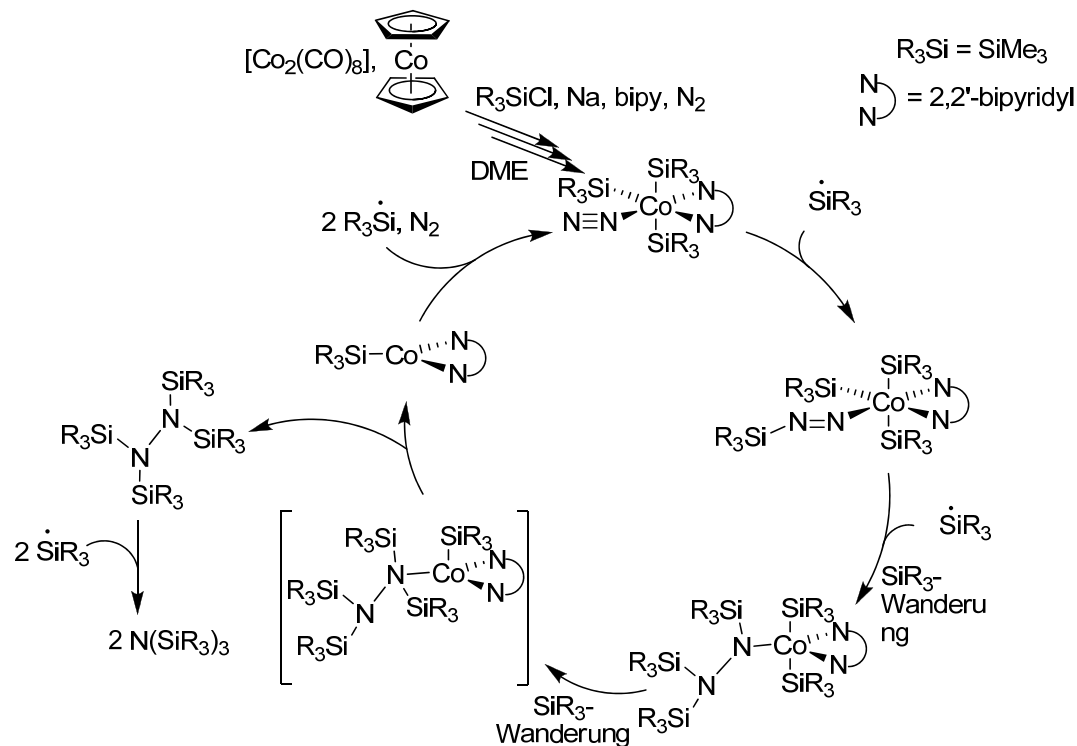


Abbildung 23: Katalysezyklus nach Nishibayashi

So eingängig diese Synthese auch sein mag, birgt sie doch einige Probleme. So fallen bei dieser Reaktion pro Mol Ammoniak drei Mol Natriumchlorid und eineinhalb Mol Hexamethyldisiloxan an. Bei einer Jahresproduktion von ca. 170 Millionen Tonnen Ammoniak wären dies alleine 1.8 Milliarden Tonnen Natriumchlorid, was der fünffachen Weltjahresproduktion entspräche und als Einkristall Kantenlängen von  $1\text{km} \times 1\text{km} \times 0.6\text{km}$  besäße.<sup>[42]</sup> Aus diesen Produkten kann man zwar die Edukte zurückgewinnen, jedoch ist dieses Verfahren gegenüber dem Haber-Bosch-Verfahren alleine durch den höheren Energieaufwand schon im Nachteil.

## 2.3 Dimetalloene

Dimetalloene beschäftigen die Fachwelt schon seit über 20 Jahren. Die erste Beschreibung eines Dimetalloens publizierten *Schneider et al.* 1991. Sie verdampften metallisches Cobalt bei niedrigen Drücken und ließen es bei tiefen Temperaturen in eine Lösung aus Pentamethylcyclopentadien in Methylcyclohexan eindampfen. Hierbei formten sich drei verschiedene Produkte. Das Hauptprodukt dieser Reaktion war Decamethylcobaltocen. Als



Nebenprodukte isolierten sie einen Tripeldecker in sehr geringer Ausbeute und einen Komplex, den sie als Decamethyldicobaltocen beschrieben haben.<sup>[43]</sup>

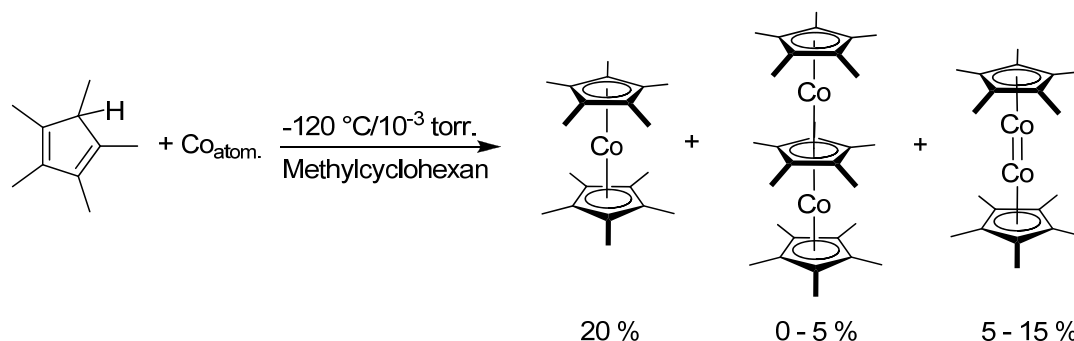


Abbildung 24: Dicobaltocen nach *Schneider*

Der beschriebene Komplex wurde als unreaktiv gegenüber Ethen oder CO beschrieben, was unerwartet war und von *Wachter* in seinem Highlight skeptisch angemerkt wurde.<sup>[44]</sup> Diese Tatsache veranlasste *Bursten et. al.* dazu Berechnungen anzufertigen. Als Modellkomplex wählten sie  $\text{Cp}_2\text{Co}_2$  unter Vernachlässigung der Methylgruppen des eigentlichen Komplexes von *Schneider et. al.*. Das Ergebnis ihrer Studie ergab, dass der Komplex, so er denn der Beschreibung als Dicobaltocen entspreche, mit CO reagieren und  $[(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-CO})_2]$  oder  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{CO})_2]$  bilden müsse. Sie schlugen aufgrund der vorhandenen Röntgenstrukturanalyse verbrückende Hydride als Grund für die fehlende Reaktivität vor.<sup>[45]</sup> Im selben Jahr untersuchten *Theopold et. al.* diesen ungewöhnlichen Komplex. Aufgrund der apparativ aufwändigen Darstellungsweise von *Schneider et. al.* suchten sie einen alternativen Zugang. Als Ausgangsverbindung wählten sie  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\mu\text{-Cl})_2]$ , welches sie mit  $\text{LiAlH}_4$  in THF zur Reaktion brachten. Hierbei entstand ein schwarzer Feststoff, der sich bei weiterer Aufreinigung als Mischung zweier unterschiedlicher Produkte darstellte. Mittels NMR-, IR- und Röntgenstrukturanalysen stellte sich heraus, dass ein nicht vollständig charakterisierbarer trimerer Komplex sowie ein dimerer Komplex entstanden waren. Das Dimer stimmte in der Röntgenstrukturanalyse mit dem von *Schneider et. al.* publizierten Komplex überein, jedoch konnten in IR- und NMR-Spektren Hydride nachgewiesen werden. Schlussendlich konnte gezeigt werden, dass statt eines Dimetallocens ein hydridverbrückter Zweikernkomplex entstanden war.<sup>[46]</sup>

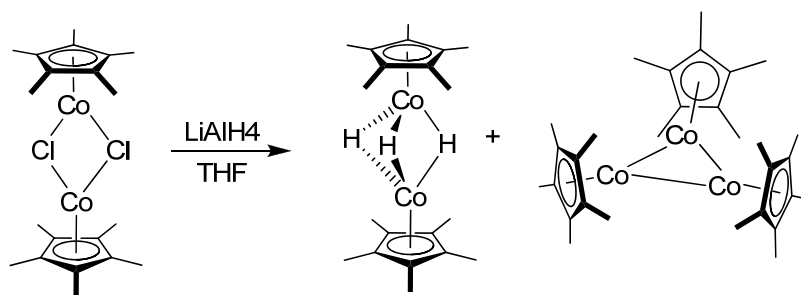


Abbildung 25:  $(\text{Cp}^*\text{Co})_2(\mu\text{-H})_2$ , nach *Theopold*

Es dauerte weitere 12 Jahre bis schließlich *Carmona et. al.* in einer unbeabsichtigten Reaktion das erste Dimetalocen herstellten. Sie ließen Zinkocen in einer Metathesereaktion mit Diethylzink bei niedrigen Temperaturen reagieren. Hierbei erhielten sie bei Raumtemperatur ein Gemisch aus dem von ihnen gesuchten  $[\text{Cp}^*\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)]$  und  $[\text{Cp}^*_2\text{Zn}_2]$ . Bei weiteren Untersuchungen stellten sie fest, dass dieses Verhältnis je nach Temperatur und Lösungsmittel steuerbar ist. Bei  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  in Diethylether kann so das Dizinkocen in guter Ausbeute isoliert werden.<sup>[47]</sup>

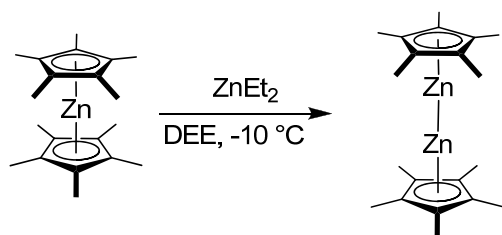


Abbildung 26: Darstellung von Dizinkocen nach *Carmona*

Dieser Komplex wurde ebenfalls berechnet. Die Rechnungen hierzu stellten *Philpott* und *Kawazoe* her. Sie kamen zu dem Ergebnis, dass die Struktur, die *Carmona et. al.* aus den gesammelten Daten vorgeschlagen haben, sich mit den theoretischen Rechnungen decken.<sup>[48]</sup> Weiterhin konnten sie darlegen, dass die Zink-Zink-Bindung sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Bindungscharakter besitzt und somit eine Metall-Metall-Mehrfachbindung sein kann. Außerdem zeigten die Rechnungen, dass die Zn-Zn-Bindung schwächer ist als die  $\text{Cp}^*\text{-Zn}$ -Bindung.<sup>[49]</sup>

Drei Jahre später publizierten *Carmona et. al.* erneut ein Dizinkocen. Nachdem ihre Versuchemisslingen, die schon bekannte Darstellungsweise des Decamethyldizinkocens mit anderen Cyclopentadienylliganden nachzuvollziehen, beschränkten sie andere Wege um Dizinkocene darzustellen. Hierbei versuchten sie aus bekannten Zinkocenen mittels Zugabe von Zinkchlorid und Kaliumhydrid Dizinkocene zu erhalten und die Ausbeute und Reinheit dieser

Komplexe zu erhöhen. Dies gelang im Falle von Decamethylzinkocen nur mäßig, jedoch konnte ein neues Dizinkocen,  $\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2$ , in Ausbeuten von 70 % dargestellt werden.<sup>[50]</sup>

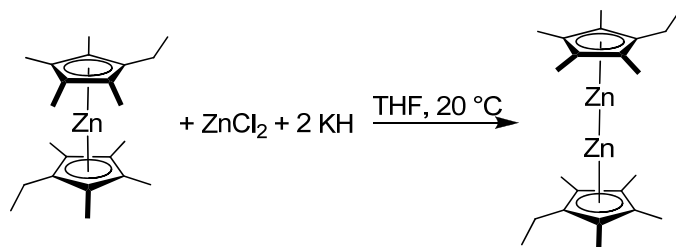


Abbildung 27:  $\text{Zn}_2(\text{C}_5\text{Me}_4\text{Et})_2$  nach Carmona

Die hier vorgestellten Komplexe Decamethyldizinkocen und Octamethyldiethyldizinkocen sind bisher die einzigen literaturbekannten Dimetallocene.<sup>[47, 50]</sup>

Von der ersten Carmona-Arbeit inspiriert suchten Schaefer *et. al.* anhand von theoretischen Berechnungen nach möglichen weiteren Dimetallocenen. theoretische Rechnungen zum Dinickelocen und Dicuprocen ergaben, dass beide stabil sein sollten. Dabei sollte Dinickelocen diamagnetisch sein und eine Nickel-Nickel-Dreifachbindung beinhalten, um die 18 VE-Regel zu erfüllen. Dicuprocen hingegen sollte mit einer Cu-Cu-Doppelbindung paramagnetisch sein. Strukturell sollten beide dem Dizinkocen ähnlich sein und eine coaxiale Anordnung der Metalle zeigen. Weitere Berechnungen zeigten jedoch, dass sowohl für das Dinickelocen als auch für das Dicuprocen eine perpendikulare Struktur existiert, die um 52 bzw. 75 kcal/mol günstiger liegt als die coaxialen Strukturen. Um zu bestätigen, dass diese Ergebnisse konsistent sind und die angewandte Berechnungsmethode auch auf Dizinkocen anwendbar ist, wurde diese Struktur für das Dizinkocen berechnet. Dabei ergab sich, dass die perpendikulare Struktur nicht stabil ist und in die coaxiale überführt wird.<sup>[51]</sup>

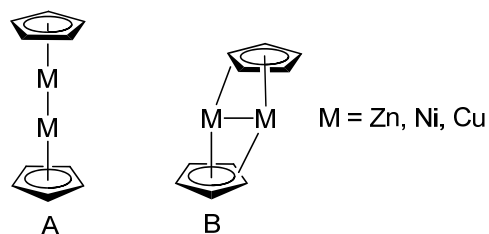


Abbildung 28: Berechnete Strukturen für Dimetallocene. Für  $\text{M} = \text{Zn}$  ist Struktur A bevorzugt. Für  $\text{M} = \text{Ni}$  ist Struktur B um 52 kcal/mol und für  $\text{M} = \text{Cu}$  um 75 kcal/mol stabiler als Typ A.

*Kan*<sup>[52]</sup> und *Philpott*<sup>[53]</sup> beschäftigten sich unabhängig voneinander mit der Frage, ob Dimetallocene der zwölften Gruppe stabil sind und welche strukturellen Eigenschaften sie hätten. Beide kamen zum Ergebnis, dass Cadmium und Quecksilber stabile Zweikernverbindungen des Typs CpMMCp bilden sollten. *Philpott* zeigte jedoch, dass die Strukturen der Dimetallocene von Dizinkocen über Dicadmocen zu Dimercurocen einen  $\eta^5$ - $\eta^1$ -Shift vollziehen. Dizinkocen ist ein Dimetalocen mit  $\eta^5$ -koordinierten Cyclopentadienylliganden. Für Dicadmocen wird eine Verschiebung der Metalle aus dem Cp-Zentrum in Richtung einer  $\eta^1$ -Koordination erwartet. Für Dimercurocen werden  $\eta^1$ -gebundene Cyclopentadienylliganden vorausgesagt, womit nicht mehr von einem Dimetalocen gesprochen werden kann.<sup>[53]</sup>

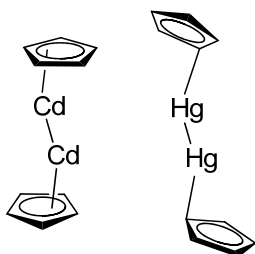


Abbildung 29: Berechnete Strukturen von Dicadmocen und Dimercurocen

Dass ein  $\sigma$ -gebundener Cyclopentadienylligand am Quecksilber nicht ungewöhnlich ist, zeigte schon die Arbeit von *Sitzmann* und *Wolmershäuser*. Hier wurden durch Transmetallierung zwei Cyclopentadienylliganden von Bismut auf Quecksilber übertragen, wobei  $(Cp^{''})_2Hg$  erhalten wurde.<sup>[54]</sup>

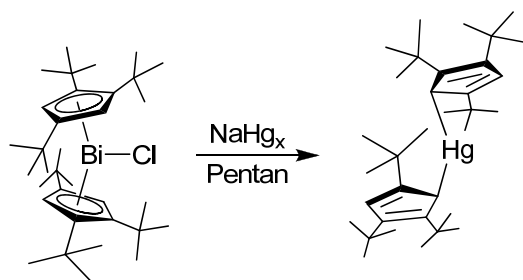


Abbildung 30: Darstellung von  $(Cp^{''})_2Hg$

Theoretische Berechnungen für Dimetallocene wurden bisher nur mit den Metallen Zink, Cadmium, Quecksilber, Kupfer, Nickel, Osmium, Rhenium, Wolfram Tantal und den nicht radioaktiven Metallen der zweiten Hauptgruppe angefertigt.<sup>[51,52,53,55,56]</sup> Die Ergebnisse zeigen,

dass alle diese Metalle theoretisch Dimetallocene bilden können, diese lokale Minima darstellen und somit stabil sein müssten, wobei sich im Falle von Nickel und Kupfer coaxiale Strukturen bilden sollten, die restlichen Metalle jedoch perpendikulare Strukturen bevorzugen sollten. Die vorhergesagten Strukturen der Erdalkali-Derivate sind dem Dizincocen ähnlich, Diberyllocen zeigt sogar einen ähnlichen Metall-Metall-Abstand und eine vergleichbare Metall-Metall-Bindungsstärke. In der zweiten Hauptgruppe steigt, wie erwartet, die Bindungslänge zwischen den Metallen an und die Bindungsstärke nimmt ab. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Metall-Metall-Bindung, welche in den Komplexen dieser Gruppe als kovalent beschrieben wird, durch die Cyclopentadienylliganden gestärkt wird. Die Cyclopentadienyl-Metall-Bindung soll hingegen ionisch sein.<sup>[57]</sup>

Obwohl schon viele Rechnungen zu Dimetallocenen angefertigt wurden, wurde bislang noch keine Rechnung zum Diferrocen publiziert, welches schon aus historischen Gründen von Interesse sein sollte.

### 3 Synthese isopropylsubstituierter Cyclopentadiene

Seit über einem viertel Jahrhundert sind sperrige, mehrfach isopropylsubstituierte Cyclopentadiene Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen.<sup>[85,86,87]</sup> Das Ziel dieser Forschung ist es, bestehende Syntheserouten zu verbessern, um möglichst effiziente Verfahren zur Herstellung dieser Verbindungen zu erhalten. Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit sollte die von *Weismann* beschriebene Syntheseroute optimiert werden.

*Weismann*<sup>[9]</sup> stellte sich die Aufgabe, einen guten Zugang zu mehrfach isopropylsubstituierten Cyclopentadienen zu finden, wobei ihm eine Vielzahl möglicher Syntheserouten zur Verfügung stand. Eine dieser Routen beschrieb die schrittweise Einführung der Substituenten in flüssigem Ammoniak, eine andere grundlegende Methode war die Reaktion unter Phasentransferkatalytischen Bedingungen.<sup>[58]</sup> Er entschied sich aufgrund der Giftigkeit und schwierigen Handhabbarkeit von Ammoniak gegen eine solche Reaktionsführung. Die nicht mehr zeitgemäße Reaktion in flüssigem Ammoniak hat auch Vorteile. So kann man mit dieser Reaktion sehr große Mengen (bis zu 5 mol) an Cyclopentadien alkylieren, was mit der Phasentransferkatalyse zu große Apparaturen erfordern würde.

Unter den transferkatalytischen Reaktionen fanden die Vorschriften von *Bollmann et. al.*<sup>[59]</sup> und *Hanusa et. al.*<sup>[60]</sup> besondere Aufmerksamkeit. *Bollmann* beschrieb ein Verfahren, das bei einer Tetraalkylierung zu einer Ausbeute von 70% führt, jedoch als Phasentransferkatalysator das teure Dibenzo-18-Krone-6 verwendet und das zudem zu 81% zu geminal dialkylierten Produkten führt. Da diese nicht weiter metalliert werden können und somit die effektive Ausbeute auf unter 15 % fallen würde, wurde in Anbetracht des teuren Katalysators diese Reaktionsführung verworfen. Sie bleibt allerdings für diejenigen die bequemste Lösung, die schnell eine kleine Menge Tetraisopropylcyclopentadienid für orientierende Versuche benötigen.

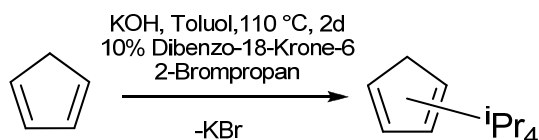


Abbildung 31: Darstellung von Tetraisopropylcyclopentadien nach *Bollmann et. al.*

*Hanusa* nutzte die 1989 von *Venier* und *Cassery* entwickelte Prozedur zur Cyclopentadien-Alkylierung, in der quartäre Ammoniumsalze als Phasentransferkatalysatoren verwendet werden. Dabei entsteht eine Mischung aus Triisopropylcyclopentadien und Tetraisopropylcyclopentadien.

Die Gemische werden durch Metallierung und fraktionierende Kristallisation aufgereinigt, was im nachfolgenden Diagramm dargestellt wird.

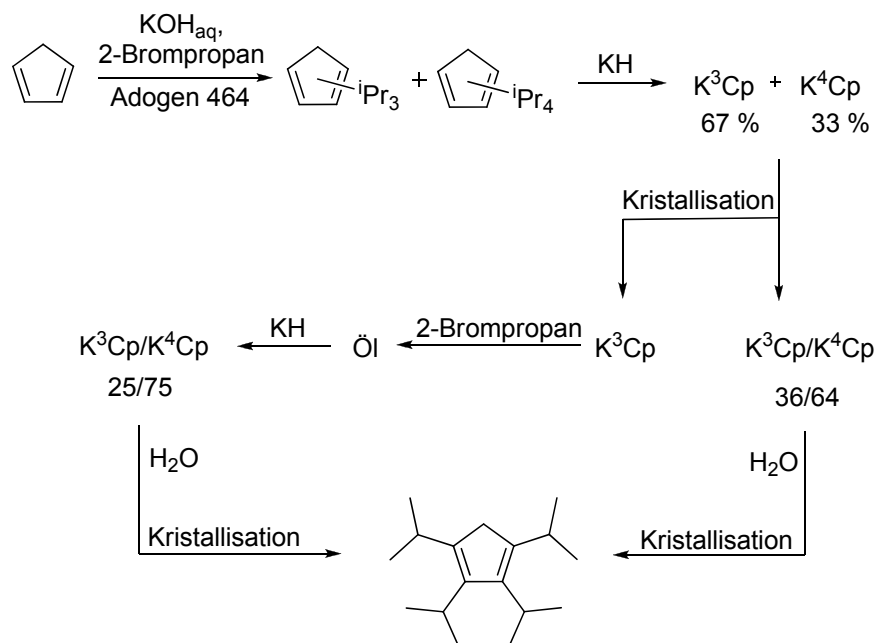


Abbildung 32: Darstellung von Tetraisopropylcyclopentadien nach *Hanusa et. al.*

Die von *Hanusa* beschriebene Reaktionssequenz führt zu reinem metallierbarem 1,2,3,4-Tetraisopropylcyclopentadien, erfordert jedoch durch die mehrstufige fraktionierende Kristallisation des sehr luftempfindlichen Kaliumtetraisopropylcyclopentadienids Erfahrung und Fingerspitzengefühl, ist für größere Ansätze nicht gut geeignet und produziert Mutterlaugen, die Recycling erfordern und die Ausbeute schmälern. Warum der Autor auf die einfache und wirksame Methode der fraktionierenden Destillation des  $\text{H}^3\text{Cp}/\text{H}^4\text{Cp}$ -Gemisches verzichtete, ist unklar. *Weismann* wollte jedoch eine kostengünstige und auch in größeren Ansätzen realisierbare Syntheseroute zu Natriumtetraisopropylcyclopentadienid, die auch von Studenten im Fortgeschrittenenpraktikum durchführbar ist. Da in der Phasentransferkatalyse der letzte Alkylierungsschritt hauptsächlich zu geminal dialkylierten Cyclopentadienen führt entschied er sich, nur drei Alkylierungsschritte durch Phasentransferkatalyse durchzuführen. Der vierte Alkylierungsschritt durch Metallieren des Triisopropylcyclopentadiens und nachfolgende Alkylierung mit 2-Bromopropan in THF ist bislang der effektivste Weg zum metallierbaren Tetraisopropylcyclopentadien.

Auch die Alkylierung bei der Phasentransferkatalyse wurde modifiziert. Durch schrittweise Zugabe des 2-Brompropan konnte *Weismann* die Ausbeute auf bis zu 97 % erhöhen. Die Aufreinigung erfolgte über fraktionierende Destillation.

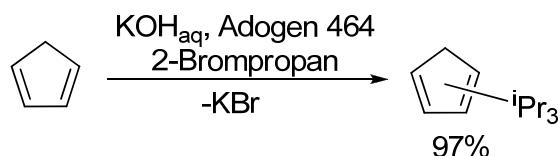


Abbildung 33: Darstellung von Triisopropylcyclopentadien nach *Weismann*

Die nachfolgende Umsetzung zu Tetraisopropylcyclopentadien erfolgt durch Metallieren mit Natriumamid und anschließender Alkylierung mit 2-Bromopropan. Das Produkt wird dann durch erneute fraktionierende Destillation in Ausbeuten von bis zu 88 % und einer Reinheit von über 95 % erhalten. Dieses Produktes besteht zwar zu 50 % aus geminal dialkyliertem Tetraisopropylcyclopentadien, ein Alkylierungsverfahren mit höherer Regioselektivität ist für diese Reaktion jedoch nicht bekannt und die Synthese nach *Hanusa* ergibt einen noch höheren Anteil an geminal dialkylierten Tetraisopropylcyclopentadienen.

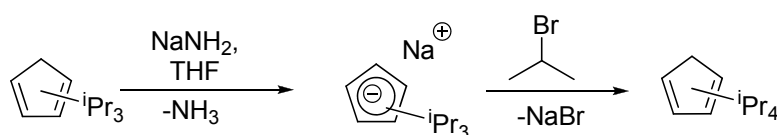


Abbildung 34: Darstellung von Tetraisopropylcyclopentadien nach *Weismann*

Eine weitere Umsetzung mit Natriumamid ergibt dann schließlich das gewünschte Natriumtetraisopropylcyclopentadienid, das durch Waschen mit Pentan oder Petrolether von den geminal dialkylierten Tetraisopropylcyclopentadienen getrennt werden kann.

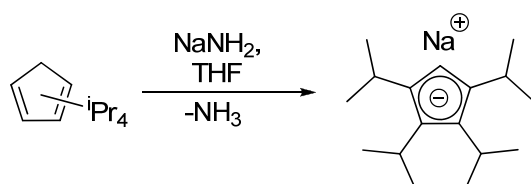


Abbildung 35: Darstellung von  $\text{Na}^4\text{Cp}$  nach *Weismann*

Eine weitere Alkylierung mit 2-Bromopropan ist zwar möglich, jedoch ist die Ausbeute an 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadien mit 5 % (11 % bei Verwendung des Lithiumsalzes)<sup>[85]</sup> sehr niedrig, was bei der aufwändigen Darstellung von Natriumtetraisopropylcyclopentadienid keine geeignete Methode darstellt.



Dezember entwickelte eine Methode zur Darstellung von Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid in mehreren Schritten. Dabei wird zuerst Natriumtetraisopropylcyclopentadienid mit Dimethylamino-methoxy-carbeniummethylsulfat zu 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-(dimethylamino)pentafulven (1) umgesetzt. Dieses wird nach einer Addition von Methyllithium mit Dichlormethylsilan zu 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-methylfulven (2) umgesetzt, was nun wiederum mit Methyllithium zu Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid (5) reagiert.

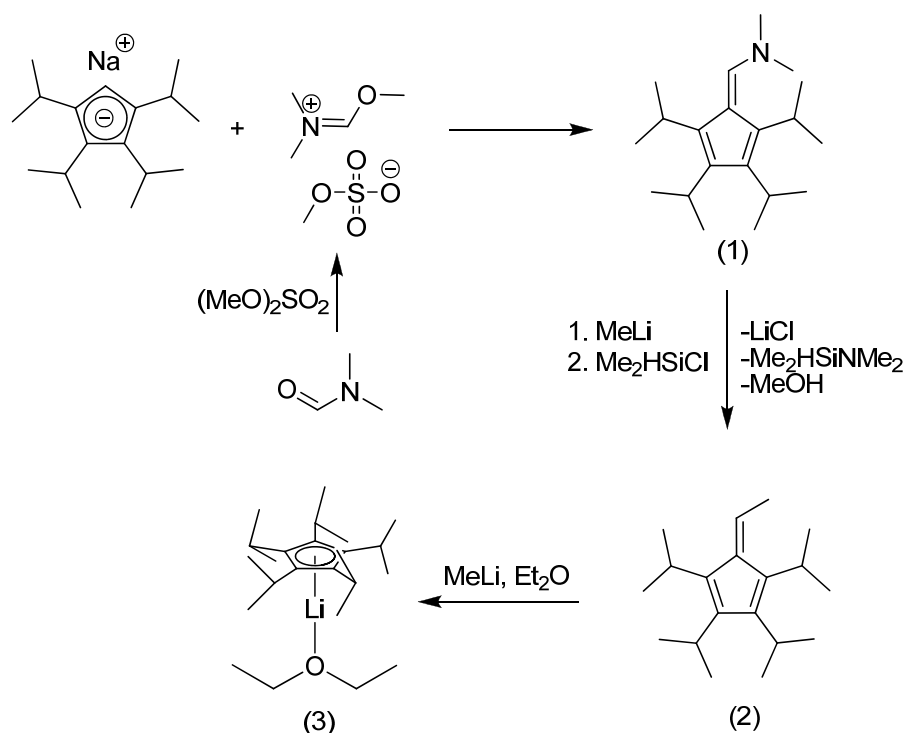


Abbildung 36: Darstellung von Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid nach *Dezember*

Der erste Schritt dieser Reaktion wurde erstmals von *Hafner* mit unsubstituiertem Cyclopentadien beschrieben.<sup>[76]</sup> *Weismann* erkannte, dass das im ersten Reaktionsschritt gebildete Methanol mit Natriumtetraisopropylcyclopentadienid zu Natriummethanolat und Tetraisopropylcyclopentadien reagiert. Diese Verunreinigung konnte bislang auf keiner der folgenden Stufen leicht abgetrennt werden.

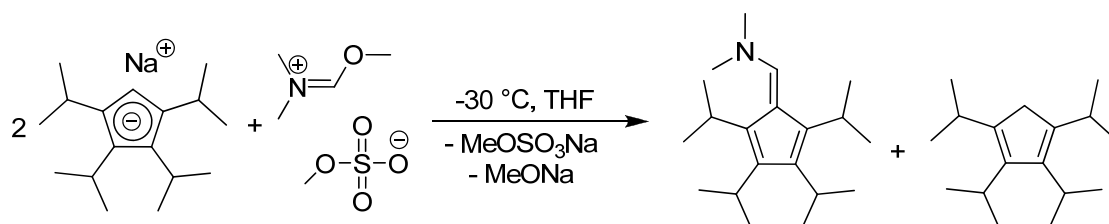


Abbildung 37: Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-(dimethylamino)fulven nach *Dezember*

Auf der Suche nach einem Abfangreagenz für das entstehende Methanol entschied sich *Weismann* für Trimethylaluminium.

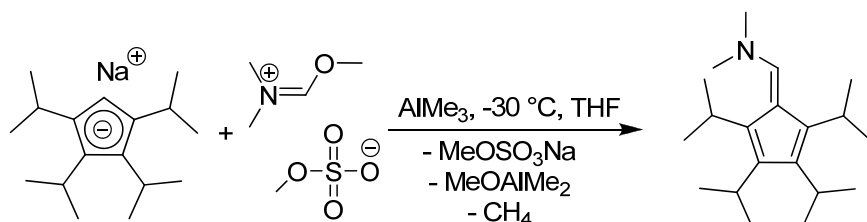


Abbildung 38: Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-(dimethylamino)fulven nach *Weismann*

Durch diesen Kunstgriff wurde das Methanol unschädlich gemacht und der Anteil an Tetraisopropylcyclopentadien im Produktgemisch von bis zu 50 % auf 5 - 15 % reduziert. Da dennoch die Entstehung von  $H^4Cp$  nicht ganz verhindert werden konnte, wurde das verbleibende Tetraisopropylcyclopentadien nach der Umwandlung in 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-methylfulven durch Kristallisation entfernt.

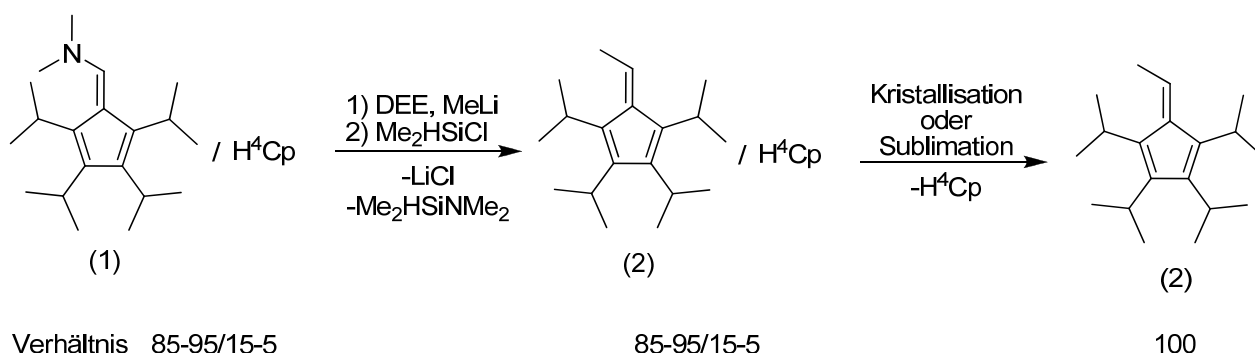


Abbildung 39: Darstellung von 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-methylfulven nach *Weismann*

Das so dargestellte Methylfulven kann in hervorragender Qualität erhalten werden, jedoch sinkt die Ausbeute durch die Aufreinigung auf 75 %.

Ausbeuteverluste bei der Kristallisation oder Sublimation können durch Entfernen des Tetraisopropylcyclopentadiens vor der Umwandlung in das Fulven **2** vermieden werden. Dadurch würden nicht nur die durch  $H^4Cp$  verursachten Nebenprodukte während der Methylfulvensynthese entfallen, sondern auch der Bedarf an Methylolithium reduziert werden. Da sowohl  $H^4Cp$  als auch das Dimethylaminofulven **1** ähnliche Löslichkeit besitzen, ist eine einfache Trennung nicht möglich. Jedoch kann man zwei verschiedene Ansätze wählen um die Löslichkeit einer der Komponenten zu verändern.

Die erste Möglichkeit ist, die Löslichkeit von **1** zu ändern. Dazu kann man die Aminogruppe von **1** protonieren und das Ammoniumsalz aus Pentan ausfällen. Dies gelingt mittels eines schwach koordinierenden Anions wie Tetrafluorborat. Hierzu wird zu einer orangefarbenen Lösung von **1** und  $H^4Cp$  in Pentan eine 50 %ige Lösung von Tetrafluoroborsäure in Wasser zugegeben, wobei ein sattgrüner Feststoff ausfällt, der isoliert und mit wenig Pentan gewaschen wird. Der so entstandene Feststoff wird in Pentan suspendiert und mit Diethylamin versetzt. Dadurch ändert sich die Farbe von grün nach orange. Anschließend wird die Pentanlösung mit wenig Wasser gewaschen und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält dabei **1** in hoher Reinheit als orangefarbenes Öl. Gleiche Ergebnisse liefern die Umsetzungen mit Triethylamin und Dimethylamin.

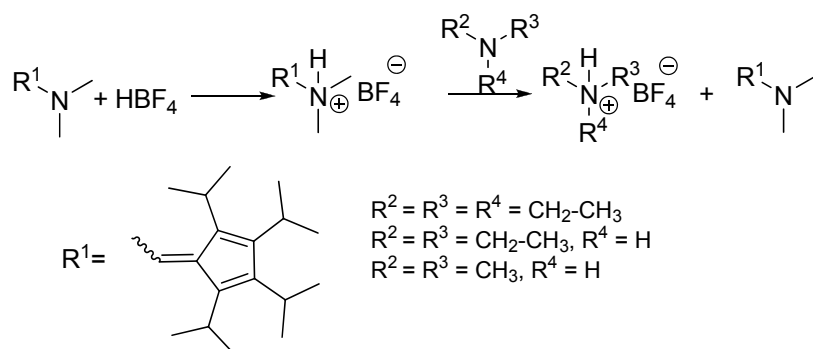


Abbildung 40: Aufreinigung von **1** mittels Salzbildung

Obwohl die Methode gut funktioniert, liefert sie jedoch nur mäßige Ausbeuten, bedingt durch das häufige Waschen. Weiterhin wird bei dieser Methode das gewünschte Produkt chemisch umgesetzt, was zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann und die Ausbeute vermindert. Eine Base, die Tetraisopropylcyclopentadien metalliert und nicht mit dem Fulven **1** reagiert, könnte helfen. Mit Kaliumhydrid wurde eine geeignete Base gefunden. Dazu wird eine Lösung von  $H^4Cp$  und Fulven **1** in THF mit Kaliumhydrid gerührt, wobei sofort eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nach 12 Stunden wird überschüssiges Kaliumhydrid abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Vom Rückstand wird das DMAF **1** mit Pentan extrahiert und nach Entfernen des Lösungsmittels als orangeroter Feststoff erhalten. Der feste Rückstand der Pentanextraktion kann durch Hydrolyse und Gaschromatographie als  $K^4Cp$  identifiziert werden, der erhaltene orangerote Feststoff als DMAF.

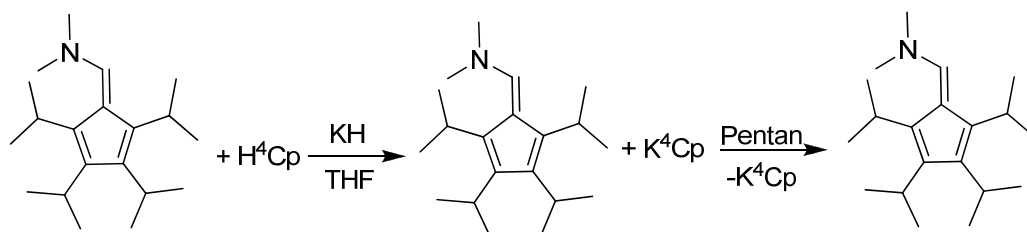


Abbildung 41: Aufreinigung mittels Metallierung

Bei der letzten hier vorgestellten Reaktion wird DMAF in hoher Reinheit bei guter Ausbeute erhalten. Die Reinheit des erhaltenen Produktes erreicht laut GC fast 100 %. Die Ausbeute liegt bei 80 % der Theorie auf eingesetztes  $\text{Na}^4\text{Cp}$ . Bezieht man die Ausbeute auf nicht zurückgewonnenes (also umgesetztes) Tetraisopropylcyclopentadinid liegt diese bei 98 %. Das so gewonnene DMAF lässt sich zu Methylfulven umsetzen, welches ohne weitere Reinigung zu Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid umgesetzt werden kann. Vorsicht ist nur bei der Trennung von  $\text{K}^4\text{Cp}$  und DMAF geboten. Mitgeschlepptes  $\text{K}^4\text{Cp}$  beeinflusst bei der Umsetzung zu Methylfulven die Synthese dahingehend, dass anstatt des Methylfulvens 1,2,3,4-Tetraisopropyl-5-vinylcyclopentadien entsteht. Dieses Cyclopentadien lässt sich nicht mehr zu  $\text{Li}^5\text{Cp}$  umsetzen, da statt einer Addition des Methylolithium an das Fulven eine Deprotonierung des Vinylcyclopentadiens stattfindet.

Da bei der Darstellung von Tetraisopropylcyclopentadien aus  $\text{H}^3\text{Cp}$  durch Metallieren mit Natriumamid und anschließender Alkylierung trotz des optimierten Verfahrens immer noch ein hoher Anteil von 50 % geminal dialkylierten Cyclopentadienen anfällt wurde auch hier ein Versuch unternommen einen besseren Zugang zum gewünschten Tetraisopropylcyclopentadien zu erhalten. Hierzu wurde eine Reaktion zugrunde gelegt, die *Jutzi* 1983 für die Darstellung von  $\text{HCp}^*$  veröffentlicht hat.<sup>[61]</sup> Dabei ging er von 3-Pentanon und Acetaldehyd aus und cyclisierte daraus in zwei Schritten 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethylpyron. Dieses entwässerte er mit Toluolsulfonsäure zu 2,3,4,5-Tetramethylpent-3-en-1-on und setzte dieses mit Methylmagnesiumiodid zu  $\text{HCp}^*$  um.

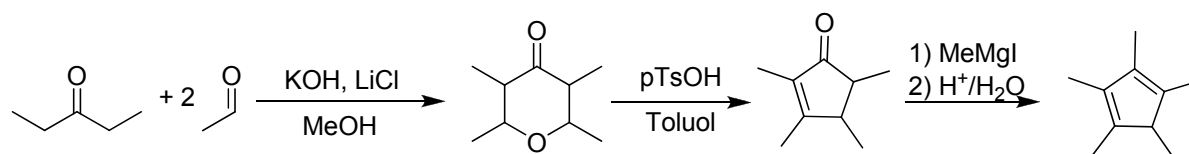


Abbildung 42: Darstellung von HCP\* nach Jutzi

Es wurde nun versucht diese Reaktion auf ein System zu übertragen, dass isopropylsubstituierte Cyclopentadiene ergeben soll. Dazu wurde 2,6-Dimethylhepta-4-on mit Isobutyraldehyd ungesetzt.

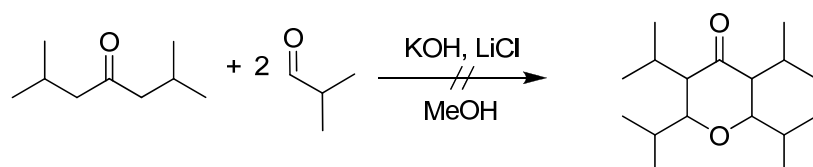


Abbildung 43: Erfolgreicher Syntheseansatz für Tetraisopropyltetrahydropyron

Die Reaktion lieferte jedoch nicht wie erwartet das Tetrahydropyron sondern ein offenkettiges Monokondensat, das für eine geplante Folgereaktion nicht geeignet ist.

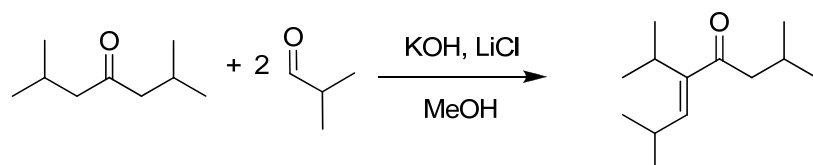


Abbildung 44: Synthese von 4-Isopropyl-2,7-Dimethyl-octa-3-en-5-on

Ausgehend von den Arbeiten von Jutzi hat M. Unik in unserem Arbeitskreis versucht sperrigere Aldehyde am Beispiel des 2-Ethylbutanal auf diesem Weg in die Cyclopentadiensynthese einzuführen.<sup>[62]</sup> Sein Ergebnis blieb, dass zwar eine doppelte Kondensation stattfand, jedoch kein Ringschluss zum Pyron.

## Synthese isopropylsubstituierter Cyclopentadiene

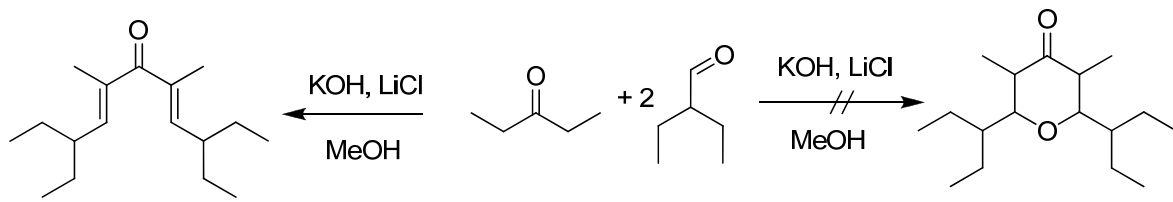


Abbildung 45: Synthese von Unik

1950 hat *Nazarov* eine Vorschrift zur Cyclisierung von Dienonen veröffentlicht.<sup>[63]</sup> Aufbauend auf dieser Veröffentlichung wurde das Produkt von *Unik* erneut untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Cyclisierung des von *Unik* hergestellten Dienons nach dieser Methode möglich ist.

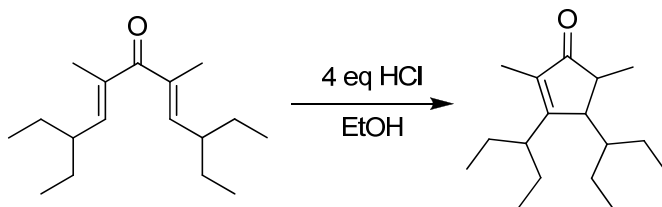
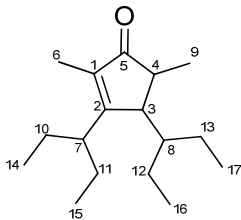


Abbildung 46: Cyclisierung von 2,9-Diethyl-4,6-Dimethylundeca-4,6-dien-5-on

NMR-Spektroskopie von 2,5-Dimethyl-3,4-(1-ethylpropyl)cyclopenta-2-en-1-on



### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum

Tabelle 2: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> bei 400 MHz

$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
0.81	m	4 H		H17, H4
0.90	m	6 H		H15, H14
1.01	t	3 H	7.32	H16
1.10	d	3 H	7.45	H9
1.58	m	8 H		H10-13

1.74	s	3 H		H6
2.08	m	1 H		H8
2.34	m	1 H		H7
2.55	m	1 H		H3

Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum deuten darauf hin, dass das gewünschte Produkt entstanden ist. Im Gegensatz zum sehr symmetrischen Edukt liegt hier ein sehr komplexes Spektrum vor, dessen Zuordnung durch Signalüberlagerung erschwert wird.

### $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

Tabelle 3:  $^{13}\text{C}$ -NMR in  $\text{CDCl}_3$  bei 400 MHz

$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung
9.19	C7	27.03	C11
12.31	C18	40.85	C10
12.65	C17	43.29	C4
13.02	C16	45.27	C9
13.07	C15	52.90	C3
19.10	C6	136.76	C1
21.85	C14	177.34	C2
25.02	C13	213.19	C5
25.45	C12		

Die Signale des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums stimmen mit den erwarteten Signalen für das Produkt überein. Besonders signifikant sind die Signale bei 136.76, 177.34 und 213.19 ppm, die für die Kohlenstoffatome im Michael-System stehen, wobei das Signal bei 213.19 ppm dem Carbonyl-C-Atom, das Signal bei 136.76 dem direkt benachbarten C-Atom und das Signal bei 177.34 ppm dem C2-Atom entspricht.

Nun wurde versucht, das offenkettige Dikondensat darzustellen. Hier wurden von *Mahrwald* Vorarbeiten geleistet.<sup>[64]</sup> Er beschreibt die Dikondensation mittels Lithiumperchlorat und Triethylamin in Toluol bei Raumtemperatur. Die Reaktion bei Raumtemperatur lieferte jedoch

## Synthese isopropylsubstituierter Cyclopentadiene

nicht das gewünschte Produkt, weswegen die Temperatur sukzessive erhöht wurde. Das beste Ergebnis lieferte hierbei die Reaktion bei 111 °C. Hierbei wurden Ausbeuten von 40 % erhalten.

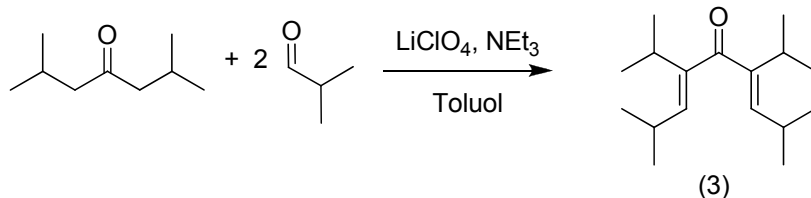
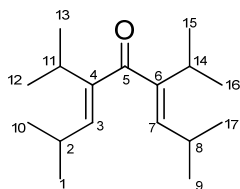


Abbildung 47: Darstellung von 4,6-Diisopropyl-2,8-Dimethyl-nona-3,6-dien-5-on

### NMR-spektroskopische Daten von 3



### <sup>1</sup>H-NMR von 3

Tabelle 4: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in CDCl<sub>3</sub> bei 400 MHz

δ	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante	Zuordnung
[ppm]			[Hz]	
1.12	d	12 H	6.99	H12,13,15,16
1.15	d	12 H	6.99	H1,9,10,17
1.99	dsept	2 H	2.69, 7.52	H2,8
2.51	sept	2 H	6.99	H11,14
4.69	d	2 H	2.68	H3,7

Die Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weisen darauf hin, dass das Produkt entstanden ist, was insbesondere an dem Signal bei 4.69 ppm zu sehen ist, welches für die olefinischen Protonen H3 und H7 steht. Allerdings sind weitere Signale vorhanden, die einen zweiten Signalsatz ausmachen, der auf die Bildung von Isomeren hindeutet.



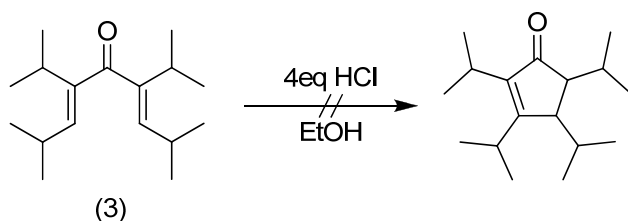
$^{13}\text{C}$ -NMR von **3**

 Tabelle 5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  bei 400 MHz

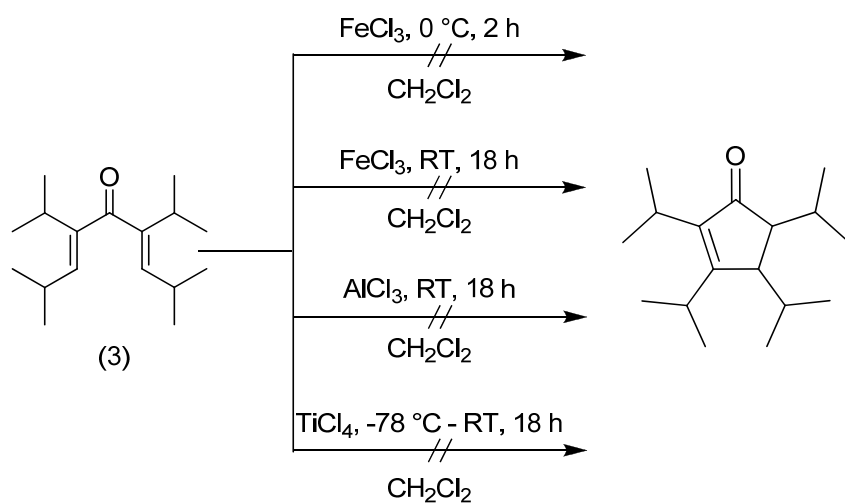
$\delta$ [ppm]	Zuordnung	$\delta$ [ppm]	Zuordnung
16.70	C1	22.32	C11
17.69	C10	22.95	C14
19.02	C9	23.57	C8
19.07	C17	69.97	C6
19.26	C12	71.41	C4
19.29	C13	79.16	C3
19.55	C15	79.40	C7
20.44	C16	177.30	C5
22.06	C2		

Die Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR bestätigen das Ergebnis des  $^1\text{H}$ -NMR. Das Signal bei 177.30 ppm weist auf das Carbonyl-C-Atom hin, die Signale zwischen 69.97 und 79.40 ppm auf das Vorhandensein der olefinischen C-Atome.

Aufbauend auf die von *Nazarov* entwickelte Cyclisierung wurde nun versucht auch ein tetraisopropylsubstituiertes Cyclopentenon darzustellen. Dazu wurde **3** in Ethanol gelöst, mit vier Äquivalenten HCl versetzt und für 12 Stunden bei 78 °C gerührt.

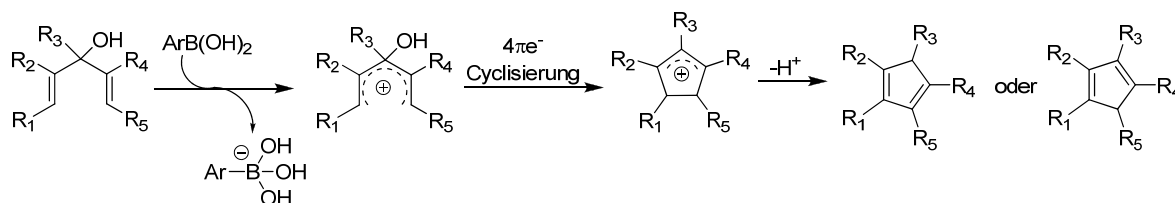

 Abbildung 48: Versuch der Nazarov-Cyclisierung an **3**

Diese Art der Cyclisierung gelingt mit dem hier vorgestellten System leider nicht, es wird also eine andere Art der Cyclisierung benötigt, bei der sperrigere Dienone zur Reaktion gebracht werden können, die *Collison* in einem Übersichtsartikel beschreibt.<sup>[65]</sup>


 Abbildung 49: Versuche der Lewis-Säure-katalysierten Cyclisierung von **3**

Sowohl die Cyclisierung mit Eisen(III)chlorid als auch mit Aluminiumchlorid oder Titantetrachlorid ergaben nur die Rückgewinnung des Eduktes, es gelang in keinem der Fälle eine Cyclisierung zum gewünschten Cyclopentenon. Der Grund, dass die Cyclisierung mit diesem Dienon nicht funktioniert, kann bei den Isopropylgruppen in direkter Nachbarschaft zu der Ketogruppe gefunden werden, da die Cyclisierung sowohl mit 2,4,6,8-Tetramethylnona-3,6-dien-5-on als auch mit 2,9-Diethyl-4,6-dimethylundeca-4,6-dien-5-on funktioniert und beide in Michael-Position sperrige Reste tragen, jedoch in direkter Nachbarschaft zur Ketogruppe nur weniger sperrige Methylgruppen.

Daher wurde ein anderer Zugang versucht, der in direkter Weise zu Penta-isopropylcyclopentadien führen sollte. Dazu sollte **3** mit Isopropylmagnesiumchlorid zu 4,5,6-Triisopropyl-2,8-dimethylnona-3,6-dien-5-ol (**4**) umgesetzt werden. Daraus lässt sich nach *Zheng* in einer entwässernden Cyclisierung das entsprechende Cyclopentadien herstellen.


 Abbildung 50: Cyclisierung nach *Zheng*

Um diese Cyclisierungsmethode anwenden zu können muss zuerst aus **3** der korrespondierende Alkohol gewonnen werden. Die Reaktion von **3** mit Isopropylmagnesiumchlorid führte jedoch nicht zum erwarteten Alkohol sondern nur zur Rückgewinnung des Eduktes.

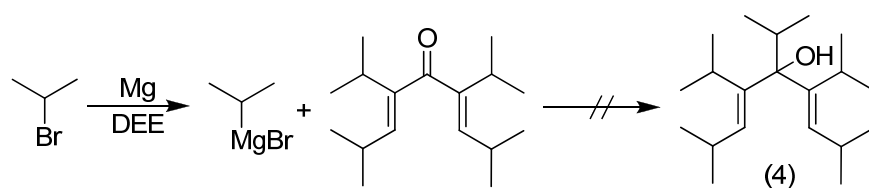


Abbildung 51: Erfolgreicher Syntheseansatz für 4

Versuche mit einem sterisch weniger anspruchsvollen Grignard-Reagenz wurden verworfen, da so weder Tetra- noch Pentaisopropylcyclopentadien erhältlich ist.

## 4 Reduktion von Cyclopentadienyleisen-Komplexen unter Stickstoff oder Argon

### 4.1 Distickstoffaktivierung mit Cyclopentadienyleisen-komplexen

2011 arbeitete *Weismann* auf dem Gebiet der Einzelmolekülmagnete und entdeckte mit  $[\text{}^5\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_3\text{Pr}_2\text{-2,6})]$  den ersten Cyclopentadienyleisen-basierten Einzelmolekülmagneten. Um weitere Vertreter dieser aktuellen Substanzklasse paramagnetischer Komplexe herzustellen, deren Magnetisierung nach Abschalten des äußeren Magnetfeldes langsam relaxiert, sollte das analoge Mesitylderivat hergestellt werden. Die Reaktion von  ${}^5\text{CpFeBr}(\text{DME})$  und Mesitylmagnesiumbromid ergab ein rotes Produkt, das sich in Lösung unter Stickstoff langsam grün färbte. Untersuchungen zeigten, dass es sich bei dem grünen Komplex um Bis[( $\mu$ -nitrido)-pentaaisopropylcyclopentadienyleisen(II)] (**7**) handelte. Der Nitridokomplex zersetzte sich in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei eine Aminogruppe auf den  ${}^5\text{Cp}$ -Liganden übertragen wurde. Erneute Versuche, den Nitridokomplex auf diesem Weg darzustellen, scheiterten jedoch. Warum sich der Komplex bei ersten Versuchen auf diesem Weg bildete, ist bisher noch nicht geklärt. *Weismann* musste daher einen anderen Weg finden  $[\text{}^5\text{CpFeN}]_2$  darzustellen. Da die Vermutung nahelag, dass der Stickstoff in der Verbindung nicht aus den Edukten, sondern aus der Atmosphäre stammt und Mesitylmagnesiumbromid letztlich als Reduktionsmittel fungiert haben musste, wurde Trinatriumheptaantimonid als alternatives Reduktionsmittel getestet. In einer Stickstoffatmosphäre erhielt *Weismann* direkt ein grünes Produkt, das er nach mehrmaligem Umkristallisieren als den gewünschten Nitridokomplex identifizierte.

Obwohl der Komplex von *Weismann* intensiv untersucht wurde, blieben Fragen offen, die zu beantworten im Rahmen dieser Arbeit versucht werden sollte. Dazu musste zuerst die Reaktion nachvollzogen und nach Möglichkeit optimiert werden. Als Edukt bietet sich außer dem von *Weismann* verwendeten  $[\text{}^5\text{CpFeBr}]_2$  der Einkernkomplex  $[\text{}^5\text{CpFeBr}(\text{DME})]$  an, der gut kristallisiert und daher besonders leicht in analysenreiner Form zugänglich ist.

#### 4.1.1 Pentaisopropylcyclopentadienyl(dimethoxyethan)eisen(II)bromid (6)

Die Darstellung von **6** verläuft über eine Salzmetathese. Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid wird in DME gelöst und bei tiefen Temperaturen zu einer grünen Suspension von (Dimethoxyethan)eisen(II)bromid in DME getropft. Dabei ändert sich die Farbe von grün über grünbraun nach braun. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Pentan extrahiert und der gelbgrüne Pentanextrakt zu einem gelbgrünen Feststoff eingengt.

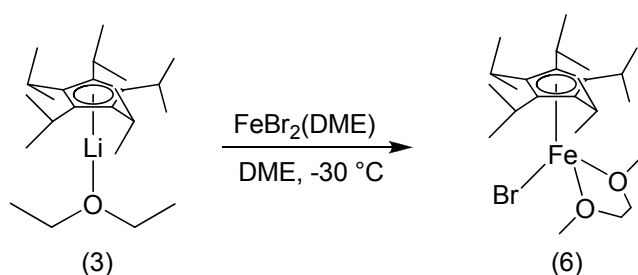


Abbildung 52: Darstellung von **6**

Der Komplex ist in Pentan mäßig bis gut löslich, lässt sich durch Kristallisation gut reinigen und ist reaktiver als das Dimer, was ihn attraktiver macht als das Eisenbromid-Dimer.

#### 4.1.2 Bis[( $\mu$ -nitrido)-pentaisopropylcyclopentadienyleisen(II)] (7)

Ein Versuch zur Reduktion von  $[\text{}^5\text{CpFeBr(DME)}]$  in Pentan mit  $\text{Na}_3\text{Sb}_7$  unter einer Stickstoffatmosphäre misslang. Statt des gewünschten grünen Produktes wurden nur Zersetzungsprodukte beobachtet, die darauf hinweisen, dass das Reduktionsmittel das Eisen vollständig zu Eisen(0) reduziert hat. Zur Herstellung von **7** wurden verschiedene Reduktionsmittel ausprobiert.

Die Reduktion mit Alkalimetallen wurde aufgrund des noch höheren Reduktionspotentials verworfen. Auch mit Kaliumgraphit zeigte ein Reduktionsversuch in Pentan unter Stickstoff nur eine Zersetzung des Eduktes zu einem undefinierbaren Produktgemisch.

Die Umsetzung von **6** mit äquimolaren Mengen an Natriumamalgam mit 1.3 % Natriumanteil in einer Stickstoffatmosphäre zeigte schon nach einer halben Stunde Anzeichen eines Farbwechsels. Nach zwei Stunden war die anfänglich orangerote Lösung olivgrün und nach weiteren zehn Stunden deutlich grün. Nach der Entfernung der unlöslichen Bestandteile und des Lösungsmittels verblieb ein grüner Feststoff in guter Ausbeute, der sich als das gewünschte Produkt **7** herausstellte.

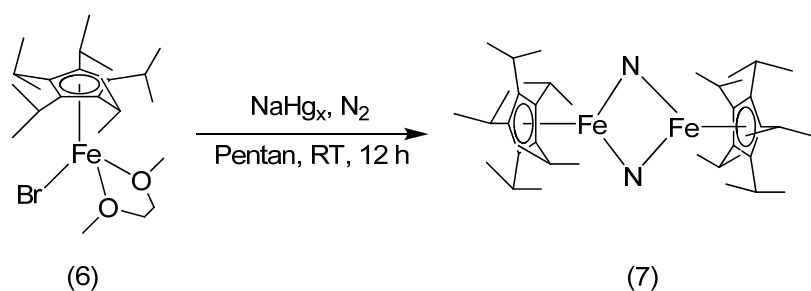


Abbildung 53: Darstellung von 7

In einer weiteren Reaktion wurde nun versucht, auch  $[\text{}^5\text{CpFeBr}]_2$  mit Natriumamalgam zur Reaktion zu bringen. Auch diese Reaktion liefert in guten Ausbeuten und Reinheit 7, jedoch steigt die Reaktionszeit von unter 12 Stunden auf über drei Tage.

### $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7

 Tabelle 6:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 7 in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 400 MHz

$\delta$	Integral	Halbwertsbreite	Zuordnung
		[Hz]	
-54.23	15 H	328.5	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
21.22	5 H	314.0	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
56.40	15 H	178.8	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$

Die Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erstrecken sich über einen Bereich von 110 ppm und zeigen, dass 7 entstanden ist und dass es sich um einen paramagnetischen Komplex handelt. Aufgrund der paramagnetischen Verbreiterung der Signale von Protonen in der Nähe von Metallzentren gehört das Signal bei -54.23 ppm zu den metallnahen Methylprotonen der Isopropylgruppen, das Signal bei 56.40 ppm zu den metallfernen. Das Signal bei 21.22 ppm gehört zu den Methinprotonen der Isopropylgruppen und spiegelt sehr gut das von *Weismann* erhaltene Spektrum wider, der die Signale bei -54.3, 56.8 und 21.3 ppm gefunden hat.

Röntgenstrukturanalyse von **7**

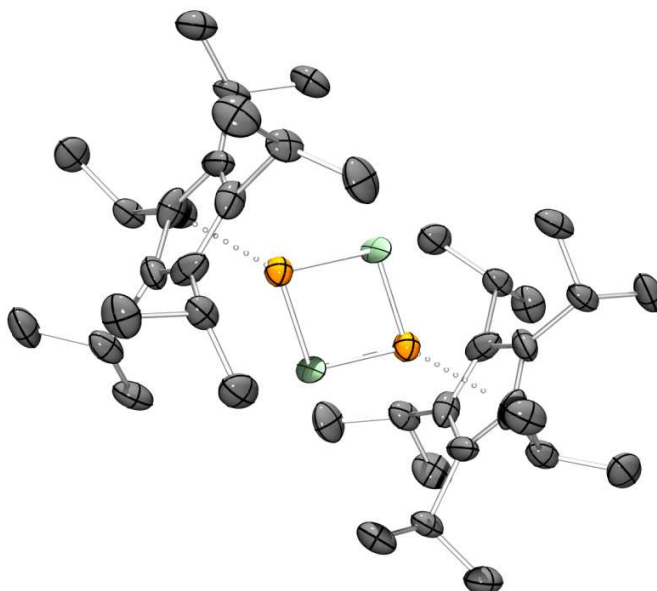


Abbildung 54: Ortep-Plot von **7**

Die Kristallstrukturanalyse zeigt zwei Pentaisopropylcyclopentadienyleisen-Fragmente, die über zwei Nitridobrücken verbunden sind. Der Centroid-Eisen-Abstand liegt mit 1.95 Å im üblichen Bereich von Cp-Eisen(II) high spin-Komplexen, der Eisen-Stickstoff-Abstand liegt bei 1.92 Å. Der Stickstoff-Stickstoff-Abstand ist mit 2.50 Å um 1.50 Å länger als im gasförmigen Distickstoff und liegt in einem Bereich, der darauf hinweist, dass keine Wechselwirkungen der Stickstoffatome untereinander stattfindet. Der Fe-Fe-Abstand von 2.98 Å deutet auf keine bis sehr schwache Wechselwirkung hin.

Während *Weismann* in Massenspektren und Elementaranalysendaten nie mehr als ein Stickstoffatom im Zweikernkomplex nachweisen konnte, wurde erstmals ein Stickstoffgehalt leicht oberhalb der Marke von 2.03 % Stickstoff (das wäre der Theoriewert für ein Mononitrid) gefunden. Da bei der Verbrennung von **7** thermisch stabiles Eisennitrid gebildet werden kann, sind zu niedrige N-Werte zu erwarten. Ein zu hoher N-Wert ist hingegen nicht zu erwarten und widerspricht allen bisherigen Erfahrungen in unserer Arbeitsgruppe.

Tabelle 7: Elementaranalyse von **7** als Rohprodukt

M = 690.689		C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
Analysedaten	C	H	N
ber.:	69.56	10.22	4.06
gef.:	67.72	10.32	2.11

Die Analysedaten vom Rohprodukt zeigen, dass sich noch Natriumbromidspuren im Produkt befinden. Wenn man dies berücksichtigt kommt man auf folgende Analyse:

Tabelle 8: Elementaranalyse von **7** als Rohprodukt bereinigt

M = 711.270		(C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) · 0.2NaBr	
Analysedaten	C	H	N
ber.:	67.55	9.92	3.94
gef.:	67.72	10.32	2.11

Eine Elementaranalyse von Kristallen dieses Rohproduktes aus Pentan ergaben, dass sich in den Kristallen noch Pentan befunden hat.

Tabelle 9: Elementaranalyse von **7** als Kristall

M = 762.836		(C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) · C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	
Analysedaten	C	H	N
ber.:	70.85	10.83	3.47
gef.:	71.29	10.23	2.04

Der gefundene Stickstoffgehalt entspricht 1.35 Atomen Stickstoff pro Molekül **7**.

Das Mößbauer-Spektrum von Komplex **7** zeigt das Vorhandensein zweier verschiedener Spezies an Eisen-Zentren. Um auszuschließen, dass die zweite Spezies ein anderes Produkt oder das Edukt ist wurde versucht den Komplex durch Kristallisation zu reinigen. **7** ist in Pentan und anderen gängigen Lösungsmitteln zu gut löslich, flockt aus Pentan feinpulvrig aus und lässt sich nicht sauber vom Lösungsmittel trennen. Eine Kristallisation aus der Kälte ist in diesen Lösungsmitteln also nicht möglich. Daher wurde nach einem Lösungsmittel gesucht, in dem der



Komplex schwerer löslich ist. Kürzerkettige Alkane haben im Allgemeinen schlechtere Löslichkeitseigenschaften als deren höhere Homologe.

Der Komplex **7** kann durch Kristallisation aus Butan gereinigt werden. Dazu wird Butan, das bei Raumtemperatur im Druckschlenkrohr über Tetraphosphordecaoxid getrocknet wurde, bei  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  auf eine Probe von **7** kondensiert, bis sich die Substanz gerade löst. Die Lösung wird auf  $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und einige Stunden bei dieser Temperatur belassen. Dabei fällt ein hellgrüner Feststoff aus, der durch Dekantieren der Butan-Mutterlauge isoliert und im Vakuum getrocknet wird.

Im Vergleich zu anderen Bis( $\mu$ -Nitrido)-Komplexen ist das  $[(^5\text{CpFe})_2(\mu\text{-N})_2]$  paramagnetisch,  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen sehr breite Signale im Bereich von  $-60$  bis  $60$  ppm. Der analoge Komplex  $[(^4\text{CpFe})_2(\mu\text{-N})_2]$  hingegen ist ein diamagnetischer, ebenfalls grüner Feststoff, dessen Signale im Bereich von  $0$  bis  $7$  ppm liegen. Für das  $^4\text{Cp}$ -Derivat wurden von *Bauer* diffraktometertaugliche Kristalle erhalten.

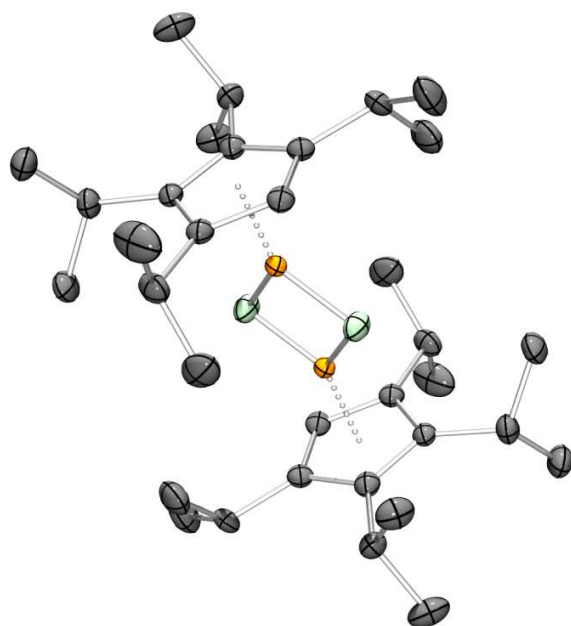


Abbildung 55: Ortep-Plot von  $[(^4\text{CpFe})_2(\mu\text{-N})_2]$

Bei diesem Komplex beträgt der Centroid-Eisen-Abstand nur  $1.75\text{ \AA}$ . Der Eisen-Stickstoff-Abstand ist mit  $1.74\text{ \AA}$  ebenfalls signifikant kürzer als im  $^5\text{Cp}$ -Derivat. Der Stickstoff-Stickstoff-Abstand ist um  $0.16\text{ \AA}$  länger, der Eisen-Eisen-Abstand mit  $2.23\text{ \AA}$  um  $0.75\text{ \AA}$  kürzer. Die

Herstellung dieser Eisennitridokomplexe unterscheidet sich grundlegend. Beim  $^5\text{Cp}$ -Derivat wird der Nitrido-Ligand durch Reduktion und oxidative Addition von Distickstoff eingeführt, beim  $^4\text{Cp}$ -Derivat wird der Nitrido-Ligand über Natriumazid eingeführt. Die gravierenden Unterschiede in der Struktur und in den magnetischen Eigenschaften sind die Konsequenz der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse.

Im  $^4\text{Cp}$ -Derivat haben wir einen diamagnetischen Eisen(IV)-Nitridokomplex vor uns, der dem von *Vollmer* synthetisierten Bis(benzylidin)-Komplex  $[\text{Cp}^{4+}\text{Fe}(\mu\text{-CPh})_2]$  mit Fe-Cent.- und Fe-Fe-Abständen von 1.74 Å bzw. 2.36 Å sowie dem Abstand der beiden Benzylidin-C-Atome von ungefähr 2.74 Å entspricht.<sup>[66]</sup>

Im  $^5\text{Cp}$ -Derivat sind die Bindungsverhältnisse komplexer. Dort belegt das Mößbauer-Spektrum, dass es sich um high spin-Fe(II)-Zentralatome handelt. Da die  $^5\text{Cp}$ -Liganden Monoanionen sind und der Komplex neutral ist, muss Stickstoff hier folglich in der Oxidationsstufe -I vorliegen. Ersten Ergebnissen orientierender Berechnungen zufolge besitzen beide Stickstoffatome je zwei ungepaarte Elektronen und koppeln antiferromagnetisch mit den vier ungepaarten Elektronen der Fe(II)-Zentren. Diese Interpretation ist im Einklang mit den mittels Kristallstrukturanalyse bestimmten Abständen im Komplex. Insbesondere für den Fe-Centroid-Abstand gibt es eine ganze Reihe von Vergleichsdaten, die diese Auffassung bestätigen.<sup>[79]</sup>

#### 4.1.3 Reaktion von 7 mit Wasserstoff und Deuterium

Lässt man **7** in einer Stickstoffatmosphäre mit Wasserstoff oder Deuterium reagieren wird die Reaktionslösung nach kurzer Zeit gelbgrün und ein schwarzer Feststoff fällt aus, der sich am Rührstab festsetzt. Wird die Lösung nun mit verdünnter Salzsäure hydrolysiert färbt sich die überstehende organische Lösung blassgelb.

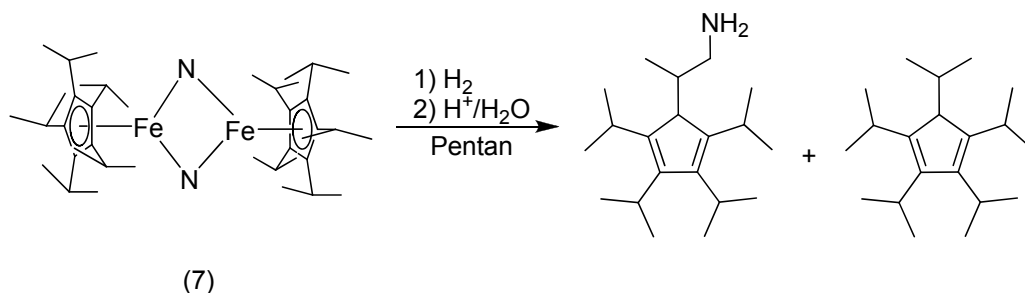


Abbildung 56: Reaktion von **7** mit Wasserstoff

Entfernt man aus der blassgelben Lösung das Lösungsmittel bleibt ein gelbes Öl zurück, welches sich als das Gemisch aus Penta-isopropylcyclopentadien und Aminoisopropyltetra-isopropylcyclopentadien herausstellte.

Der Angriff des Wasserstoffs erfolgt orientierenden theoretischen Berechnungen zufolge am Eisenzentrum. Dort wird die Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung gespalten. Danach können sich die beiden Wasserstoffatome mit niedriger Aktivierungsenergie über die Eisen-Stickstoff-Hyperfläche bewegen. Aus einem Zustand mit beiden Wasserstoffatomen an einem Stickstoffatom heraus wird die CH-Bindung einer Methylgruppe aktiviert. Dies führt zu einem Übergangszustand, in dem Stickstoff sowohl an Eisen als auch an Kohlenstoff gebunden ist. Bei der Hydrolyse der Produkte wird der aminierte Ligand freigesetzt.

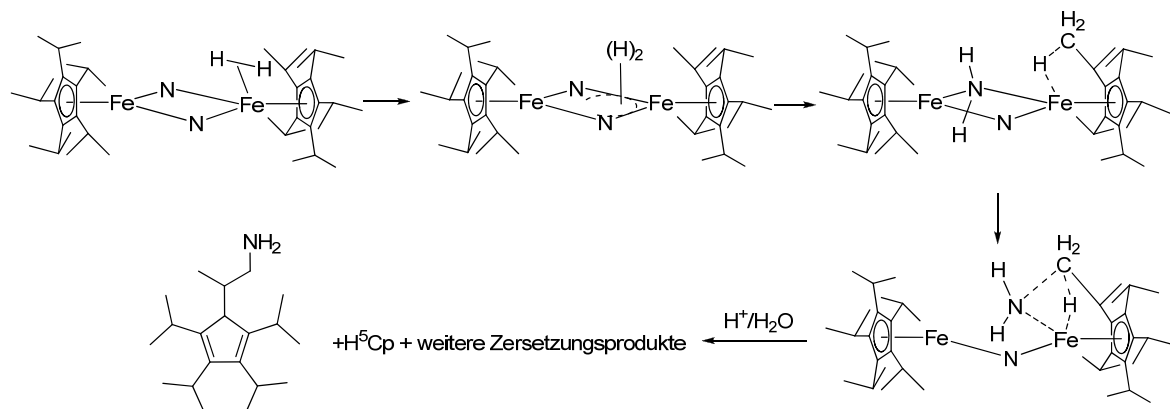


Abbildung 57: Wahrscheinliche Syntheseroute der Aminierung

## 4.2 Reduktion von $^5\text{CpFeBr}(\text{DME})$ (6) in Anwesenheit von Tolan

Der folgende Versuch sollte die Frage beantworten, ob auf ähnliche Weise auch andere Mehrfachbindungen gespalten werden können. *Eger* hat aufbauend auf den Arbeiten von *Vollmer* die Reaktion von  $[\text{Cp}^{\text{---}}\text{FeBr}]_2$  mit Tolan untersucht.<sup>[66]</sup> Er konnte auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das charakteristische Tieffeldsignal des Benzylidin-C-Atoms beobachten und damit zeigen, dass das Reaktionsprodukt auch in Lösung zwei zum Nitridoliganden isovalenzelektronische Carbinliganden enthält, wie *Vollmer* dies bereits für den kristallinen Zustand anhand einer Kristallstrukturanalyse belegt hatte.

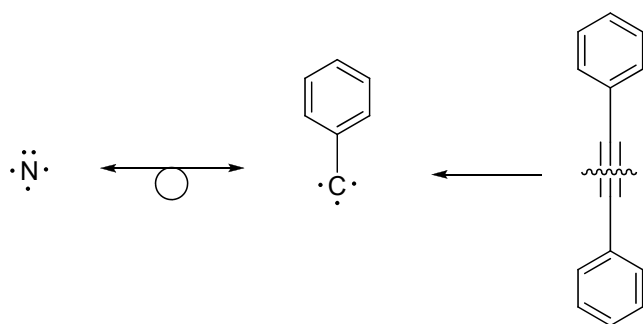
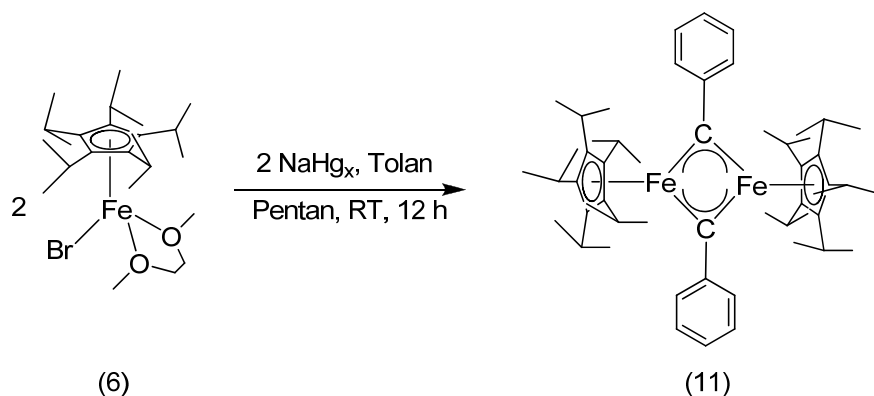


Abbildung 58: Isoelektronische Struktur von Nitrid und Benzylidin

Der Komplex  $[\text{Cp}^{\prime\prime}\text{Fe}(\mu\text{-CPh})_2]$  ist wie der Nitridokomplex  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-N})_2]$  von *Bauer* diamagnetisch und besitzt einen Fe-Fe-Abstand von 2.36 Å. Im Benzylidin-Derivat haben wir einen Eisen(IV)-Komplex dessen Bindungssituation sich wie folgt darstellt: die Carbin-C-Atome sind  $\text{sp}^2$ -hybridisiert und können formal als  $\text{PhC}^{3-}$ -Liganden aufgefasst werden. Jeder der beiden Benzyliden-Liganden stellt beiden Fe-Zentren je ein Donor-Elektronenpaar zur Verfügung. Das gefüllte  $\text{p}_z$ -Orbital des Benzyliden-C-Atoms wechselwirkt mit den  $\text{d}\pi$ -Orbitalen beider Eisenatome und bildet eine Mehrzentrenbindung. Eine direkte Fe-Fe-Bindung wird deshalb nicht gebildet, weil bei den entsprechenden Orbital-Wechselwirkungen sowohl die bindende als auch die antibindende Kombination mit Elektronen gefüllt sind.

Von Interesse war daher, ob der Penta-isopropylcyclopentadienyl-Ligand auch diesen Komplex sterisch so beeinflussen kann, dass er paramagnetisch wird.

Im ersten Versuch wurde eine Mischung aus Tolan, **6** und Natriumamalgam unter der Argon Atmosphäre der Glovebox, in welche durch Gasdiffusion durch die Handschuhe oder durch die Schleuse auch kleine Mengen Stickstoff eingetragen werden und im Gegensatz zu Wasserdampf und Sauerstoff nicht vom Gasreinigungssystem entfernt werden, mit Pentan vermischt und gerührt. Dabei färbte sich die anfangs gelbgrüne Lösung nach fünf Stunden erst braun und nach 36 Stunden Rührzeit war die Reaktionsmischung dann braunschwarz. Entfernen der unlöslichen Bestandteile und des Lösungsmittels ergab einen braunschwarzen Feststoff.


 Abbildung 59: Reaktion von **6** mit  $\text{NaHg}_x$ 

Auch die Reaktion unter reinem Argon führte zu einem braunschwarzen Feststoff.

### $^1\text{H-NMR}$ von **11**

 Tabelle 10:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **11** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 400 MHz

$\delta$	Integral	Halbwertsbreite	Zuordnung
		[Hz]	
-26.78	15 H	178.3	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
4.80	5 H	177.5	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
12.49	15 H	70.1	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
14.14	2 H	22.0	<b>m</b> -Phenyl-H
20.52	3 H	104.8	<b>o</b> - und <b>p</b> -Phenyl-H

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erstrecken sich die Signale von **11** über einen Bereich von 50 ppm und zeigen, dass hier, anders als im Fall von  $[\text{Cp}^{*}\text{Fe}(\text{CPh})_2]$ , ein paramagnetischer Komplex vorliegt. Die Signale bei -26.78, 4.80 und 12.49 ppm lassen sich den Isopropylgruppen der Cyclopentadienyleinheit zuordnen, wobei anhand der Integrale das Signal bei 4.80 den Methinprotonen zugeordnet werden kann. Anhand der Halbwertsbreiten lässt sich das Signal bei -26.78 den metallnahen und das Signal bei 12.49 den metallfernen Methylgruppen zuordnen. Die Signale bei 14.14 und 20.52 lassen sich den Phenylringen zuordnen.

Im Spektrum des in der Argon/Stickstoffatmosphäre durchgeführten Experimentes ließen sich außerdem Signale des Bis[( $\mu$ -nitrido)-penta-isopropylcyclopentadienyleisen(II)] finden. Das Verhältnis von **11** und **7** betrug 15 : 1, jedoch kann aufgrund der unterschiedlichen

Konzentration der Edukte in Lösung kein Rückschluss darauf gezogen werden, welche der Bindungen während der Reaktion bevorzugt gespalten wird. Nach Umkristallisation aus Pentan wurden jedoch wie beim Rohprodukt der Reaktion in einer reinen Argonatmosphäre die Signale des Stickstoffkomplexes nicht gefunden.

Der von *Vollmer* und *Eger* charakterisierte Komplex ist diamagnetisch und zeigt im Spektrum des Rohprodukts die Signale des Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadiens HCp<sup>““</sup>. Im Gegensatz dazu zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des paramagnetischen [<sup>5</sup>CpFeCPh]<sub>2</sub>-Rohprodukts keine Signale des 1,2,3,4,5-Pentaisopropylcyclopentadiens. Der Paramagnetismus deutet darauf hin, dass es sich beim <sup>5</sup>Cp-Analogon um einen high spin-Komplex handeln muss, was aufgrund des erhöhten sterischen Anspruchs des Pentaisopropylcyclopentadienylliganden zu erwarten war. Letztendlich konnten jedoch keine diffraktometertauglichen Kristalle erhalten werden.

Eine Strukturanalogie von **11** zu dem von *Bauer* gefundenen Komplex [(<sup>4</sup>CpFe)<sub>2</sub>(μ-MeC≡CMe)]<sup>[67]</sup> scheidet wegen des Diamagnetismus dieser Substanz ebenfalls aus.

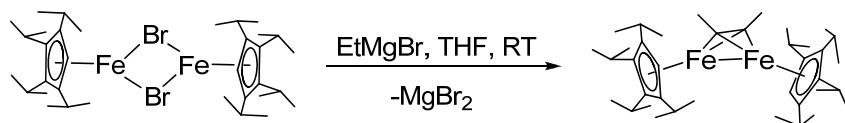


Abbildung 60: Darstellung eines Butinkomplexes nach *Bauer*

## 4.3 Decaisopropyldiferrocen

### 4.3.1 Decaisopropyldiferrocen

Die Reduktion von Cyclopentadienyleisen(II)-Komplexen mit Natriumamalgam unter Zusatz verschiedener Reaktionspartner wie Stickstoff oder Tolan unter Spaltung einer Mehrfachbindung könnte wie folgt ablaufen. Das Reduktionsmittel greift den Eisenkomplex an und abstrahiert unter reduktiven Bedingungen einen Bromidliganden. Das so entstehende Eisen(I)-Fragment greift wiederum die vorliegende Dreifachbindung an und bricht diese auf. Ein weiteres Komplexfragment führt zur Produktbildung.

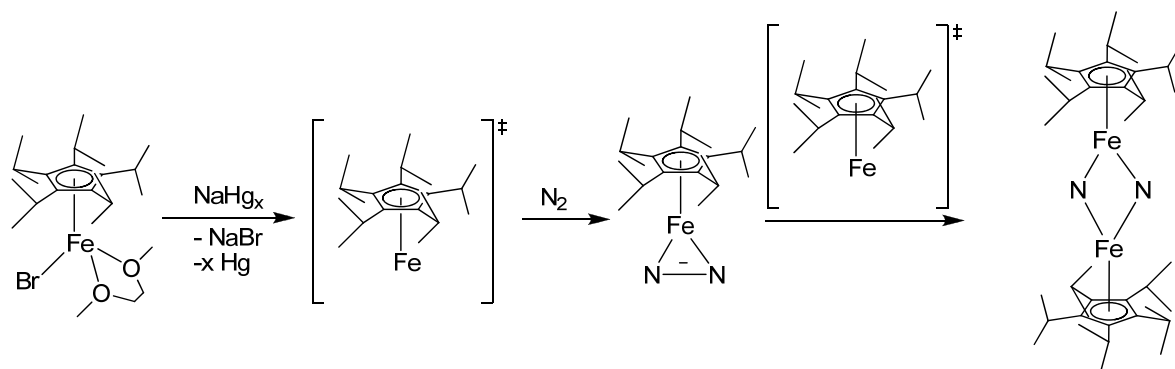


Abbildung 61: Möglicher Reaktionsweg zu 7

Diese Hypothese geht davon aus, dass eine hochreaktive, instabile Cyclopentadienyleisen(I)-Spezies entsteht, welche die Mehrfachbindung angreift. Da nun nicht, wie in Falle von *Weismann*  $[\text{}^5\text{CpFeBr}]_2$  als Edukt eingesetzt wurde, sondern  ${}^5\text{CpFeBr}(\text{DME})$ , liegt in der Reaktionslösung ein Donorligand vor, der eine Stabilisierung des reaktiven Intermediats ermöglichen könnte. *Weismann* hatte in orientierenden Versuchen bereits herausgefunden, dass  $[\text{}^5\text{CpFeBr}]_2$  von  $\text{Na}_3\text{Sb}_7$  in Pentan unter Argon vollständig zersetzt wird. Von Interesse war nun, ob  $[\text{}^5\text{CpFeBr}(\text{DME})]$  im Gegensatz zum Dimer ohne Reaktionspartner unzersetzt reduziert werden kann. Der DME-Ligand könnte das reaktive Intermediat stabilisieren und einen Eisen(I)-Komplex mit 17 Valenzelektronen bilden.

Um dieser Frage nachzugehen, wurde **6** mit Natriumamalgam in Pentan unter Argon gerührt. Die Reaktionslösung färbte sich dabei innerhalb von 18 Stunden von gelborange nach rot. Nach Entfernen der unlöslichen Komponenten und des Lösungsmittels verblieb ein roter feinpulvriger Feststoff.

M = 421.277		$\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{FeO}_2$	
Analysedaten	C	H	N
ber.:	68.40	10.76	-
gef.:	64.50	10.05	-

Die Analysedaten zeigen, dass der erwartete DME-Komplex nicht gebildet wurde. Beim erneuten Lösen in Pentan blieben keine unlöslichen Komponenten zurück. Das aus der Pentanlösung zurückgewonnene Material zeigte die gleichen Analysedaten. Rechnet man

Natriumbromid ein, ergibt sich ein Verhältnis von drei Cyclopentadienyleisen-Einheiten auf eine Formeleinheit Natriumbromid mit einem Molekül DME.

M = 1185.603		C <sub>64</sub> H <sub>115</sub> BrFe <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	
Analysedaten	C	H	N
ber.:	64.76	9.77	-
gef.:	64.50	10.05	-

Dies deutet darauf hin, dass die Cyclopentadienyleisen-Einheiten ein Bromidion koordinieren könnten. Dem Komplexanion würde bei dieser Interpretation der Analysendaten ein mit DME koordiniertes Natriumkation gegenüberstehen.

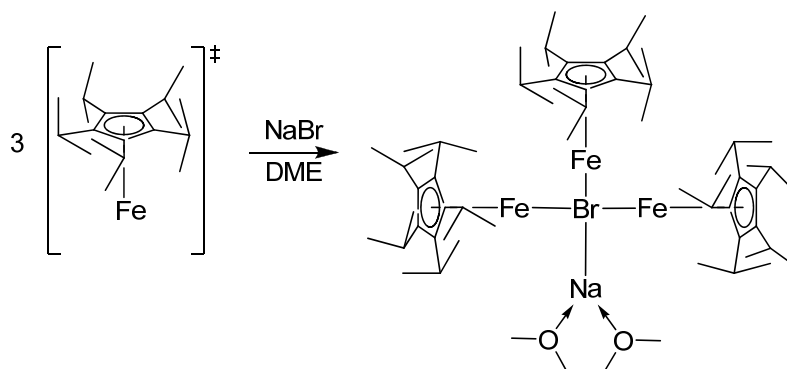


Abbildung 62: Bildung des vermuteten Produktes

Eine Lösung einer frisch synthetisierten Charge von **6** in Pentan unter Argon wurde unter Rühren mit Natriumamalgam schon nach wenigen Minuten rotbraun und nach 12 Stunden olivgrün. Entfernen der unlöslichen Bestandteile und des Lösungsmittels ergaben ein grünes Rohprodukt.

Lässt man die Reaktionslösung in einem verschlossenen Druckschlenkrohr unter Argon in der Glovebox ruhen, bilden sich nadelförmige grünbraune Kristalle die kristallographisch untersucht werden können.



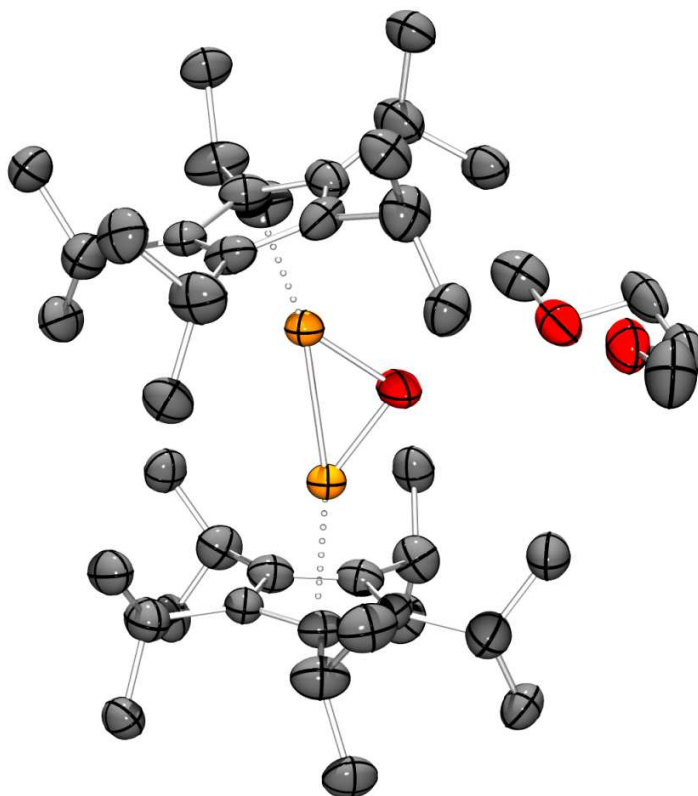


Abbildung 63: Ortep-Plot von  $(\overset{\ominus}{\text{Cp}}\text{Fe})_2\text{O}(\text{DME})$

Die Strukturanalyse zeigt ein unerwartetes Produkt, welches Sauerstoff enthält. Der Centroid-Eisen-Abstand deutet mit  $1.94 \text{ \AA}$  auf einen Eisen(II)-high spin-Komplex hin, der Eisen-Sauerstoff-Abstand beträgt  $1.82 \text{ \AA}$  und der Eisen-Eisen-Abstand  $2.53 \text{ \AA}$ . Somit liegt der Abstand der beiden Eisen(II)-Kationen in einem Bereich in dem man von einer bindenden Wechselwirkung sprechen kann.<sup>[89,90]</sup> Die Valenzelektronen kann man daher wie folgt berechnen: Eisen(II) mit sechs Valenzelektronen erhält weitere sechs VE vom Cyclopentadienyl-Liganden. Zwei Valenzelektronen stellt der Oxido-Ligand für jedes Eisenatom zur Verfügung. Das zum 16 VE-Komplex fehlende Elektronenpaar wird von einer Eisen-Eisen-Doppelbindung bereitgestellt.

Die Herkunft des Sauerstoffs im Komplex kann entweder durch die Einwirkung von Atmosphärensauerstoff beim Zugeben des Lösungsmittels oder durch Extraktion eines Sauerstoffatoms aus Dimethoxyethan erklärt werden. Da jedoch das Lösungsmittel im Argon-Gegenstrom zugegeben und die Dichtigkeit der Apparatur stets kontrolliert wurde, ist ein so starker Eintrag an Luftsauerstoff ungewöhnlich. Die Herkunft des Sauerstoffs aus Dimethoxyethan erfordert die Spaltung zweier C-O-Bindungen. Die Spaltung einer C-O-

Bindung war bereits in früheren Arbeiten beobachtet worden.<sup>[91]</sup> Bei der Umsetzung von Ytterbium(III)chlorid wurde eine Sauerstoff-Kohlenstoff-Bindung gespalten und zwei Ytterbiumatome über eine Sauerstoffbrücke verbunden.

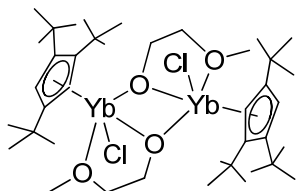


Abbildung 64: Ytterbiumkomplex nach *Walter* mit Alkoxid-Brücken aus der Spaltung zweier DME-Moleküle

Ähnlich dem Ytterbiumkomplex kann auch hier zuerst eine Methylgruppe abgespalten worden sein, woraufhin im zweiten Schritt erneut eine O-C-Bindung gespalten wird und ein Sauerstoff-Brückenligand entsteht.

Bei der Wiederholung des Ansatzes wurde die Reaktionslösung nach 12 Stunden Rührzeit direkt vom unlöslichen Rückstand getrennt und zur Trockne eingengt. Dabei wurde das schon erwähnte, grüne Rohprodukt erhalten. Beim langsamen Eindampfen eines gesättigten Pentanextrakts bildeten sich rautenförmige grüne Kristalle, die kristallographisch untersucht wurden.

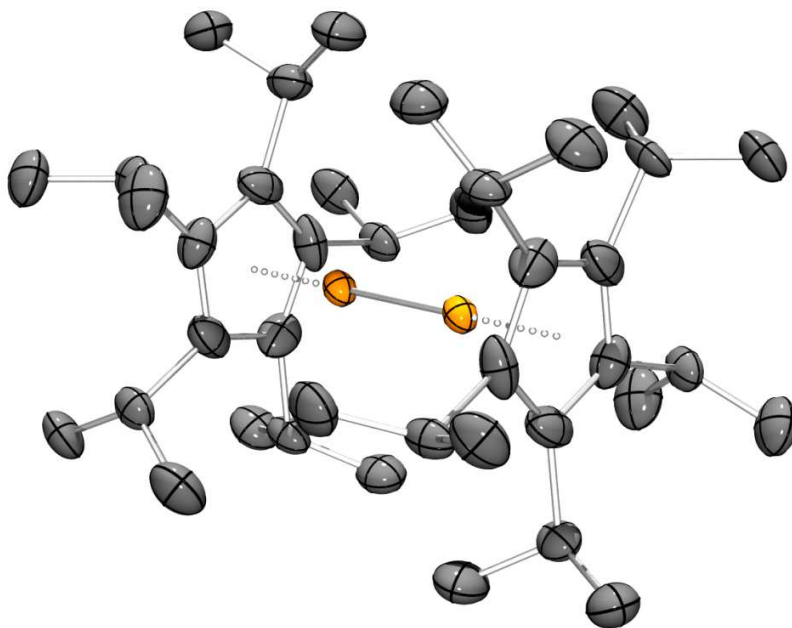


Abbildung 65: Ortep-Plot von  $[\text{CpFe}]_2$  (**8**)

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse zeigt zwei Cyclopentadienyleisen-Einheiten, die lediglich über eine Fe-Fe-Bindung miteinander verbunden sind. Der Abstand zwischen dem Cyclopentadienyl-Mittelpunkt und dem Eisen-Zentrum beträgt 1.74 Å, der Eisen-Eisen-Abstand beträgt 2.29 Å. Der Centroid-Eisen-Abstand liegt zwar im Bereich für low spin-Eisen(II)-Kationen, hier handelt es sich jedoch um Eisen(I), womit dieser einfache Vergleich nicht mehr akkurat ist. Verglichen mit dem ebenfalls in der Oxidationsstufe +I vorliegenden Carbonylderivat  $[\text{}^5\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$ , welches einen Abstand von 1.80 Å besitzt, ist er jedoch signifikant kürzer. Die längere Centroid-Eisen-Distanz im Carbonylkomplex kann jedoch durch den sterischen Einfluss der vier Carbonylliganden zwischen den sperrigen Cyclopentadienylliganden erklärt werden. Ein weiterer Grund kann der elektronische Einfluss sein. Das Eisenkation im Diferrocen sollte den Cyclopentadienylliganden stärker binden, da kein Carbonylligand vorhanden ist, der mit seinen  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften Einfluss auf die elektronische Umgebung am Eisen nimmt. Der Eisen-Eisen-Abstand ist bedeutend kürzer als in bisher erhaltenen mehrkernigen Eisen-Komplexen, mit Ausnahme des  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-H})_2]_2$  (2.23 Å), was zu der Annahme einer Eisen-Eisen-Mehrfachbindung passen würde. Somit berechnet sich der Komplex wie folgt. Sechs VE werden vom Cyclopentadienylliganden geliefert, sieben weitere vom Eisenzentrum. Geht man von einer Eisen-Eisen-Dreifachbindung aus, erhält man einen 16 VE-Komplex.

Auch bei diesem Komplex wurde eine Möglichkeit der Aufreinigung gesucht, da auch hier im Mößbauer-Spektrum mehrere Spezies vorlagen. Die Problematik war dieselbe, die sich schon bei **7** stellte.

Der Komplex **8** wurde ebenfalls durch Umkristallisation aus über Phosphorpentoxid getrocknetem Butan gereinigt. Dazu wurde bei - 5 °C eine gesättigte Lösung aus  $[\text{}^5\text{CpFe}]_2$  in Butan durch Umkondensieren von Butan hergestellt und auf - 115 °C abgekühlt. Die Lösung wurde anschließend vom ausgefallenen Produkt abdekantiert, das als sumpfgrüner Feststoff isoliert wurde.

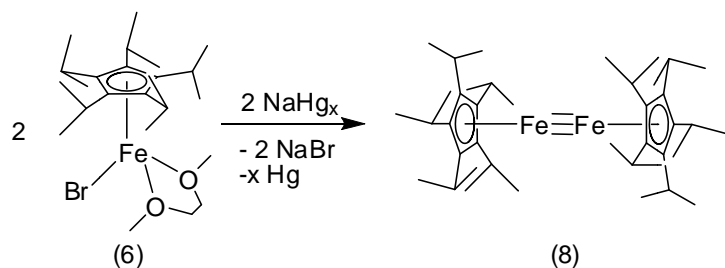


Abbildung 66: Darstellung von **8** aus **6**

Um zu klären, ob die Restelextronendichte um die Fe-Fe-Bindung auf Hydrido-Brückenliganden zurückzuführen sein könnte, wurden verschiedene Charakterisierungsmethoden angewandt. Eine Methode, die unter anderem die Oxidationsstufe des Metalls bestimmen kann, ist die Röntgenabsorptionsspektroskopie. Die sogenannte Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (XANES) liefert Informationen zur Oxidationsstufe, sowie zur Koordinationsgeometrie des untersuchten Atoms. Das Röntgenabsorptionsspektrum (XAS-Spektrum) bildet sich wie folgt ab.

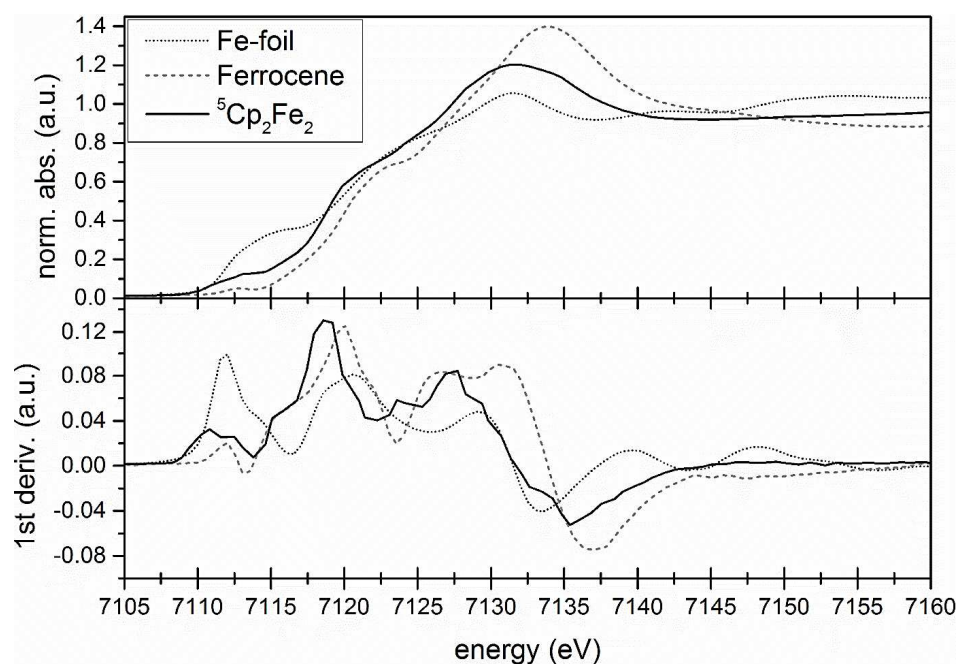


Abbildung 67: XAS-Spektrum von **8** (oben) und erste Ableitung (unten) mit Ferrocen und Eisenfolie als Referenz

Als Referenz zur untersuchten Substanz wurden Eisenfolie als  $\text{Fe}^0$ -Referenz und Ferrocen als  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Referenz gewählt. Die K-Kanten-Energie von  $[\text{CpFe}]_2$  liegt bei 7118.5 eV und liegt somit zwischen den Energien der Referenzsubstanzen  $\text{Fe}^0$  mit 7112 eV und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  mit 7120 eV. Die Oxidationsstufe liegt daher als eine Zwischenstufe zwischen  $\text{Fe}^0$  und  $\text{Fe}^{\text{II}}$  vor. Im Vergleich zu

vorausgegangenen Studien<sup>[92]</sup> passt die K-Kantenenergie von **8** zur Oxidationsstufe von Eisen(I). Diese Schlussfolgerung kann weiterhin auf die Lage des sehr breiten Pre-Peaks bei 7113 eV, zugehörig zum 1s-3d-Übergang,<sup>[93]</sup> gestützt werden. Die Verbreiterung deutet auf eine niedervalente Metall-Metall-Wechselwirkung hin. Die Schulter bei 7121 eV kann Übergängen vom 1s-Orbital des Eisens in die p-Orbitale des konjugierten Cyclopentadienylsystems zugeordnet werden.

Die Auswertung des EXAFS-Spektrums (extended x-ray absorption fine structure) gibt Aufschluss über Art, Anzahl und Abstand der nächsten Nachbaratome (Tabelle 11).

Tabelle 11: Fitparameter der EXAFS-Analyse und Ergebnisse des Spektrums von **8**

Abs-BS <sup>a)</sup>	N(BS) <sup>b)</sup>	R(Abs-BS)/Å <sup>c)</sup>	$\sigma/\text{Å}^{-1}$ <sup>d)</sup>	R/% <sup>e)</sup> $\chi_{red}^2$ <sup>f)</sup> $E_f/\text{eV}$ <sup>g)</sup> Afac <sup>h)</sup>
Fe-C	4.9±0.4	2.092±0.020	0.059±0.005	34.05
Fe-Fe	1.2±0.1	2.256±0.022	0.087±0.008	26.4558E-6
Fe-C	8.1±0.8	3.313±0.033	0.112±0.011	5.006
Fe-C	2.2±0.2	3.582±0.035	0.032±0.003	0.4846
Fe-C	2.6±0.2	4.318±0.043	0.045±0.004	

*a) Abs=absorbierendes Atom, BS=rückstreuendes Atom, b)Anzahl rückstreuender Atome, c) Abstand zwischen absorbierendem und rückstreuendem Atom, d) Debye-Waller-ähnlicher Faktor, e) Fit Index, f) reduziertes  $\chi^2$ , g) Fermi Energie, der den Unterschied zwischen Experiment und Theorie darstellt, h) Amplitudenreduzierender Faktor*

Die gefitteten Entfernungen spiegeln sehr gut die Atomabstände aus der Kristallstrukturanalyse wider. In der ersten Schale konnten 4.9 Kohlenstoffatome im Abstand von 2.09 Å gefittet werden, was den C-Atomen des Fünfrings entspricht. Die Methinkohlenstoffatome und die metallnahen Methylgruppen der Isopropylsubstituenten konnten in einer Entfernung von 3.31 bzw. 3.58 Å angepasst werden. Die metallfernen Methylgruppen konnten, aufgrund ähnlicher Abstände, zusammen mit den metallnahen Methylgruppen des zweiten, am anderen Eisen koordinierten, Cyclopentadienylliganden bei 4.32 Å gefittet werden. Die unrealistisch kleine Anzahl an Kohlenstoffatomen (2.6) lässt sich auf die große Entfernung und die geringe Masse der Kohlenstoffatome zurückführen. Die aus der Auswertung resultierende Eisen-Eisen-Distanz ist mit 2.26 Å kürzer als die Distanz im elementaren Eisen von 2.48 Å und unterstützt somit die

Annahme der Oxidationsstufe +I im Komplex. Der Fit der experimentellen Daten ist in folgender Abbildung zu sehen.

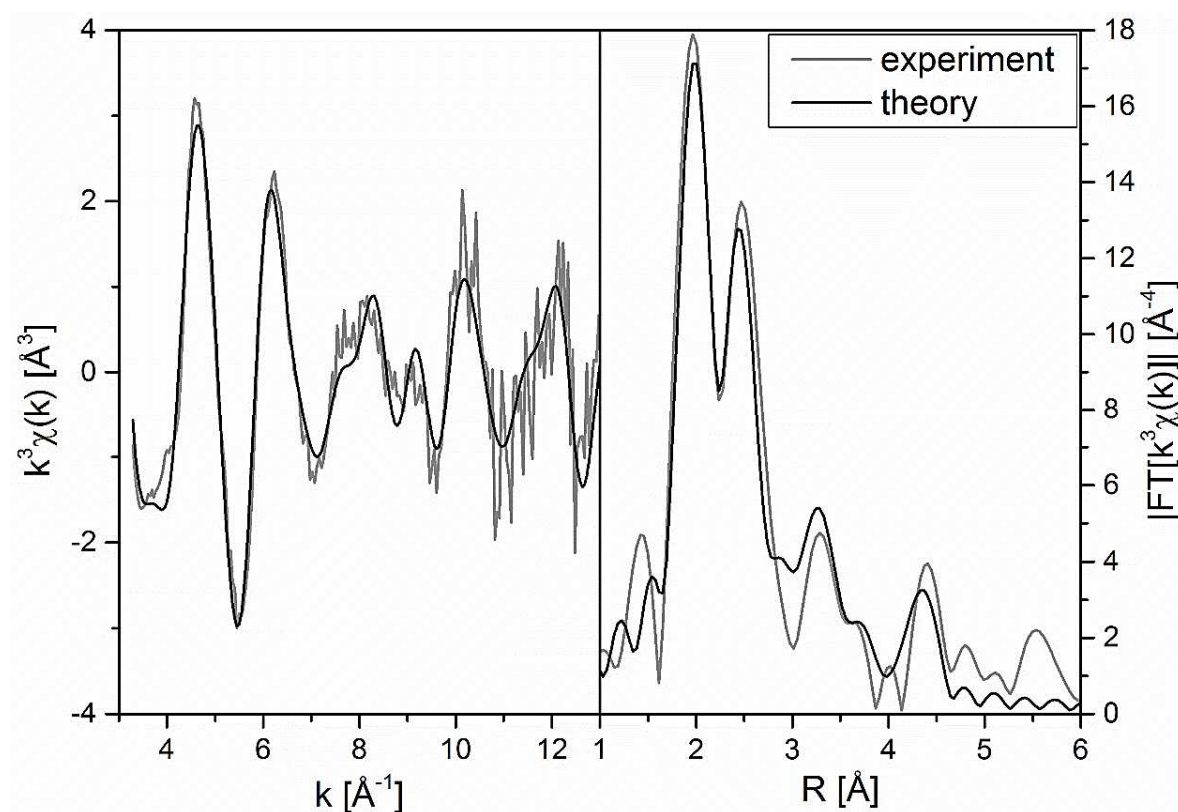


Abbildung 68: EXAFS-Analyse mit  $k^3\chi(k)$  (links) und die entsprechende Fouriertransformation im R-Raum (rechts)

### $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8**

Tabelle 12:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **8** in  $\text{C}_7\text{D}_8$  bei 600 MHz

$\delta$	Integral	Halbwertsbreite [Hz]	Zuordnung
-32.38	15 H	325.9	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
-32.18			
10.12	5 H	292.2	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
15.25	15 H	236.0	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$

Die Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erstrecken sich über einen Bereich von 50 ppm und zeigen, dass **8** entstanden ist und dass es sich um einen paramagnetischen Komplex handelt. Die Signale

bei -32.38 und -32.18 ppm gehören aufgrund der paramagnetischen Verbreiterung in der Nähe von Metallzentren zu den metallnahen Methylprotonen der Isopropylgruppen, das Signal bei 15.25 zu den metallfernen. Der doppelte Signalsatz der metallnahen Methylgruppen beruht auf der Chiralität des Komplexes, da durch den vorgegebenen Drehsinn der Isopropylgruppen am  $^5\text{Cp}$  sowohl ein rac- als auch ein meso-Komplex entstehen können. Dieser Effekt wirkt sich jedoch nur gering auf die Methinprotonen und die metallfernen Methylgruppen aus. Das Signal bei 10.12 ppm gehört zu den Methinprotonen der Isopropylgruppen.

### 4.3.2 Umsetzung von Decaisopropyldiferrocen mit CO

Zur weiteren Absicherung der Struktur von **8** wurde versucht, den von *Dezember* erhaltenen Eisen(I)-Carbonylkomplex  $[\text{}^5\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$  auf einem alternativen Syntheseweg darzustellen. Dazu wurde **8** in Pentan gelöst und die Atmosphäre im Reaktionsgefäß durch Kohlenstoffmonoxid ersetzt. Beim Rühren der Lösung änderte sich die Farbe rasch von grün nach dunkelgrün. Nach weiteren 48 Stunden wurde das Lösungsmittel entfernt und ein olivgrüner Feststoff isoliert, der mit Kaliumbromid verrieben und mittels IR-Spektroskopie untersucht wurde (Tab. 10).

Tabelle 13: Vergleichendes IR von  $[\text{}^5\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$

Medium: KBr	
$[\text{}^5\text{CpFe}(\text{CO})(\mu\text{-CO})]_2$	$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
Literatur	1916, 1759
gemessen	1916 (s), 1769 (m)

Anhand der Verschiebungen im IR-Spektrum kann man erkennen, dass der gewünschte Komplex entstanden ist.

### 4.3.3 Weitere Testreaktionen

Weiterhin wurde versucht Komplex **8** mit Stickstoff und Phosphanen umzusetzen. Hierbei sollte geklärt werden, ob **8** das gesuchte Molekül ist, das mit Stickstoff reagiert. Im Falle der Phosphane sollte sich ein Einkernkomplex bilden, der aufgrund seiner hohen Symmetrie, seiner ungeraden Elektronenzahl am Eisen(I) und seines high spin-Charakters ein weiterer molekularer Magnet sein sollte.

Bei der Umsetzung mit Distickstoff wurde der Komplex in Pentan gelöst und die Atmosphäre über der Lösung gegen Stickstoff ausgetauscht. Nach 24 Stunden Rührzeit wurde der Versuch abgebrochen und der erhaltene Feststoff untersucht. Hierbei stellte sich heraus, dass der Komplex unverändert aus der Reaktion hervorgegangen ist. Dies zeigt, dass der Komplex zwar mit guten Donoren wie CO reagiert, jedoch die Spaltung von Distickstoff offensichtlich einem Intermediat von höherer Reaktivität als das Diferrocen zuzuschreiben ist, da das Diferrocen den Stickstoff nicht zu spalten vermag.

Angesichts dieser Erkenntnisse erscheinen Probleme mit zu niedrigen N-Werten in der Elementaranalyse des Stickstoffkomplexes **7** in einem neuen Licht. Vermutlich bilden sich der Stickstoffkomplex **7** und das Diferrocen **8** aus der gleichen reaktiven Zwischenstufe. Ist die Versorgung der Reaktionslösung mit Stickstoff knapp, bildet sich Diferrocen. Einmal gebildet reagiert dieses nicht mehr mit Stickstoff und findet sich als Verunreinigung im Produkt. Mit dieser Hypothese lassen sich die Analyseergebnisse wie folgt interpretieren:

Tabelle 14: korrigierte Elementaranalyse von **7** in Anwesenheit einer äquimolaren Menge von **8**

Analysedaten	C	(C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ) (C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> Fe <sub>2</sub> )	
		H	N
ber.:	71.00	10.43	2.07
gef.:	71.29	10.23	2.04

Auch mit Triphenylphosphan und Tricyclohexylphosphan zeigte das Diferrocen **8** keine Reaktion. Offensichtlich liegt das Diferrocen **8** auch in Lösung als Dimer vor. Wenn die Metall-Metall-Wechselwirkung so stark ist, dass die freie Enthalpie zur Spaltung der Fe-Fe-Bindung durch die Knüpfung zweier Eisen-Phosphan-Bindungen nicht aufgebracht werden könnte, wäre das Diferrocen thermodynamisch stabil gegen die beabsichtigte Spaltung durch Phosphan-Liganden. Sind die beiden Eisenatome im Diferrocen **8** von den Isopropylgruppen sterisch zu stark abgeschirmt, wäre das Diferrocen kinetisch inert gegen einen Angriff durch die beiden sperrigen Phosphane.

#### 4.3.4 Bis( $\eta^5$ -penta-isopropylcyclopentadienyl)tetra( $\mu$ -hydrido)dieisen(III)

Seit den Problemen von *Schneider*<sup>[94]</sup> mit übersehenen Hydrido-Brücken im vermeintlichen Bis( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl)dicobalt müssen im Zweifelsfall weitere Maßnahmen die



richtige Zuordnung der Befunde sichern. Um die Möglichkeit nicht erkannter Hydrido-Liganden ausschließen zu können, wurde der entsprechende Hydridokomplex gezielt hergestellt. Im ersten Versuch wurde  $[\text{}^5\text{CpFeBr}]_2$  mit Natriumhydrid in Pentan ungesetzt. Hier sollte ähnlich den von *Berry* gefundenen Nickelhydriden  $[\text{}^5\text{CpFeH}]_2$  entstehen. Dabei konnte jedoch nur die Rückgewinnung des Eduktes festgestellt werden. Eine Reaktion der beiden Komponenten bei Raumtemperatur fand nicht statt.

Einen anderen Zugang zu Hydriden stellte *Suzuki* 2000 für das Pentamethylcyclopentadienyleisen-Derivat  $[(\text{Cp}^*\text{Fe})(\mu\text{-H})_2]_2$  vor,<sup>[96]</sup> der in dieser Arbeit auf die Synthese des vierfach hydridverbrückten Penta-isopropylcyclopentadienyleisen-Zweikernkomplexes  $[\text{}^5\text{CpFe}(\mu\text{-H})_2]_2$  übertragen wurde:

Dazu wurde **6** in THF gelöst und langsam mit frisch kristallisiertem  $\text{LiAlH}_4$  in THF bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  versetzt. Dabei war ein Farbumschlag von blassgelb nach rotbraun zu beobachten. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 20 Stunden gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der rotbraune Rückstand mit Pentan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels ergab einen rotbraunen Feststoff, der direkt weiterverarbeitet wurde.

Dieses Zwischenprodukt wurde in THF gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit einem THF/Wasser-Gemisch versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18 Stunden gerührt. Dabei änderte sich die Farbe von Rotbraun nach Violett. Durch Pentanextraktion des Trockenrückstands und Einengen des Extrakts wurde ein violetter Feststoff isoliert.

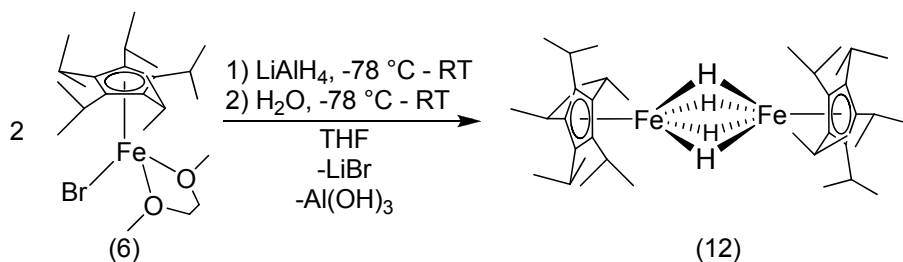


Abbildung 69: Darstellung von **12**

<sup>1</sup>H-NMR von **12**

 Tabelle 15: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **12** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 600 MHz

δ	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante	Zuordnung
[ppm]			[Hz]	
-22.31	s	2 H		Hydrid- <b>H</b>
-22.27	s	2 H		Hydrid- <b>H</b>
1.15	d	30 H	7.05	<sup>5</sup> Cp-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.96	d	15 H	7.15	<sup>5</sup> Cp-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
1.97	d	15 H	7.15	<sup>5</sup> Cp-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2.78	sept	10 H	7.12	<sup>5</sup> Cp- <b>CH</b> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Die Signale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der diamagnetischen Verbindung **12** erstrecken sich über einen Bereich von 25 ppm und beschreiben einen diamagnetischen Komplex. Die Signale bei -22.31 und - 22.27 ppm gehören zu den Hydridoliganden, die restlichen Signale zu den Pentaisopropylcyclopentadienylliganden. Hierbei kann folgende Zuordnung getroffen werden. Das Signal bei 1.15 ppm gehört zu den metallfernen Methylgruppen der Isopropylsubstituenten, die Signale bei 1.96 und 1.97 ppm gehören zu den metallnahen Methylgruppen, das Signal der Methinprotonen liegt bei 2.78 ppm. Die Aufspaltung der Signale der metallnahen Methylgruppen, sowie der Hydridoliganden, ist dadurch zu erklären, dass je nach Ausrichtung der Substituenten ein gegenläufiger oder gleichgerichteter Drehsinn der beiden Isopropylgruppen Anlass zur Bildung eines *meso*-Isomers und eines Racemats vorliegt. Bei den metallfernen Methylgruppen sowie den Methinprotonen ergibt sich dadurch kein im <sup>1</sup>H-NMR sichtbarer Unterschied, die metallnahen Methylgruppen und die Hydridoliganden der Diastereomeren unterscheiden sich jedoch geringfügig aufgrund der räumlichen Nähe dieser Gruppen. Ähnliche Beobachtungen wurden in früheren Arbeiten bei Decaisopropylmetallocenen dokumentiert.<sup>[96]</sup>

Durch Eindunsten einer gesättigten Pentanlösung von **12** konnten violette Kristalle erhalten werden, die für eine kristallographische Untersuchung geeignet waren.

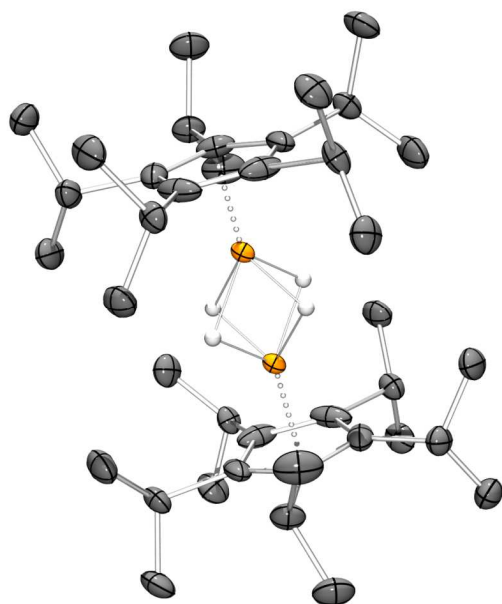


Abbildung 70: Ortep-Plot von **12**

Die Kristallstrukturanalyse bestätigt die aus dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleiteten Schlussfolgerungen. Der Centroid-Eisen-Abstand beträgt  $1.67 \text{ \AA}$ , die Eisen-Hydrid-Abstände betragen auf  $1.54$  und  $1.55 \text{ \AA}$ . Der Eisen-Eisen-Abstand von  $2.24 \text{ \AA}$  ist kurz und muss im Gesamtzusammenhang diskutiert werden. Sechs Valenzelektronen für jedes der beiden Fe-Zentralatome liefert der Cyclopentadienylligand, fünf weitere sind am Fe(III)-Zentrum verblieben. Die noch fehlenden Elektronen stammen aus vier 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen, die über die Hydridoliganden verteilt werden. Eine direkte Eisen-Eisen-Bindung kann in diesem Fall nicht zustande kommen. Die hierfür geeigneten  $\pi$ -Orbitale wechselwirken mit den  $1s$ -Orbitalen der Hydrido-Liganden, beim  $d_{z^2}$ -Orbital und bei den  $\delta$ -Molekülorbitalen sind jeweils die bindende und die antibindende Kombination voll besetzt. Eine ausführliche Diskussion dieser Bindungsverhältnisse findet sich in den theoretischen Rechnungen zu  $[\text{CpRu}(\mu\text{-H})_4\text{RuCp}]$ .<sup>[98]</sup>

Im Vergleich zum Diferrocen **8** kann man erkennen, dass im Tetrahydrid **12** der Centroid-Eisen-Abstand um  $7 \text{ pm}$  und der Eisen-Eisen-Abstand um  $5 \text{ pm}$  kürzer ist. Die Bindungslängenverkürzung kann auf den kleineren Ionenradius des Fe(III)-Kations gegenüber dem Fe(I)-Kation zurückgeführt werden. Verglichen mit dem  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\mu\text{-H})_2]_2$  von *Suzuki* stimmen die Bindungslängen des hier untersuchten Tetrahydrids in guter Näherung überein.

## 5 Cyclopentadienyleisen(II)amide

### 5.1 Bis(trimethylsilyl)amido(pentamethylcyclopentadienyl)-eisen(II) (15)

1998 beschrieben *Siemeling et. al* mit  $\text{Cp}^*\text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2$  einen thermisch stabilen 14 VE Komplex. Der Komplex wurde in einer Eintopfsynthese aus Eisen(II)chlorid, Lithiumpentamethylcyclopentadienid und Kaliumbis(trimethylsilyl)amid erhalten und über eine Feststoffdestillation gereinigt.<sup>[8]</sup>

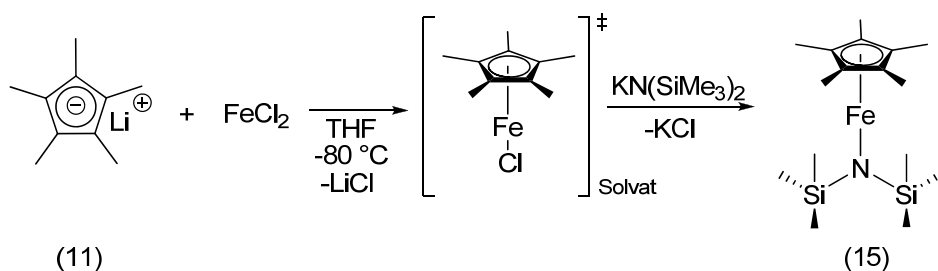


Abbildung 71: Darstellung von  $\text{Cp}^*\text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2$  (15) nach *Vorfeld*

Seine Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass der Komplex in einer monomeren „Pogostick“-Form kristallisiert, mit einem Ring-Eisen-Abstand von 1.94 Å. Das von *Vorfeld* in Deuterobenzol aufgenommene NMR-Spektrum entspricht einem diamagnetischen Komplex.<sup>[66]</sup>

Eisenhalbsandwichkomplexe mit großem Cp-Eisen-Abstand, wie  $\sigma$ -2,6-diisopropylphenyl-tetraisopropylcyclopentadienyl-eisen(II) mit 1.92 Å,  $[\text{}^4\text{CpFeBr}]_2$  mit 1.94 Å oder  $[\text{}^5\text{CpFeBr}]_2$  mit 1.94 Å sind üblicherweise high spin Komplexe. Diese haben stark paramagnetische Verschiebungen in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in Deuterobenzol, deren Signale bei bis zu -117 ppm im Hochfeld und bis zu 96 ppm im Tieffeld liegen.<sup>[9,67]</sup> Low spin Eisen(II)komplexe wie Ferrocen oder  $[\text{CpFe}(\text{C}_6\text{Me}_6)]^+\text{PF}_6^-$ <sup>[68]</sup> hingegen haben Fünfring-Eisen-Abstände bei 1.65 bis 1.8 Å.

Nun sind sowohl der Tetra- als auch der Penta-isopropylcyclopentadienyl-Ligand mit einem Kegelwinkel von 146.4° bzw. 167.4° sehr sperrige Liganden,<sup>[7]</sup> die auch mit Eisen(II)halogeniden Halbsandwichkomplexe sehr gut stabilisieren können.  $\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{II})$ -Halbsandwichkomplexe ohne  $\pi$ -Akzeptorliganden mit weniger als 18 Valenzelektronen am Zentralatom sind dagegen sterisch und elektronisch nicht abgesättigt, kinetisch labil und bilden leicht Sandwichkomplexe, wenn sich hierfür eine Gelegenheit bietet. Aufgrund der Befunde, die

einem paramagnetischen Kristall und einer diamagnetischen Lösung entsprechen, liegt die Vermutung nahe, dass  $\text{Cp}^*\text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2$  ein paramagnetischer 14 VE high spin Komplex ist, der in Deuterobenzol das Bis(trimethylsilyl)amid-Anion gegen einen  $\eta^6$ -Deuterobenzol-Liganden austauscht. Ähnliche Phänomene wurden schon bei *Astruc* in den frühen 1980er Jahren beschrieben. Dabei wurde  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  mit Brom zum entsprechenden Bromid oxidiert und dann mit Benzol oder Hexamethylbenzol und Aluminiumtrichlorid zum Eisen(II)arenkomplex umgesetzt.<sup>[69]</sup> Ein anderer Erklärungsansatz für die widersprüchlichen Befunde wurde von *Walter* vorgestellt. Er postuliert einen Wechsel des Spinzustandes von high spin im Kristall zu low spin in Lösung.<sup>[70]</sup>

Die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche mit dem Dimethoxyethan-Addukt des Eisen(II)bromids zur Herstellung des Komplexes **15** nach *Siemeling* waren jedoch erfolglos. Das von Siemeling beschriebene Verhältnis von 65 % Produkt konnte nicht reproduziert werden, das Hauptprodukt der Reaktion war stets Decamethylferrocen in Ausbeuten über 80 %. Die Reaktivität des (1,2-Dimethoxyethan)eisen(II)bromid-Komplexes ist aufgrund der höheren Löslichkeit und der besseren Abgangsgruppe größer als bei wasserfreiem Eisen(II)chlorid. Daher wurde ein alternativer Syntheseweg gesucht.

## 5.2 Pentamethylcyclopentadienyl-(tetramethylethylendiamin)-eisen(II)bromid

Ein möglicher Zugang zu Fe(II)-Halbsandwichkomplexen ist seit 1985 von *Kölle et al.* vorgezeichnet,<sup>[77]</sup> die  $\text{FeBr}_2(\text{DME})$  in der Kälte mit  $\text{LiCp}^*$  umgesetzt und den entstehenden Komplex mit Kohlenstoffmonoxid abgefangen haben. *Jonas et al.* gingen 1995 einen Schritt weiter und ersetzten die CO-Liganden durch Tetramethylethylendiamin, wobei das koordinierende Lösungsmittel den Komplex bei Raumtemperatur stabil hält.<sup>[78]</sup>

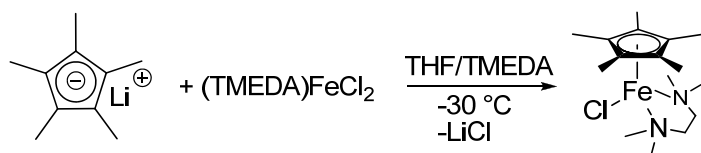


Abbildung 72: Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyl-(tetramethylethylendiamin)eisen(II)chlorid

Da der TMEDA-Ligand den Komplex bei Raumtemperatur in Lösung stabil hält und auch Folgereaktionen mit guter Ausbeute möglich sind, wurde in dieser Arbeit mit  $\text{FeBr}_2(\text{DME})$  eine Synthesvorschrift für einen analogen Komplex mit Brom entwickelt. Das

(1,2-Dimethoxyethan)eisen(II)bromid wird in einer Mischung aus drei Teilen THF und einem Teil TMEDA gelöst und auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wird eine Suspension von Lithiumpentamethylcyclopentadienid in einem Teil THF zugegeben und die grüne Reaktionsmischung innerhalb von 10 Stunden auf Raumtemperatur auftauen gelassen und weiter gerührt, wobei sich die Lösung grünbraun färbte. Aus dieser Lösung kristallisierte der gewünschte Komplex in grüngelben Kristallen in mäßigen Ausbeuten in hoher Reinheit aus.

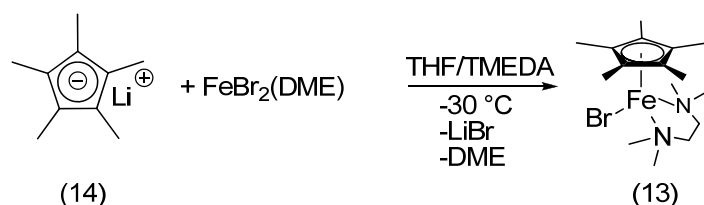


Abbildung 73: Darstellung von Pentamethylcyclopentadienyl-(tetramethylethylendiamin)eisen(II)bromid

Der Komplex ist in allen gängigen Lösungsmitteln gut löslich. Er ist unter Inertgasbedingungen im festen Zustand haltbar, zersetzt sich jedoch bei Luft- oder Feuchtigkeitseinwirkung sofort. Thermisch ist der Komplex im Feststoff bis zu  $90^{\circ}\text{C}$  stabil, bei höheren Temperaturen zersetzt er sich. Es handelt sich um einen 18 VE-Komplex, der analog zum Penta-isopropylcyclopentadienyl-derivat von *Weismann* diamagnetisch sein sollte.

### $^1\text{H}$ -NMR von **13**

Tabelle 16:  $^1\text{H}$ -NMR von **13** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 400 MHz

$\delta$ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite [Hz]	Zuordnung
101.24	15 H	1139	$\text{Cp}^*\text{-CH}_3$
106.95	6 H	2097	TMEDA- $\text{CH}_3$
200.27	6 H	1689	TMEDA- $\text{CH}_3$

Die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **13** erstrecken sich über einen Bereich vom 100 ppm und zeigen, dass hier ein paramagnetischer Komplex vorliegt. Im Vergleich zu diamagnetischen Eisenkomplexen ähnlicher Art<sup>[9]</sup> liegen die Signale hier sehr weit tieffeldverschoben vor.

Aufgrund der Integrale und der Annahme einer größeren Halbwertsbreite der Signale von Protonen in der Nähe von paramagnetischen Metallzentren wurden folgende Zuordnungen getroffen: Die Signale der Methylgruppen des Pentamethylcyclopentadienids können bei 101 ppm zugeordnet werden. Die Signale bei 106 und 200 ppm gehören zu den Methylgruppen des TMEDA-Liganden. Bei 106 ppm liegen hierbei die metallnahen Methylgruppen, bei 200 ppm die metallfernen. Die vier Protonen der Ethylenbrücke können im Spektrum nicht gefunden werden. Dies kann daran liegen, dass diese Protonen aufspalten und aufgrund der paramagnetischen Signalverbreiterung nicht genügend Intensität aufweisen.

### Röntgenstrukturanalyse von **13**

Durch Kristallisation in der Kälte aus einer Mischung von TMEDA in THF wurden rautenförmige, blass-gelbgrüne Kristalle erhalten, die für die kristallographische Untersuchung geeignet waren.

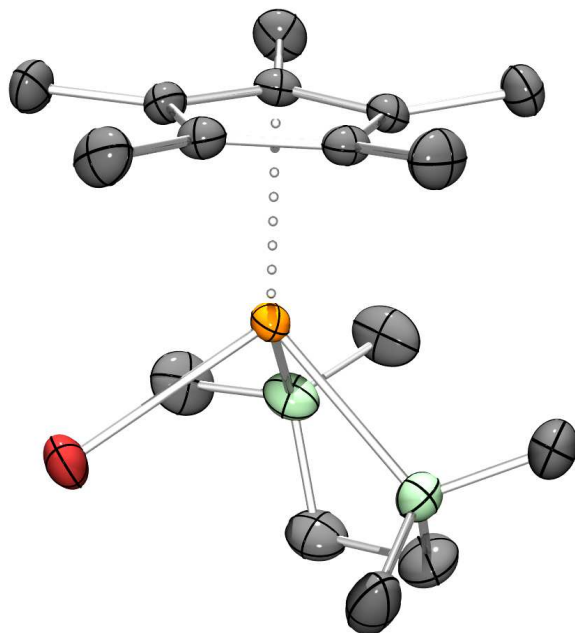


Abbildung 74: Ortep-Plot von **13**

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass sich der gewünschte Komplex gebildet hat. Es liegt hier ein 18 VE-Komplex vor.: Je sechs VE liefern das Cyclopentadienid-Anion und das

Eisen(II)-Kation, zwei VE werden vom Bromid geliefert und die verbleibenden vier VE werden von den Stickstoffatomen des TMEDA gestellt. Der Eisen-Brom-Abstand beläuft sich auf 2.52 Å, der Eisen-Stickstoff-Abstand auf 2.20 und 2.23 Å. Der Eisen-Centroid-Abstand liegt bei 2.04 Å. Dieser Abstand gleicht dem Abstand im Tri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyleisen( $\mu, \eta^5: \eta^1$ -1,3,5-trimethylcyclohexadienyl-yliden)bromotri(*tert.*-butyl)cyclopentadienyleisen<sup>[79]</sup> und somit einer der längsten unter den bekannten paramagnetischen Eisen(II)-high spin-Komplexen.<sup>[9,67]</sup> Dies ist ein Hinweis darauf, dass auch hier ein high spin-Komplex vorliegt. Weitere Komplexe, die formal 18 VE besitzen und paramagnetisch sind, wurden in der Arbeitsgruppe bereits synthetisiert und spektroskopisch untersucht.<sup>[9]</sup>

Den Grund für das paramagnetische Verhalten kann man sich über das mögliche MO-Schema herleiten, zur Vereinfachung werden hier allerdings nur die d-Orbitale des Eisens betrachtet. Das Zentralatom wechselwirkt mit den  $\pi$ -Orbitalen des Cyclopentadienids und je einem p-Orbital der Stickstoff-Atome und dem Bromidanion. Symmetriebetrachtungen zeigen, dass das  $d_{z^2}$ -Orbital mit einem als  $\sigma$ -Donor fungierenden, gefüllten Cyclopentadienid-Ligandorbital wechselwirkt. Das  $d_{xz}$ - und das  $d_{yz}$ -Orbital wechselwirken ebenfalls mit gefüllten, als  $\pi$ -Donor fungierenden Cyclopentadienid-Ligandorbitalen und werden ebenfalls angehoben. Das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und das  $d_{xy}$ -Orbital wechselwirken mit leeren, als  $\pi$ -Akzeptor fungierenden Cyclopentadienid-Ligandorbitalen und werden demnach energetisch abgesenkt. Dadurch resultiert folgende vorläufige Aufspaltung:

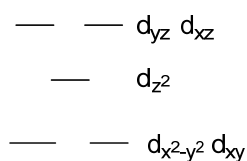
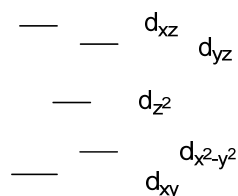


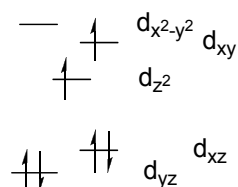
Abbildung 75: vorläufige d-Block-Aufspaltung von **13**

Wenn man nun die restlichen Liganden betrachtet, ist das Bromid ein  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor. Dieses wechselwirkt als  $\sigma$ -Donor mit dem  $d_{xz}$ -Orbital und als  $\pi$ -Donor mit dem  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital und hebt diese energetisch an. Der TMEDA-Ligand ist ein zweizähniger  $\sigma$ -Donor, dessen Orbitale zwischen dem  $d_{xy}$ - und dem  $d_{xz}$ -Orbital liegen und mit beiden wechselwirken, was folgende Aufspaltung bewirkt.



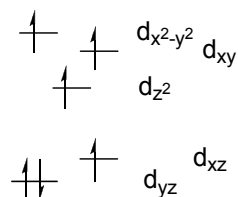
Abbildung 76: Aufspaltung von **13**

Füllt man nun die sechs Elektronen des Eisen ein, können zwei mögliche Zustände besetzt werden. Es können vier Elektronen in das  $d_{yz}$ - und das  $d_{xz}$ -Orbital verteilt werden. Die verbleibenden Elektronen können dann auf das  $d_{z^2}$ - und das  $d_{xy}$ -Orbital verteilt werden, was folgendes high spin-Bild ergibt:

Abbildung 77: Mögliche Verteilung der Elektronen in **13**

Somit würden zwei Elektronen ungepaart bleiben und die paramagnetische Verschiebung im NMR verursachen.

Die zweite Möglichkeit sähe wie folgt aus: Zwei Elektronen werden auf das  $d_{yz}$ -Orbital verteilt. Die restlichen vier Elektronen verteilen sich auf die übrigen vier Orbitale und ergeben einen high spin Komplex mit vier ungepaarten Elektronen.

Abbildung 78: Mögliche Verteilung der Elektronen in **13**

Um die beiden Varianten zu unterscheiden, wurde eine Messung der magnetischen Suszeptibilität nach einer modifizierten Variante<sup>[80]</sup> der von *Evans* beschriebenen Methode<sup>[81]</sup> herangezogen. Für die theoretischen Grundlagen sei auf die Originalliteratur verwiesen, hier wird lediglich das Messprinzip zusammengefasst.

Die Verschiebung jedes NMR-aktiven Kerns hängt von der chemischen Umgebung ab. Damit ist nicht nur die konkrete Bindungssituation gemeint, sondern auch die magnetischen Eigenschaften des umgebenden Mediums. Im  $^1\text{H}$ -NMR werden die Signale diamagnetischer Substanzen zu tieferem Feld verschoben, wenn eine paramagnetische Substanz zugegen ist. Der Betrag der Verschiebung ist dabei proportional zur Anzahl der Spins pro Volumeneinheit. Wird nun die chemische Verschiebung einmal mit einer bekannten Konzentration und einmal ohne den Zusatz der paramagnetischen Verbindung festgestellt, können aus der Differenz die magnetische Suszeptibilität und das magnetische Moment der paramagnetischen Verbindung ermittelt werden. Das Referenzsignal kann dabei von einer chemisch inerten Substanz oder vom Lösungsmittel selbst stammen.

Die molare Suszeptibilität wird dabei durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\chi_{mol} = \left( \frac{3\Delta f}{4\pi f m} + \chi_0 \right) \cdot M + \chi_{dia} \quad [\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$$

$\Delta f$ : Differenz der chemischen Verschiebung [Hz]

$f$ : Messfrequenz [Hz]

$m$ : Konzentration der paramagnetischen Substanz [ $\text{gml}^{-1}$ ]

$\chi_0$ : Magnetische Suszeptibilität des Lösungsmittels [ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]

$M$ : Formelgewicht der paramagnetischen Substanz [ $\text{gmol}^{-1}$ ]

$\chi_{dia}$ : Korrekturterm für die diamagnetische Suszeptibilität der zu untersuchenden Verbindung [ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ]

Die Größe  $\chi_{dia}$  berücksichtigt die diamagnetische Suszeptibilität des Komplexes und kann nach *Pascal*<sup>[82]</sup> in guter Näherung durch Aufsummieren der magnetischen Suszeptibilitäten der einzelnen Atome ermittelt werden.<sup>[83]</sup> Aus der molaren Suszeptibilität kann nun das effektive magnetische Moment  $\mu_B$  durch folgende Beziehung ermittelt werden:

$$\mu_B = 2.828 \sqrt{\chi_{mol} T} \quad [\text{B.M.}]$$

$T$ : Messtemperatur [K]

Die in diesem Fall benutzte NMR-Probe wurde in Deuterobenzol vermessen und enthielt eine mit Deuterobenzol gefüllte Kapillare. Dabei wurden 21.3 mg **13** in 0.7 ml Deuterobenzol gelöst. Die Parameter der Gleichung sind somit  $m = 0.0304 \text{ gml}^{-1}$ ,  $\Delta f = 632.82 \text{ Hz}$ ,  $f = 200 \text{ MHz}$ ,  $\chi_0 = -8.1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1[84]}$ ,  $M = 387.180 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\chi_{dia} = -2.05 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ . Daraus ergibt sich für

$$\chi_{mol} = 9.1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Dies eingesetzt ergibt sich für

$$\mu_B = 4.67 \text{ B.M.}$$

was in guter Näherung einem Spinzustand von  $S = 2$  und somit vier ungepaarten Elektronen entspricht. Die erste Hypothese eines intermediate spin-Komplexes spiegelt die Ergebnisse nicht wieder. Der Pentamethylcyclopentadienid-Ligand ist ein guter  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donor jedoch ein schlechter  $\pi$ -Akzeptor. Damit liegt er im Bereich der Liganden mit schwacher Ligandenfeldaufspaltung. Deshalb muss die Aufspaltung zwischen dem  $d_{xz}$ - und dem  $d_{z^2}$ -Orbital geringer sein als die Spinpaarungsenergie. Somit ist nur das  $d_{yz}$ -Orbital doppelt besetzt und die verbleibenden vier Elektronen verteilen sich auf die restlichen vier Orbitale.

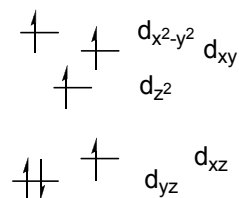


Abbildung 79: Verteilung der sechs Valenzelektronen des Eisens auf dessen d-Orbitale in Komplex **13**

Ausgehend von dieser Verbindung wird nun ein Syntheserversuch unternommen, der zum gewünschten Bis(trimethylsilyl)amido(pentamethylcyclopentadienyl)-eisen(II) (**15**) führen soll. Da Pentamethylcyclopentadien ein wenig sperriger Cyclopentadienylligand ist und bereitwillig Ferrocene bildet, muss diese Reaktion verhindert werden. Dies geschieht durch Kühlung auf niedrige Temperaturen. Komplex **13** wird in THF vorgelegt und auf  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu dieser goldgelben Lösung wird eine Lösung aus Kaliumbistrimethylsilylamid in TMEDA getropft und die Reaktionslösung für eine Stunde bei  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur

wird von der nun rotbraunen Lösung das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan extrahiert und man erhält ein grünbraunes Rohprodukt.

Löst man dieses Rohprodukt in Deuterobenzol, so bildet sich eine klare orangefarbene Lösung. Nach einiger Zeit fällt aus dieser Lösung jedoch ein orange-brauner Feststoff aus. In den NMR-Spektren der Lösung ließ sich nur noch Decamethylferrocen ausmachen.

Tabelle 17:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 400 MHz

$\delta$ [ppm]	Integral	Multiplizität	Zuordnung
1.67	30 H	s	Decamethylferrocen

So kann abschließend nicht entschieden werden, ob nun ein komplexiertes Deuterobenzol oder ein Spinübergang für die Diskrepanz zwischen Kristallstruktur und NMR-Befunden verantwortlich ist.

### 5.3 (Bis(trimethylsilyl)amido)( $\eta^5$ -pentaïsopropylcyclopentadienyl)eisen(II) (16)

Um die Nebenreaktion zum Ferrocen zu unterdrücken und somit die Ausbeute und Reinheit des Reaktionsproduktes zu verbessern, wird ein Cyclopentadienylligand benötigt, der die Ferrocenbildung verhindert. In unserer Arbeitsgruppe ist seit 1989<sup>[85]</sup> Pentaïsopropylcyclopentadien bekannt und dank der Arbeiten von *Dezember* und *Weismann* gut zugänglich. Der Ligand bildet bevorzugt Halbsandwichkomplexe, was die Bildung von Komplex **16** begünstigt.

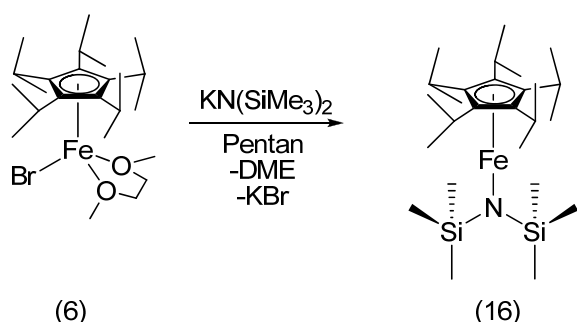


Abbildung 80: Darstellung von (Bis(trimethylsilyl)amido)( $\eta^5$ -pentaïsopropylcyclopentadienyl)eisen(II)

Ausgangsverbindung dieser Reaktion ist das bekannte Pentaïsopropylcyclopentadienyl-(dimethoxyethan)-eisen(II)bromid (**6**). Der in Pentan nur mäßig lösliche, gelbe Komplex wird

mit Kaliumbis(trimethylsilyl)amid versetzt und die gelbe Suspension für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Von der nun roten Suspension wird der Feststoff abgetrennt und die tiefrote Lösung eingengt. Dabei kann das Produkt als roter feinkristalliner Feststoff in guter Reinheit und Ausbeute erhalten werden.

### <sup>1</sup>H-NMR von **16**

Tabelle 18: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **16** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 400 MHz

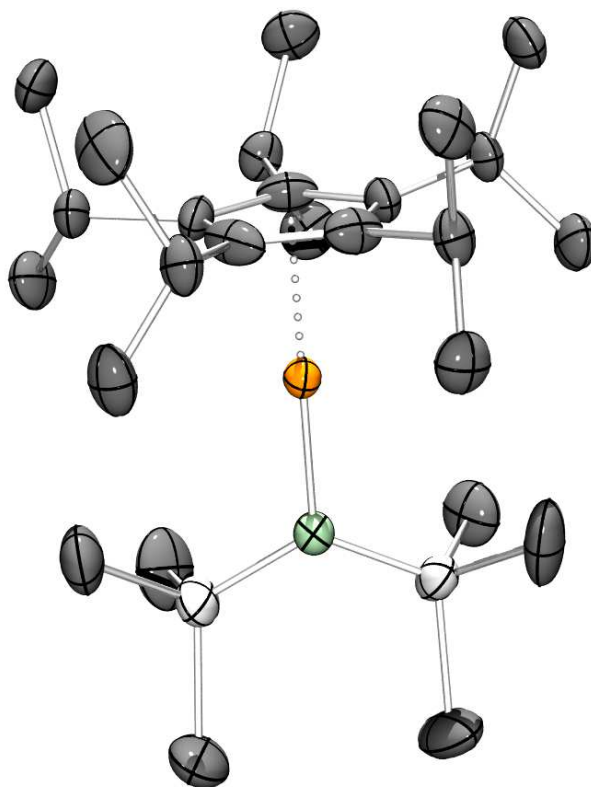
δ	Integral	Halbwertsbreite	Zuordnung
[ppm]		[Hz]	
-129.66	15 H	2094.5	<sup>5</sup> Cp-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
35.29	18 H	3040.7	Silyl-CH <sub>3</sub>
38.81	5 H		<sup>5</sup> Cp-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
79.51	15 H	2671.1	<sup>5</sup> Cp-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

Die Signallage im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt, dass hier ein paramagnetischer Komplex vorliegt. Im Gegensatz zum Pentamethylderivat ist dieser Komplex wie erwartet auch in Lösung paramagnetisch.

Unter der Annahme, dass die Signale von Protonen in der Nähe paramagnetischer Metallzentren eine größere Halbwertsbreite haben, wird folgende Zuordnung getroffen. Die Signale bei -129.66, 38.81 und 79.51 ppm können den Isopropylgruppen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden. Dabei werden aufgrund der Halbwertsbreite das Signal bei -129.66 ppm den metallfernen und das Signal bei 79.51 ppm den metallnahen Methylgruppen zugeordnet. Das Signal bei 35.29 kann den Methylprotonen der Trimethylsilylgruppen des Amidoliganden zugeordnet werden. Die Halbwertsbreite des Signals der Methinprotonen kann nicht ermittelt werden, da das Signal sehr nah beim Signal des Amidoliganden liegt.

### Röntgenstrukturanalyse von **16**

Durch langsames Eindampfen einer Pentanlösung von **16** können rote Kristalle erhalten werden, die für kristallographische Untersuchungen geeignet sind.

Abbildung 81: Ortep-Plot von **16**

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt wie erwartet einen Halbsandwichkomplex ohne Lösungsmittelkoordination. Damit liegt hier wie im Falle des von *Siemeling* beschriebenen Komplexes ein 14 VE-Komplex vor: Der Cp-Ligand und das zweiwertige Eisen liefern je sechs Valenzelektronen der Amidoligand zwei. Der Eisen-Ring-Abstand liegt bei 1.92 Å, was einen Abstand in einem high spin-Komplex entspricht und dem Abstand im Cp\*-Komplex gleicht. Der Eisen-Stickstoff-Abstand beläuft sich auf 1.94 Å was einen geläufigen Eisen-Stickstoff-Abstand darstellt und wiederum gut mit den Abständen im Cp\*-Komplex zusammenpasst. Der Centroid-Eisen-Stickstoff-Winkel beläuft sich auf 178° und ist damit nahezu linear.

**16** ist ein paramagnetischer Komplex, der strukturell dem von *Siemeling* dargestellten Cp\*FeN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> gleicht, bei der Synthese jedoch keine Ferrocene bildet. Er ist somit in besserer Ausbeute erhältlich und bildet auch mit Benzol keine diamagnetischen Sandwichkomplexe. Daher stellt er ein gutes Modell für die Reaktivitätsuntersuchungen dar.

### 5.4 Tetrakis[( $\eta^5$ -penta-isopropylcyclopentadienyl)( $\mu$ -guanidinyl)eisen(II)] (17)

Der Komplex wird nun eingesetzt, um in Säure/Base-Reaktionen den Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden gegen andere Liganden auszutauschen. Um die Basizität zu überprüfen, wurde eine Reaktion gewählt, die zu einem bekannten Produkt führt und bei der das Edukt eine hohe Basizität aufweist. Ein solches Produkt wurde in der Diplomarbeit<sup>[103]</sup> schon beschrieben. Guanidin besitzt einen  $pK_A$ -Wert von 28.5<sup>[88]</sup>, liegt also im Bereich von Alkalihydroxiden und sollte eine gute Vorstellung von der Basizität von **16** geben.

$^5\text{CpFeN}(\text{SiMe}_3)_2$  wurde in Pentan vorgelegt. Zu der roten Lösung wurde Guanidin gegeben und die Reaktionsmischung für zwei Tage gerührt, wobei sich die Farbe von rot nach grün änderte. Von der grünen Suspension wurde der Feststoff und von der grünen Lösung das Lösemittel entfernt. Das Produkt wurde als grüner feinkristalliner Feststoff erhalten.

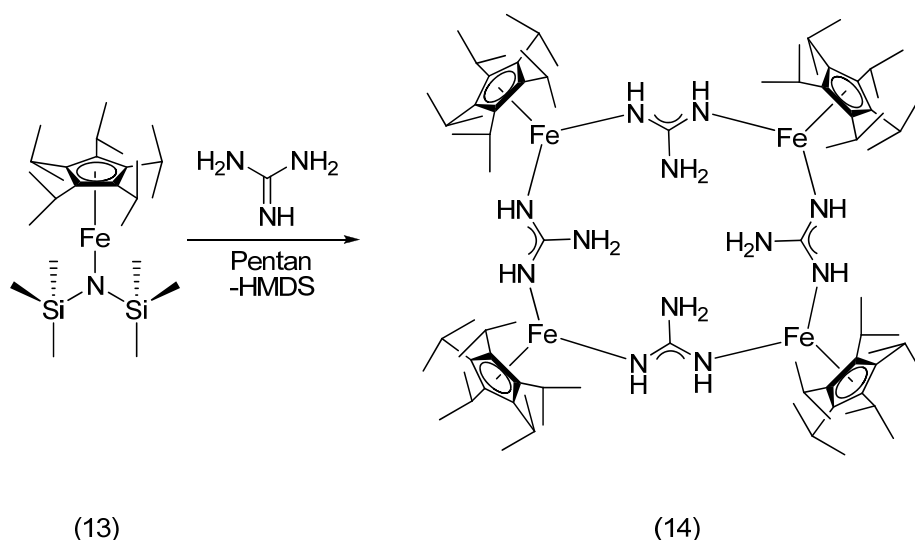


Abbildung 82: Darstellung von Tetrakis[( $\eta^5$ -penta-isopropylcyclopentadienyl)( $\mu$ -guanidinyl)eisen(II)]

#### $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **17**

Tabelle 19:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **17**

$\delta$ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite [Hz]	Zuordnung
-83.37	15 H	528.8	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
25.83	5 H	516.9	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
48.22	2 H		$(\text{HN})_2\text{CNH}_2$
49.85	2 H		$(\text{HN})_2\text{CNH}_2$

80.39	15 H	322.2	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
-------	------	-------	---------------------------------

Die Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum stimmen mit denen des bekannten Komplexes überein. Folgende Zuordnung wird getroffen: Die Signale bei -83.37, 25.83 und 80.39 ppm können den Isopropylgruppen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden, die Signale bei 48.22 und 48.85 ppm den Guanidinylliganden. Dabei werden aufgrund der Halbwertbreiten das Signal bei -83.37 ppm den metallnahen und das Signal bei 80.39 ppm den metallfernen Methylgruppen und das Signal bei 25.83 ppm den Methinprotonen zugeordnet.

Die erhaltenen Daten weisen also darauf hin, dass das Produkt wie gewünscht entstanden ist. Somit kann eine erste Aussage über die Basizität von **16** getroffen werden. Hexamethyldisilazan ist mit einem  $\text{pK}_\text{A}$ -Wert von 26 zwar weniger basisch als Guanidin, das im Komplex vorliegende Bis(trimethylsilyl)amid ist jedoch basisch genug, um Guanidin zu deprotonieren. Daraus ergibt sich nun die Frage, welche möglichen Liganden ebenfalls mit dem Komplex in einer Ligandenaustauschreaktion reagieren.

Die Reaktion mit Alkoholen oder Wasser sollte aufgrund des meist geringeren sterischen Anspruchs der eingeführten Liganden zu dimeren Strukturen führen, wie im Fall der Phenolate schon von *Wallasch* und *Weismann* gezeigt wurde.<sup>[9]</sup> Die Reaktion mit anderen Aminen sollte je nach sterischem Anspruch zu monomeren Strukturen führen, wie es schon bei  $^5\text{CpFeN}(\text{SiMe}_3)_2$  der Fall ist, sterisch weniger anspruchsvolle Liganden wie Diethylamin sollten aufgrund der elektronischen Situation dimere Strukturen bevorzugen. Ebenso sollte bei der Reaktion mit Phosphanen je nach sterischem Anspruch der Reste die Bildung von monomeren und dimeren Strukturen steuerbar sein.



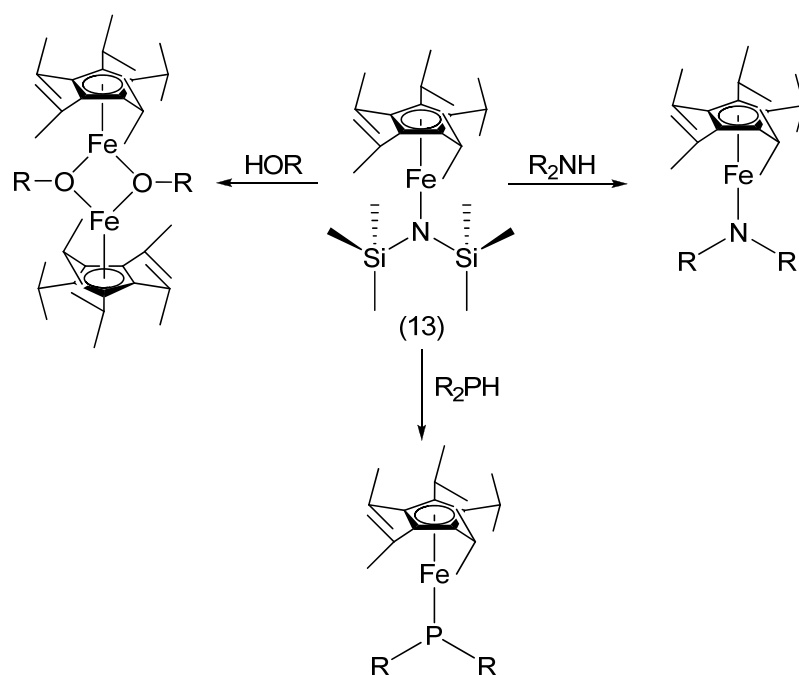
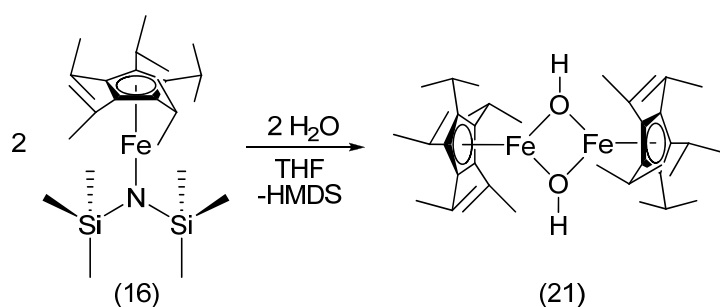


Abbildung 83: geplante Substitutionen

### 5.5 Bis[( $\mu$ -Hydroxo)pentaisopropylcyclopentadienyleisen(II)] (21)

Um die Reaktivität gegenüber Hydroxo-Spezies zu testen wird eine Reaktion mit Wasser durchgeführt. Dazu wurden 0.5 ml entgastes Wasser in 49.5 ml trockenem THF gelöst. Zu einer roten Lösung von **16** in Pentan wurden ein äquimolarer Teil der Wasserlösung zugegeben, wobei eine sofortige Farbänderung von rot nach hellgrün erfolgte. Durch Entfernen des Lösemittels wurde **21** als grünen Feststoff erhalten.

Abbildung 84: Reaktion von **16** mit Wasser

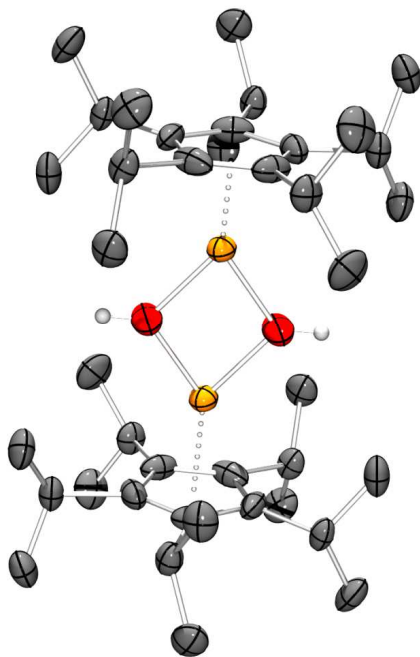
$^1\text{H-NMR}$  von **21**Tabelle 20:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **21** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 400 MHz

$\delta$ [ppm]	Integral	Halbwertsbreite [Hz]	Zuordnung
-54.60	15 H	818.1	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
21.21	5 H	134.6	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
56.70	15 H	93.9	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$

Das Signal bei -54.60 ppm lässt sich anhand der Halbwertsbreite den metallnahen Methylgruppen der Isopropylreste zuordnen, das Signal bei 56.70 den metallfernen. Das Signal bei 21.21 ppm lässt sich den Methinprotonen der Isopropylgruppen zuordnen. Aufgrund der paramagnetischen Signalverbreiterung lassen sich die Signale der Hydroxo-Brückenliganden nicht im  $^1\text{H-NMR}$  ausmachen.

Röntgenstrukturanalyse von **21**

Durch langsames Eindampfen einer gesättigten Pentanlösung konnten grüne, rautenförmige Kristalle erhalten werden, die für eine kristallographische Untersuchung geeignet waren.

Abbildung 85: Ortep Plot von **21**

Die Strukturanalyse zeigt wie erwartet einen Komplex, der in festem Zustand dimer ist. Es liegt hier ein 16 VE-Komplex vor: Je sechs Valenzelektronen liefern das Cyclopentadienylanion und das Eisen(II)-Kation. Weitere vier VE liefern die beiden Hydroxo-Brückenliganden. Der Eisen-Sauerstoff-Abstand liegt bei 1.95 Å. Der Eisen-Eisen-Abstand liegt bei 2.99 Å und ist somit kleiner als der doppelte van-der-Waals-Radius. Somit kann man von einer schwachen Metall-Metall-Wechselwirkung ausgehen. Eine Metall-Metallbindung liegt bei Eisen(I)-Verbindungen üblicherweise im Bereich um 2.5 Å, wie bei  $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ <sup>[89]</sup> (2.56 Å) oder  $[\text{}^5\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ <sup>[90]</sup> (2.60 Å). Hier liegt Eisen in der Oxidationsstufe II vor und somit sollte eine Metall-Metall-Bindung kürzer sein, als bei den Eisen(I)-Verbindungen. Daraus lässt sich schließen, dass eine solche Bindung hier nicht vorliegt. Der Eisen-Zentroid-Abstand liegt bei 1.94 Å und somit im Bereich von Eisen(II)-high spin-Komplexen, was das paramagnetische Verhalten im <sup>1</sup>H-NMR bestätigt.

### 5.6 Pentaisopropylcyclopentadienyleisen(II)( $\eta^5$ -(2,5-Dimethyl)pyrrolid) (18)

Der Pentaisopropylcyclopentadienylligand ist einer der sperrigsten Cyclopentadienylliganden, die in der Literatur bisher bekannt sind. Aus diesem Grund bevorzugt der Ligand die Bildung von Halbsandwich-Komplexen anstatt der für Cp-Eisenkomplexe so typischen Sandwichstruktur, ein Decaisopropylferrocen ist nicht bekannt. Nun stellt sich die Frage, ob der <sup>5</sup>Cp-Ligand auch Sandwichkomplexe bilden kann. Einfache Ferrocene wie etwa ein Pentaisopropylferrocen bieten sich jedoch nicht für Folgereaktionen an und dürften auch an sich eher mäßig interessant sein. Um den Reiz einer solchen Verbindung zu erhöhen, kann man nun heteroatomar substituierte Cyclopentadiene nutzen, die ein Donoratom enthalten und womit sich der Komplex als extrem sperriger Ligand eignen könnte. Um das angestrebte Azaferrocen zu möglicherweise interessanten Folgereaktionen zu befähigen, wird 2,5-Dimethylpyrrol eingesetzt. Dieses würde im Ferrocenderivat  ${}^5\text{CpFe}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N})$  an den Methylgruppen phosphoryliert und ergäbe im Falle der zweifachen Phosphorylierung einen dreizähligen Liganden mit hoher Symmetrie und großer Raumfüllung.

Zur Synthese dieses Ferrocens wird Komplex **16** mit 2,5-Dimethylpyrrol auf dem schon vorgestellten Weg zur Reaktion gebracht. Zu einer Lösung von **16** in Pentan wird eine Lösung aus 2,5-Dimethylpyrrol in Pentan gegeben und die rote Lösung für 18 Stunden gerührt. Nach

dieser Zeit wird von der immer noch roten Lösung das Lösungsmittel entfernt und man erhält **18** als roten, sublimierbaren, diamagnetischen Feststoff in guter Ausbeute.

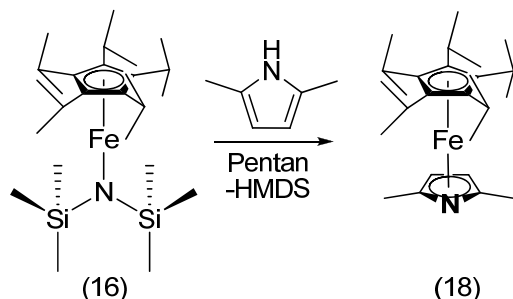


Abbildung 86: Reaktion von **16** mit 2,5-Dimethylpyrrol

### $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Daten von **18**

Tabelle 21:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **18** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 400 MHz

$\delta$ [ppm]	Multiplizität	Integral	Kopplungskonstante [Hz]	Zuordnung
1.14	d	15 H	6.8	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
1.70	d	15 H	6.9	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
2.29	s	6 H		Pyrrol- $\text{CH}_3$
2.86	sept.	5 H	7.2	$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
4.17	s	2 H		Pyrrol-Ring- $\text{CH}$

Im Bereich von 1.10 bis 1.8 ppm befinden sich zwei Dubletts, die von den Methylgruppen der Isopropylreste am Cyclopentadienid stammen, das zugehörige Septett der Methinprotonen liegt bei 2.86 ppm. Das Signal bei 2.29 ppm gehört zu den Methylgruppen am Pyrrolid, das Singulett bei 4.17 ppm zu den Ringprotonen des 2,5-Dimethylpyrrolids.

Entsprechend der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ergeben sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum folgende Signale

Tabelle 22:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **18** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 400 MHz

$\delta$ [ppm]	Zuordnung
16.47	Pyrrol- $\text{CH}_3$
16.65	

23.61	${}^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
24.96	${}^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
25.60	${}^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
71.88	Pyrrol-Ring-CH
72.42	
90.46	Cp-Ring-C
103.37	Pyrrol-Ring-CMe
103.69	

Im  ${}^{13}\text{C-NMR}$  finden sich für den Cyclopentadienylliganden wie erwartet vier Signale bei 23.61, 24.96, 25.60 und 90.46 ppm. Die Signale bei 24.96 und 25.60 ppm gehören hierbei zu den metallnahen bzw. metallfernen Methylgruppen, das Signal bei 23.61 ppm zu den Methinkohlenstoffatomen der Isopropylreste. Das Signal bei 90.46 ppm kann den Ring-C-Atomen des Cyclopentadienylliganden zugeordnet werden. Im Gegensatz zum Protonenspektrum sind jedoch im  ${}^{13}\text{C-NMR}$  die Signale für den Pyrrolido-Liganden aufgespalten. Es ergeben sich je zwei Signale in kleinem Abstand bei 16.47 und 16.65 ppm, bei 71.88 und 72.42 ppm und bei 103.37 und 103.69 ppm. Diese Signale lassen sich wie folgt zuordnen. Den Methylgruppen lassen sich die Signale um 16, den Ring-CH die Signale um 72 und den Ring-CMe lassen sich die Signale um 103 ppm zuordnen.

Der Penta-isopropylcyclopentadienylligand ist wegen der Schaufelrad-Anordnung der Isopropylreste chiral. Durch die Komplexbildung an ein chirales Fragment spalten die diastereotopen Positionen des Pyrrolido-Liganden in Signalpaare auf. Da die Aufspaltung sehr klein ist, wird sie im  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht aufgelöst. Im  ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum jedoch sind kleine Aufspaltungen zu sehen. Dadurch erscheinen je zwei Signale für die Kohlenstoffatome des Pyrrolidoliganden im  ${}^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum.

### Röntgenstrukturanalyse von **18**

Der Komplex lässt sich bei 60 °C und  $10^{-2}$  mbar sublimieren, jedoch sind die Kristalle nicht diffraktometertauglich. Durch Kristallisation aus Pentan bei -32 °C lassen sich Kristalle erhalten, die für die kristallographische Untersuchung geeignet sind.

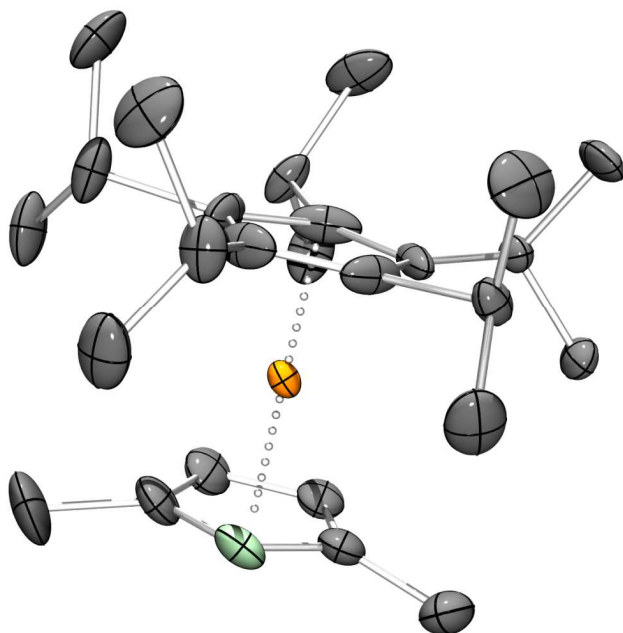


Abbildung 87: Ortep-Plot von **18**

Die Analyse zeigt, dass wie erwartet ein Sandwichkomplex entstanden ist. Die 18 Valenzelektronen des Komplexes setzen sich wie folgt zusammen: Je sechs Valenzelektronen liefern der Cyclopentadienid- und der Pyrrolido-Ligand. Die fehlenden sechs VE sind am Eisen selbst. Der Eisen-Cp-Centroid-Abstand beträgt 1.68 Å, was ein üblicher Abstand für low spin Eisen(II) Komplexe ist und das diamagnetische Verhalten im NMR gut widerspiegelt. Der Abstand zur Ringebene des  $\pi$ -gebundenen Pyrrolidoliganden ist mit 1.69 Å nur unwesentlich länger.

Von diesem Komplex wurde weiterhin eine ESI-MS-Messung angefertigt. Diese zeigt, wie erwartet den Produktpeak, der sehr gut mit der Simulation übereinstimmt. Im Spektrum von Null bis 1000 m/z ist ein weiteres Signal bei 887.5 m/z, was der Masse eines kaliumverbrückten Dimers entspricht.

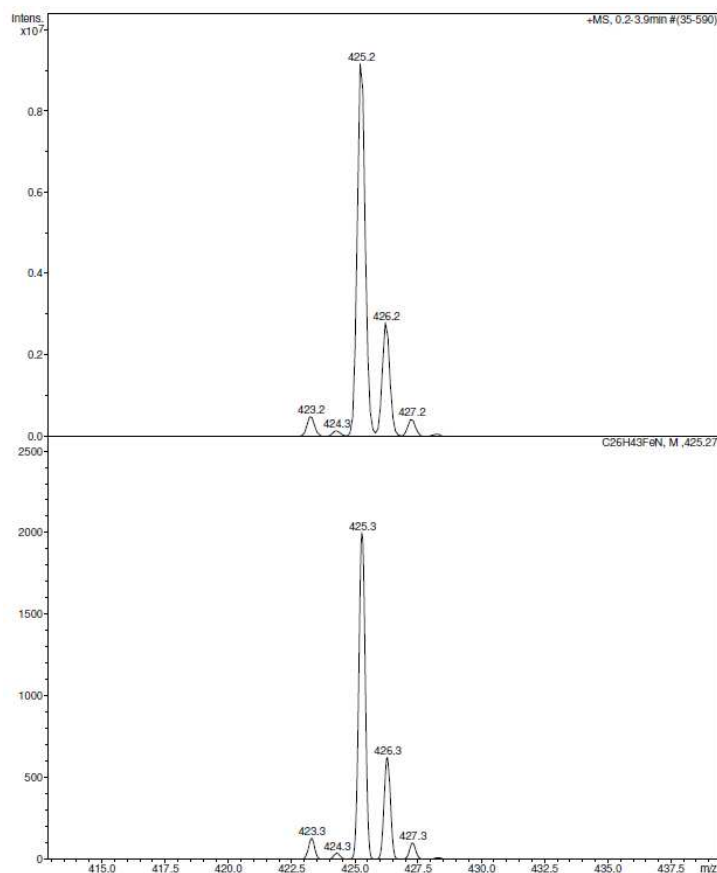


Abbildung 88: ESI-MS-Spektrum und Simulation des Produktpeaks von **18**

Der Komplex ist auch über einen alternativen Syntheseweg in guten Ausbeuten erhältlich. Hierzu wird eine Lösung von  $^5\text{CpFeBr}(\text{DME})$  in Pentan mit einer Suspension von Kalium(2,5-dimethyl)pyrrolid versetzt und für 20 Stunden gerührt. Hierbei ist ein Farbumschlag von gelborange nach rot erkennbar. Von der Reaktionslösung werden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Man erhält **18** als roten Feststoff.

### 5.7 Pentaisopropylcyclopentadienyl(bis(diphenylphosphino))eisen(II)hydrid(**22**)

Um die Reaktivität gegenüber Phosphanen zu untersuchen, wird ein leicht zugängliches Phosphan gewählt. Ein kommerziell erhältliches Phosphan ist das Diphenylphosphan, welches aber auch mittels weniger, einfacher Schritte aus dem günstigen Triphenylphosphan hergestellt werden kann.

Im ersten Syntheseversuch wurde Diphenylphosphan in zehnfachem Überschuss eingesetzt. Dazu wurde **16** in Pentan vorgelegt, Diphenylphosphan zugegeben und die Mischung für 18

Stunden gerührt. Dabei änderte sich die Farbe von rot nach braunschwarz. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man ein grüneschwarzes Öl aus dem nach einer Woche Kristalle erhalten wurden, die kristallographisch untersucht werden konnten.

#### Röntgenstrukturanalyse von **22**

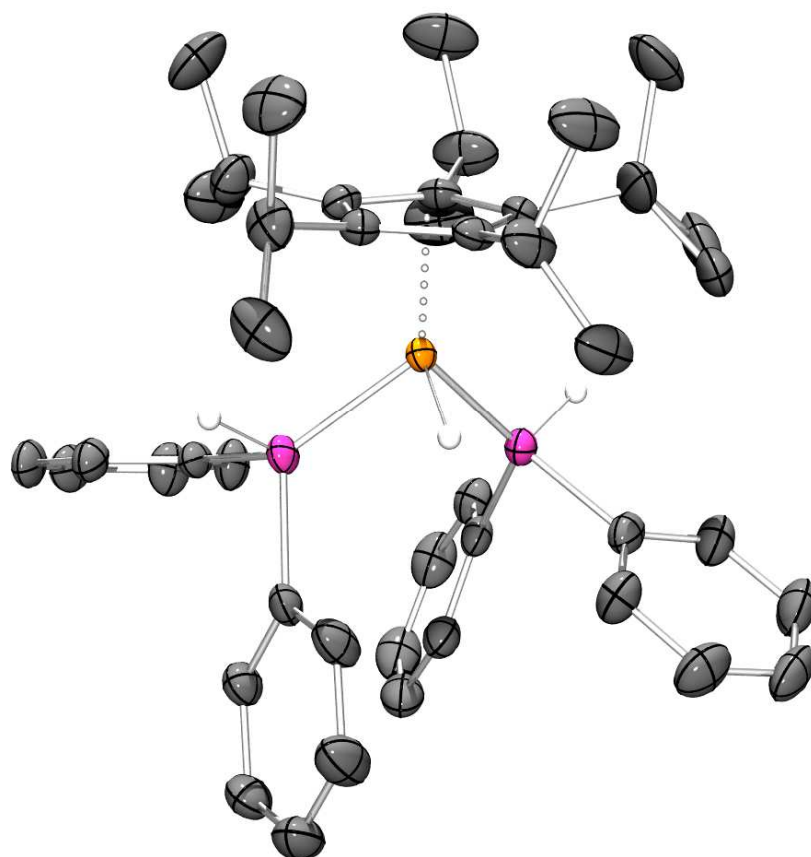


Abbildung **89**: Ortep-Plot von **22**

In der Strukturanalyse zeigt sich, dass nicht ein Diphenylphosphanid, sondern ein unerwarteter Komplex gebildet wurde. Es liegt ein 18 Valenzelektronenkomplex vor: Je sechs Valenzelektronen liefern der Cyclopentadienylligand und das Eisen(II)-Kation. Weitere vier VE werden von den Phosphanliganden geliefert und die letzten zwei VE vom Hydrid. Der Centroid-Eisen-Abstand liegt bei 1.74 Å und somit im Bereich eines diamagnetischen Eisen(II)-low spin-Komplexes. Der Eisen-Hydrid-Abstand liegt bei 1.45 Å, die Eisen-Phosphor-Abstände liegen bei 2.15 und 2.16 Å.



Im Überschuss Diphenylphosphan entsteht also nicht der gewünschte Phosphidokomplex, sondern ein Hydridobis(phosphan)komplex. Zum Verständnis der Entstehung des Produkts wurde daher die Reaktion näher untersucht.

Eine mögliche Erklärung für die Entstehung des Produktes ist, dass hier ein Folgeprodukt vorliegt, welches durch den großen Überschuss an Diphenylphosphan entsteht. Um diese These zu prüfen wurde eine Reaktion mit nur einem Äquivalent Diphenylphosphan durchgeführt. Hierfür wurde 1 mL Diphenylphosphan wegen seiner Schwerlöslichkeit in Pentan in einer Mischung aus Pentan (5 mL) und Toluol (4 mL) gelöst. Von dieser Lösung wurde nun eine äquimolare Menge an Diphenylphosphan abgemessen und zu einer Lösung von **16** in Pentan gegeben. Die Reaktionsmischung wurde wiederum für 18 Stunden gerührt und erneut fand ein Farbwechsel von rot nach braunschwarz statt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein brauner Feststoff erhalten, der mittels NMR-Spektroskopie untersucht wurde.

### <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **22**

Tabelle 23: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **22** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 400 MHz

δ	Integral	Zuordnung
[ppm]		
1.24	30 H	<sup>5</sup> Cp-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
3.04	5 H	<sup>5</sup> Cp-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
8.02-8.41	10 H	Phosphan-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

Das <sup>1</sup>H-NMR ist paramagnetisch verbreitert, daher lässt sich keine Aussage über die Multiplizität der Signale treffen. Die Signale für die metallnahen bzw. metallfernen Methylgruppen der Isopropylreste lassen sich bei 1.24 ppm zuordnen, bei 3.04 ppm die Signale der Methinprotonen. Zwischen 8.02 und 8.41 ppm die Phenylgruppen der Phosphanliganden. Man findet jedoch auch stark verschobene Signale, die ein paramagnetisches Produkt neben dem nicht umgesetzten Edukt anzeigen. Ebenfalls erkennt man bei 6.99 bis 7.54 ppm Signale, welche vermutlich zu einem weiteren Phosphan gehören.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass der mögliche Phosphidokomplex reaktiver als der <sup>5</sup>CpFeN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Komplex sein muss. Die Reaktion könnte also wie folgt ablaufen: **16** reagiert mit Diphenylphosphan zu einem Diphenylphosphido-Komplex. Dieser reagiert schnell weiter

und addiert oxidativ ein weiteres Molekül Diphenylphosphan zu einem Bis(diphenylphosphido)( $\eta^5$ -pentaïsopropylcyclopentadienyl)eisen(IV)hydrid. Diese instabile Zwischenstufe eliminiert dann reduktiv Tetraphenyldiphosphan und zwei weitere Diphenylphosphan-Liganden koordinieren an die frei gewordenen Koordinationsstellen. So entsteht der schon im ersten Versuch gefundene Komplex (**22**) neben Tetraphenyldiphosphan, was die Signale zwischen 6.99 und 7.54 ppm im H-NMR-Spektrum erklärt.

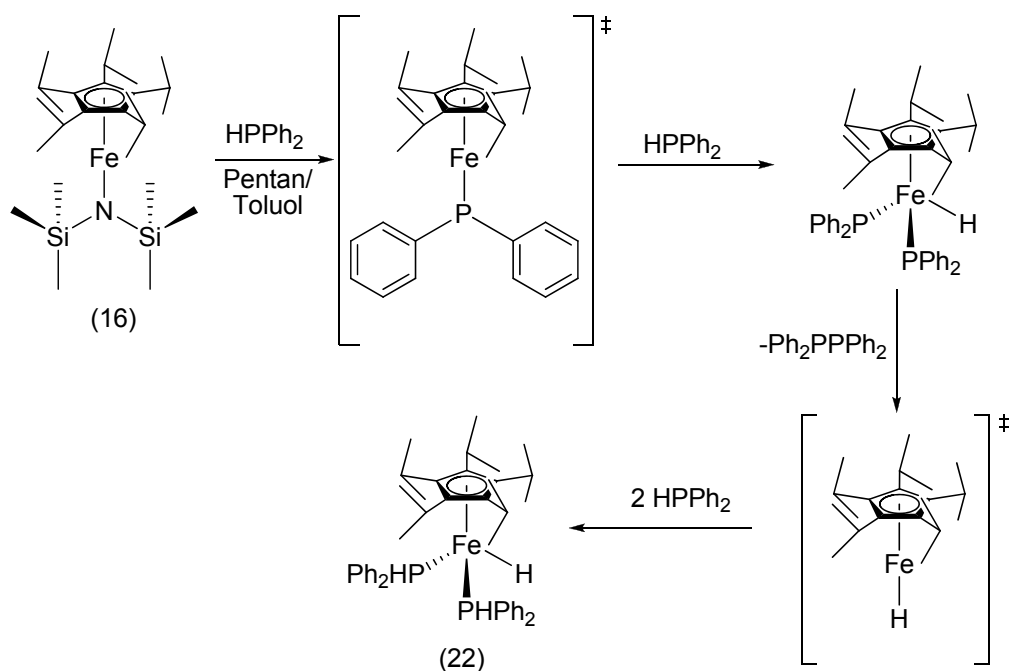


Abbildung 90: Möglicher Reaktionsweg zu **22**

Um diese Aussage zu erhärten, wurde eine Reaktion von **16** mit vier Äquivalenten Diphenylphosphan durchgeführt. Dabei wird eine Lösung von <sup>5</sup>CpFeN(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Pentan mit einer Lösung von vier Äquivalenten Diphenylphosphan versetzt und 18 Stunden gerührt. Hierbei ändert sich die Farbe der Lösung von rot nach braunschwarz und nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein grünschwarzes Öl. Aus diesem wachsen dunkelgrüne Kristalle in mäßiger Ausbeute. Die Kristalle wurden aus dem Öl isoliert und im NMR untersucht.

$^1\text{H-NMR}$  und  $^{31}\text{P-NMR}$  von **22**Tabelle 24:  $^1\text{H-NMR}$  von **22** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 400 MHz

$\delta$	Integral	Multiplizität	Kopplungskonstante	Zuordnung
[ppm]			[Hz]	
1.28	30 H	m		$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
2.73	5 H	m		$^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$
5.19	2 H	d	215.5	Phosphan-PH
7.36	8 H	m		Phosphan- $\text{C}_6\text{H}_5$
7.49	8 H	m		Phosphan- $\text{C}_6\text{H}_5$
7.88	2 H	t	7.8	Phosphan-para $\text{C}_6\text{H}_5$
8.02	2 H	m		Phosphan-para $\text{C}_6\text{H}_5$

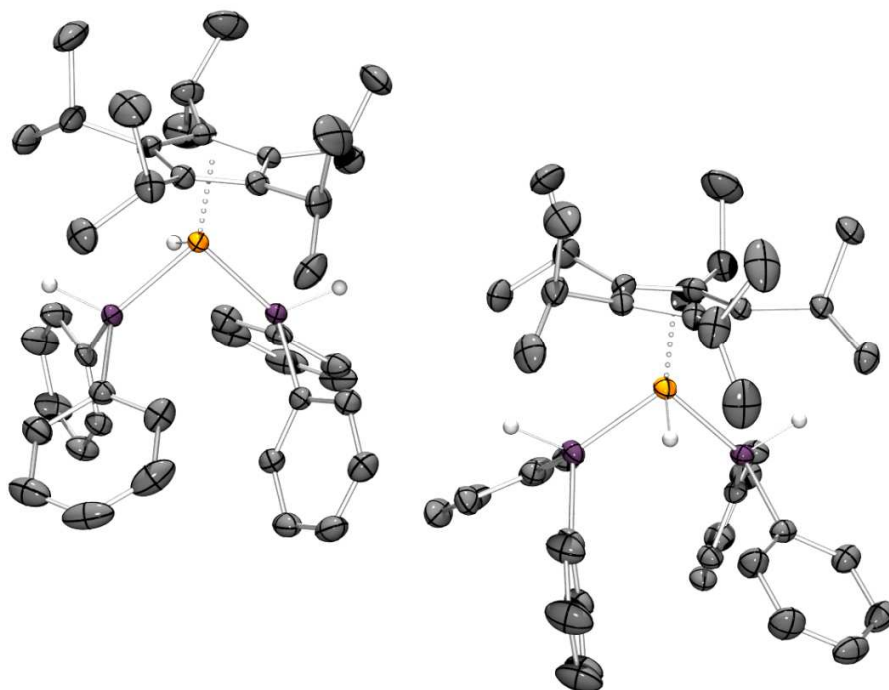
Durch die Chiralität des Komplexes sind die Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum überlagert. Die Signale der metallnahen und metallfernen Methylgruppen der Isopropyleinheiten des Cyclopentadienylliganden liegen bei 1.28 ppm, die Signale der Methinprotonen bei 2.73 ppm. Die Signale der Phenylgruppen der Diphenylphosphaneinheiten lassen sich wie folgt zuordnen. Die Signale der ortho- und meta-ständigen Protonen liegen bei 7.36 und 7.49 ppm, die Signale der para-ständigen Protonen liegen bei 7.88 und 8.02 ppm. Das Hydrid-Signal konnte leider nicht gefunden werden.

Tabelle 25:  $^{31}\text{P-NMR}$  von **22** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 162 MHz

$\delta$	Zuordnung
[ppm]	
-27.4	$\text{Ph}_2\text{PPPh}_2$
-9.8	$^5\text{CpFeH}(\text{HPPPh}_2)_2$

Im  $^{31}\text{P-NMR}$  findet man die Signale der Diphenylphosphan-Liganden bei -9.84 ppm. Ein weiteres Signal bei -27.41 lässt sich dem entstandenen Tetraphenyldiphosphan zuordnen.

Die Kristalle wurden außerdem kristallographisch untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Verbindung in einer anderen Modifikation vorliegt.

Abbildung 91: Ortep-Plot von **22**

Die Abstände im Komplex selbst variieren nur marginal und lassen sich als nahezu identisch beschreiben. Wie zuvor sind die üblichen Fehlorderungen im Cp-Liganden nicht erkennbar, was für einen Penta-isopropylcyclopentadienylliganden sehr ungewöhnlich ist. Im Unterschied zur ersten Strukturanalyse zeigen sich hier jedoch zwei unabhängige Moleküle in der Einheitszelle.

### 5.8 Umsetzung von **16** mit Aminen

Die Reaktivität von **16** gegenüber Aminen ist im Hinblick auf die Möglichkeit zur katalytischen Hydroaminierung, von besonderer Bedeutung. Die Hydroaminierung von Alkenen an Eisen beschrieben schon 2006 *Takaki et. al.*<sup>[100]</sup> Weiterhin ist **16** den Lanthanoid-Komplexen, welche zur Hydroaminierung verwendet werden, strukturell ähnlich.<sup>[101]</sup> Diese Lanthanoidkomplexe tragen ebenfalls Cyclopentadienylliganden und sind isolobal zu **16**.

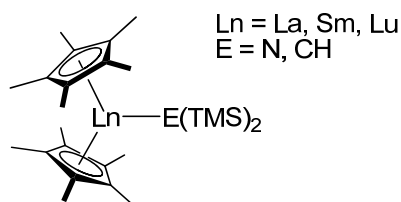


Abbildung 92: Hydroaminierende Lanthanoidkomplexe

Aufgrund der sterischen Abschirmung des zentralen Metalls durch den  $^5\text{Cp}$ -Liganden und das Bis(trimethylsilyl)amid ist **16** zu sperrig für diese Art der Katalyse. Ein sterisch weniger anspruchsvoller Amidoligand kann die Reaktivität erhöhen. Mögliche Liganden hierbei wären sowohl cyclische Amine als auch offenkettige Alkylamine. Zwei Beispiele wären das offene Diethylamin und das hierzu analoge Pyrrolidin.

Im ersten Versuch wurde die Reaktion von **16** mit Pyrrolidin untersucht.  $^5\text{CpFeN}(\text{SiMe}_3)_2$  wurde in Pentan vorgelegt und mit einer Lösung von Pyrrolidin in Pentan versetzt. Die rote Lösung wurde innerhalb einer Stunde grün und über Nacht gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel entfernt und man erhielt einen grünen Feststoff.

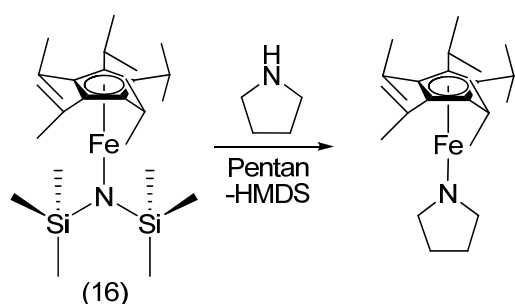


Abbildung 93: Syntheserversuch von  $^5\text{CpFe}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N})$

#### CHN-Analyse

M = 401.450 g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>24</sub> H <sub>43</sub> FeN	
Analysedaten	C	H	N
ber.	71.80	10.80	3.49
gef.	59.36	9.35	1.16

Da bei dieser Reaktion keinerlei Salze gebildet werden können ist die Interpretation dieser zu niedrigen Werte schwierig. Eine mögliche Erklärung wäre, dass aus dem Edukt Salze verschleppt wurden. Eine Verschleppung dieses Ausmaßes wäre jedoch aufgefallen. Eine andere Möglichkeit wäre, dass ähnlich den Phosphanen eine Redox-Reaktion den Komplex zerstört hat und somit nur schwer detektierbare Eisennitride in der Probe waren.

In einer ähnlichen Reaktion wurde **16** mit Diethylamin umgesetzt. Die Reaktionslösung färbte sich wiederum sehr schnell von rot nach grün und man erhielt ebenfalls einen grünen Feststoff.

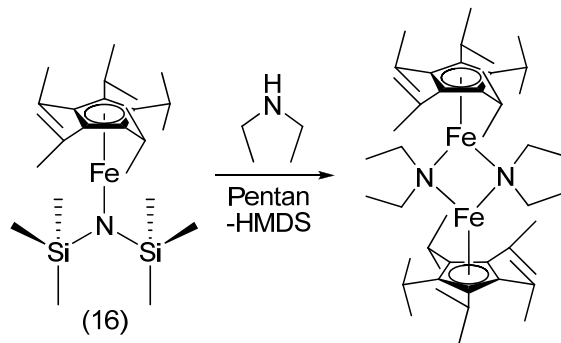


Abbildung 94: Syntheseversuch von  $[5\text{CpFe}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N})_2]$

### CHN-Analyse

M = 403.466 g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> FeN	
Analysedaten	C	H	N
ber.	71.45	11.24	3.47
gef.	55.20	8.96	0.83

Hier kann eine ähnliche Schlussfolgerung gezogen werden. Das Verschleppen anorganischer Salze kann in dem Ausmaß ausgeschlossen werden. Dass eine Reaktion stattgefunden hat ist ersichtlich. Auch hier könnte die Bildung von Eisennitriden ein möglicher Grund sein.

Es kann festgehalten werden, dass eine Umsetzung stattgefunden hat, jedoch kann aus den erhaltenen NMR- und CHN-Daten kein schlüssiges Bild der Art der Umsetzung gefunden werden. Abschließend ist hier zu sagen, dass die Umsetzungen wiederholt gleiche Ergebnisse erzielt haben.

## 6 Schlussfolgerungen und Ausblick

### 6.1 Synthese isopropylsubstituierter Cyclopentadiene

Die Synthese von isopropylsubstituierten Cyclopentadienen ist mittlerweile ein Standardverfahren in unserer Arbeitsgruppe. Die von *Weismann* zur Darstellung von  $\text{Li}^5\text{Cp}$  entwickelten Verbesserungen machten das  $^5\text{Cp}$  leichter zugänglich als zuvor und gestatteten die Herstellung von sehr reaktiven  $^5\text{Cp}$ -Ausgangsverbindungen. Die Syntheseprozedur ist kompliziert und bedarf einiger Erfahrung. Insbesondere die Abtrennung der immer noch störenden  $\text{H}^4\text{Cp}$ -Verunreinigung des Dimethylaminofulvens **1** ist schwierig. Durch die Einführung eines Aufreinigungsschrittes bei der Synthese von 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-(dimethylamino)fulven (**1**) kann auf die fraktionierende Kristallisation von 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-methylfulven verzichtet werden und so das Anfallen einer Mutterlauge mit größeren Mengen nicht mehr verwendbaren Methylfulvens vermieden werden.

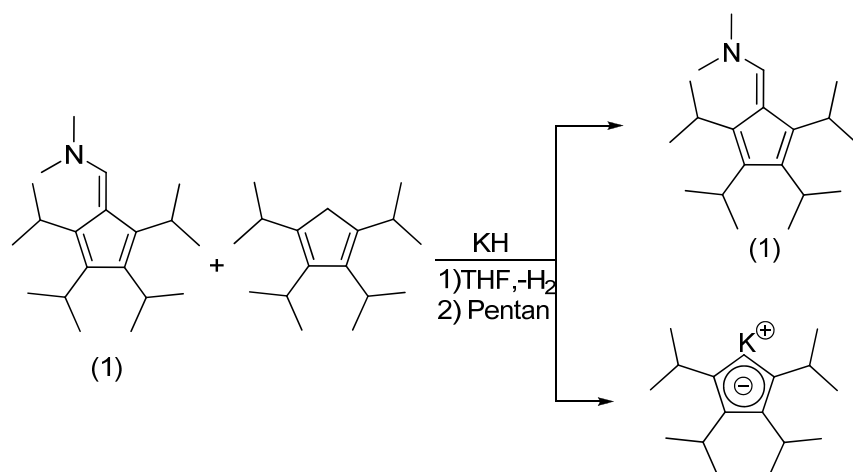


Abbildung 95: Auftrennung von **1** und  $\text{K}^4\text{Cp}$

Ein weiterer Vorteil der Aufreinigung von **1** mit Kaliumhydrid ist, dass auch schlechtere Verhältnisse zwischen  $\text{H}^4\text{Cp}$  und **1** durch die Rückgewinnung von  $\text{H}^4\text{Cp}$  als  $\text{K}^4\text{Cp}$  und erneutes Einsetzen des Kaliumsalzes zur Darstellung des Fulvens den Ausbeuteverlust minimieren. Das mit diesem Verfahren erhaltene Fulven **1** ist hochrein und das daraus resultierende Methylfulven kann ohne weitere Aufreinigung zu reinem  $\text{Li}^5\text{Cp}$  umgesetzt werden. So gelingt ein deutlich effizienterer Einsatz von  $\text{Na}^4\text{Cp}$ .

Die  $^4\text{Cp}$ -Syntheseroute der Substitution am Cyclopentadien ist gut erforscht und bringt mit Ausbeuten von ca. 40 % sehr gute Ergebnisse in der Darstellung sperriger, hochsubstituierter Cyclopentadienylliganden. Der Nachteil dieses Verfahrens ist unter anderem der hohe Verbrauch an relativ teurem Isopropylbromid. Ein weiteres Problem ist der Metallierungs- und Alkylierungsschritt von Triisopropyl- zu Tetraisopropylcyclopentadien. Hierbei entstehen 50 % geminal dialkylierte Tetraisopropylcyclopentadiene, die für weitere Synthesen in dieser Form nicht mehr verwendbar sind. Eine Möglichkeit diese Cyclopentadiene wieder nutzbar zu machen wäre die Isomerisierung. Ob hierfür ein Verfahren gefunden werden kann, wurde bisher nicht erforscht. Mit dem Kondensationsverfahren ist es gelungen, offene Dienone darzustellen, die cyclisiert werden können. Außerdem bietet die Kondensation eine interessante neue Route der Darstellung von mehrfachsubstituierten Cyclopentadienen. Da bei der Kondensation sowohl Di- als auch Monokondensate im Produktgemisch vorhanden sind, können hier durch selektiven Einsatz verschiedener Aldehyde definiert unterschiedliche Substituenten eingeführt werden.

Es konnte gezeigt werden, dass sperrige Substituenten in  $\beta$ -Position zur Ketogruppe für den Ringschluss nicht stören, in  $\alpha$ -Position jedoch den Ringschluss verhindern. 4,6-Diisopropyl-2,8-dimethyl-nona-3,6-dien-5-on (**3**) konnte erfolgreich synthetisiert werden, der Ringschluss ist jedoch aus sterischen Gründen nicht möglich. Auch die Reduktion der Ketogruppe mit Isopropylmagnesiumchlorid ist nicht möglich. Hier wäre die Möglichkeit, durch eine Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  ein offenes Dien zu erhalten, welches dann metalliert werden könnte, um so ein offenes, sperriges Pentadienid zu bilden, welches für die Synthese interessant sein kann.

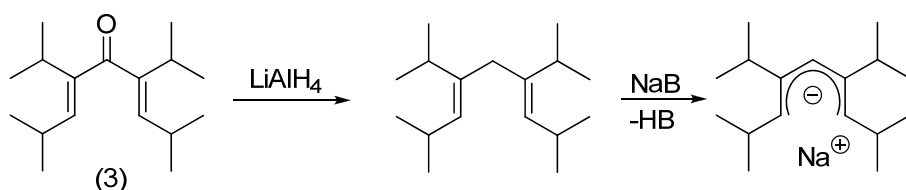


Abbildung 96: Umsetzung des erhaltenen Dienons (**3**) zu einem offenkettigen Pentadienid

Da die direkte Synthese für  $\text{H}^4\text{Cp}$  bzw.  $\text{H}^5\text{Cp}$  auf diesem Weg nicht erfolgreich war und der Grund hierfür bei den Isopropylgruppen in direkter Nachbarschaft zur Ketogruppe zu suchen ist, muss nach alternativen Verfahren zur Verbesserung der bisherigen Synthesen von Tetraisopropylcyclopentadien gesucht werden.



Ein möglicher Zugang könnte in der Kondensation von Isobutyraldehyd mit 4-Methylpentan-2-on liegen. Das daraus entstehende 4-Isopropyl-2,8-dimethylnona-3,6-dien-5-on sollte sich mittels einer Nazarov-Cyclisierung zu 2,3,4-Triisopropyl-cyclopent-2-enon cyclisieren lassen, um dann mit Isopropylmagnesiumbromid zu 1,2,3,5-Tetraisopropylcyclopentadien umgesetzt zu werden. Vorteile dieses Verfahrens bestehen darin, dass die Bildung geminal diaklylierter Cyclopentadiene vermieden wird und nur wenig Salzabfälle entsteht.

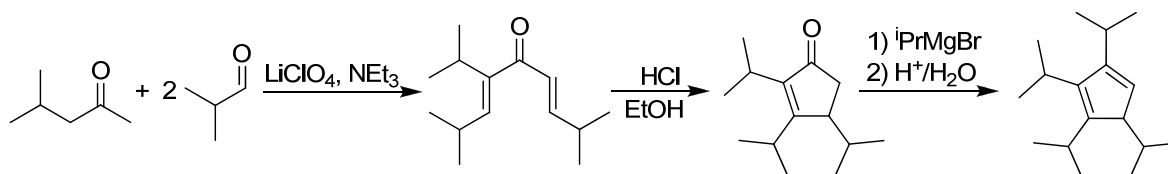


Abbildung 97: Geplante Umsetzung zu Tetraisopropylcyclopentadien

## 6.2 Reduktion von Cyclopentadienyleisen-Komplexen unter Stickstoff oder Argon

Die Reduktion von Penta-isopropylcyclopentadienyl-(dimethoxyethan)-eisen(II)bromid mit Natriumamalgam ergibt in Anwesenheit von Distickstoff Bis[(penta-isopropylcyclopentadienyleisen(II)( $\mu$ -nitrido)]. Dieser Komplex, der von *Weismann* nicht reproduzierbar erhalten wurde, konnte nunmehr in einer gezielten Reaktion dargestellt werden. Die Reduktion mittels anderer alkalimetallhaltiger Reduktionsmittel ist hier nicht erfolgreich. Es konnte gezeigt werden, dass es sich bei den erhaltenen Komplex um den von *Weismann* beschriebenen Komplex handelt, welcher eine hohe Reaktivität gegenüber Wasserstoff zeigt, hierbei jedoch kein Ammoniak bildet, sondern seinen Liganden aminiert.

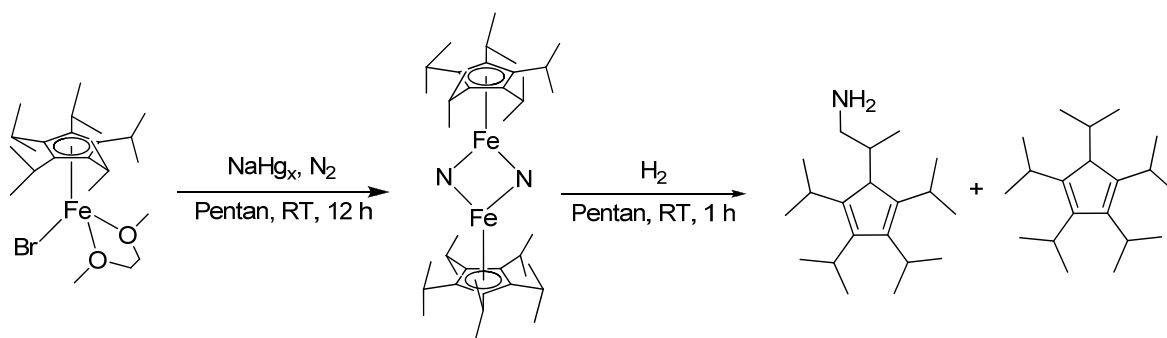


Abbildung 98. Darstellung von **7** und Reaktion von **7** mit Wasserstoff

Weiterhin wurde festgestellt, dass die Reduktion mittels Mesitylmagnesiumbromid nicht zum gewünschten Produkt führt. Hieraus stellt sich die Frage, ob das Reagenz, welches *Weismann* eingesetzt hat, ein Alkalisalz von Mesitylen war. Wie *Holland* schon festgestellt hat, sind Alkalimetalle für die Stickstoffaktivierung von Bedeutung.<sup>[36]</sup> Der Versuch, der dies klären kann, wäre die Umsetzung von  $[\text{}^5\text{CpFeBr(DME)}]$  mit Mesityllithium. Wenn hieraus der Distickstoffkomplex resultiert, ist ein Hinweis darauf gefunden, wie die Reaktion ablaufen könnte. So kann die Stickstoffspaltung nicht durch das Eisen, sondern durch das Alkalimetall induziert werden und Eisen nur als bindendes Element der Reaktion fungieren. Eine weitere Reaktion, die hierbei bedacht werden muss, ist die Reduktion ohne Alkalimetalle. Hier würden sich Komplexe wie Cobaltocen, welches sich als Reduktionsmittel schon hervorgetan hat, oder Decamethylchromocen, welches *Schrock*<sup>[27]</sup> in seiner Reaktion verwendete, anbieten.

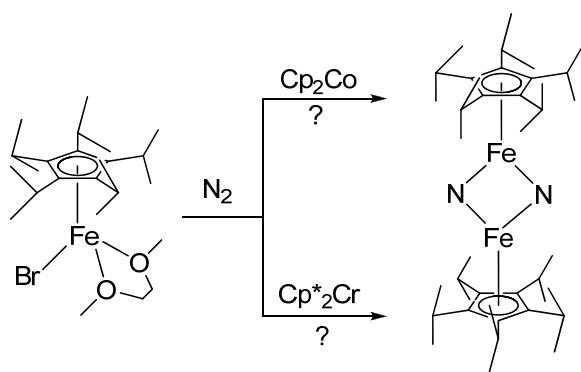


Abbildung 99: Mögliche Reduktion von 6 mit Cp<sub>2</sub>Co und Cp\*<sub>2</sub>Cr zu 7

Die Reaktion von  $[(\text{}^5\text{CpFe})_2(\mu\text{-N})_2]$  mit Wasserstoff lässt darauf schließen, dass der Komplex bereitwillig Reaktionen eingeht, jedoch die Entwicklung von Ammoniak durch die Reaktion mit den  $\text{}^5\text{Cp}$ -Liganden unterdrückt wird. Eine Möglichkeit diese Reaktion zu unterbinden, wäre die Nutzung eines anderen sperrigen Cyclopentadienylliganden, der die bei  $\text{}^5\text{Cp}$  bekannte Aktivierung einer Methylgruppe nicht eingeht. Hier könnten zwei verschiedene Ansätze herangezogen werden. Ein mögliches pentasubstituiertes Cyclopentadienyl hat *Sakurai* mit dem Pentakis(dimethylsilyl)cyclopentadienid ( $\text{}^V\text{Cp}$ ) vorgestellt. Die Silizium-Kohlenstoff-Bindung ist länger als die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung, wodurch die räumliche Nähe der Methylgruppen zum Eisenzentrum vergrößert wäre und die Wasserstoffaktivierung erschwert werden könnte. Da die Silizium-Kohlenstoff-Bindung auch biegsamer als die C-C-Bindung ist, besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass diese Bindungen so weit gebogen werden können, dass

wiederum die Wasserstoffaktivierung möglich ist. Eine andere Möglichkeit ist die Substitution der mit terminalen  $\text{CH}_3$ -Gruppen versehenen Isopropylgruppen durch starrere Gruppen. Ein Beispiel ist hier der Pentacyclopentylcyclopentadienid-Ligand ( $^{\text{cyp}5}\text{Cp}$ ). Durch die starreren Cyclopentylgruppen ist eine Annäherung der Wasserstoffe an das Metallzentrum gehindert. Weiterhin ist der Cyclopentyl-Rest ähnlich sperrig wie der Isopropylrest, wodurch die interessante Reaktivität des  $^5\text{Cp}$ -Liganden hier auch erhalten bleiben kann.

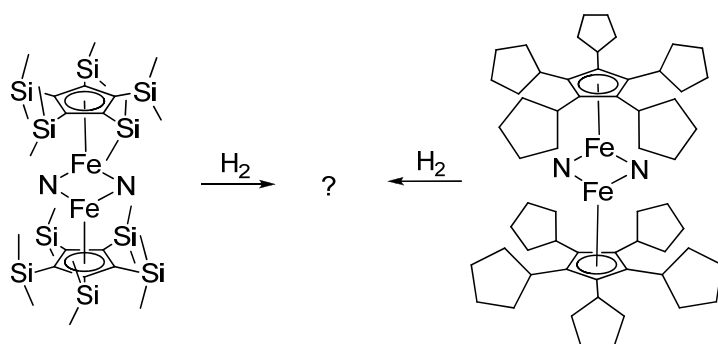


Abbildung 100: links: möglicher Nitrido-Komplex mit  $^{\vee}\text{Cp}$  statt  $^5\text{Cp}$ ; Si-H der Anschaulichkeit wegen nicht angezeigt. rechts: möglicher Nitridokomplex mit  $^{\text{cyp}5}\text{Cp}$  statt  $^5\text{Cp}$ .

Eine weitere Frage, die sich stellt ist, ob der Komplex durch Zugabe möglicher alternativer Reaktionspartner diese statt seines Liganden aminiert. Ein Beispiel wäre hier das Dichlormethan. Durch Einsetzen von Dichlormethan als Lösungsmittel anstatt des genutzten Pentans könnte statt dem Liganden die Chlor-Kohlenstoff-Bindung angegriffen werden und so ein Chlormethylamin gebildet werden. Im Gegenzug sollte das nun frei gewordene Chlor ans Eisen koordinieren und so einen stabiles  $[\text{}^5\text{CpFeCl}]_2$  bilden.

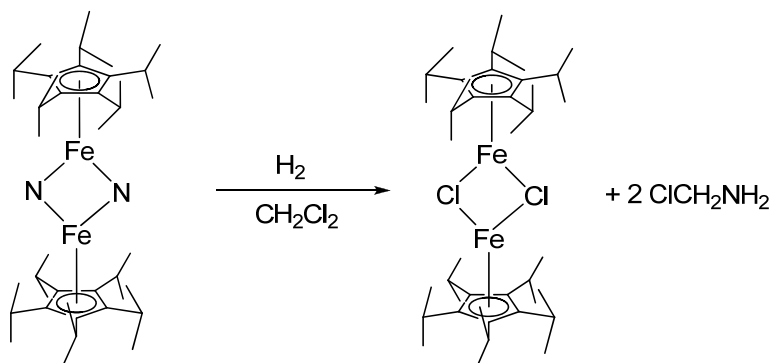


Abbildung 101: Mögliche Reaktion von 7 mit Wasserstoff in Dichlormethan

Wenn diese Reaktion so abläuft stellt sich daraus hervorgehend die Frage, ob auch Alkene oder Alkine auf diesem Weg aminiert werden können.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass in Anwesenheit eines alternativen Reagenzes statt der Stickstoffbindung eine C-C-Dreifachbindung gespalten werden kann. Die Umsetzung mit Tolan zeigt, dass auch Alkine gespalten werden. Ob hier eine Bevorzugung der C-C- gegenüber der N-N-Bindung besteht, kann hierbei jedoch nicht festgelegt werden, da aus zwei unterschiedlichen Phasen das zu spaltende Reagenz bezogen wurde. Interessant wäre, ob auch andere Verbindungen gespalten werden können, insbesondere die Umsetzung mit Wasserstoff.

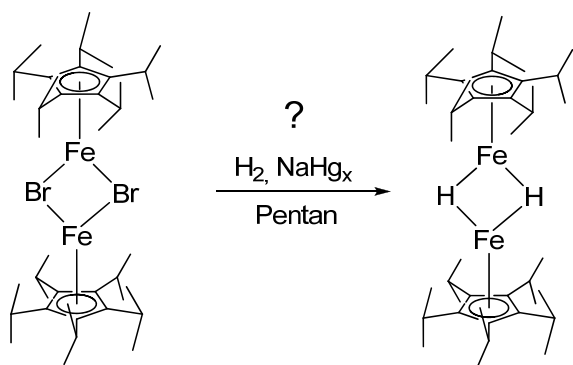
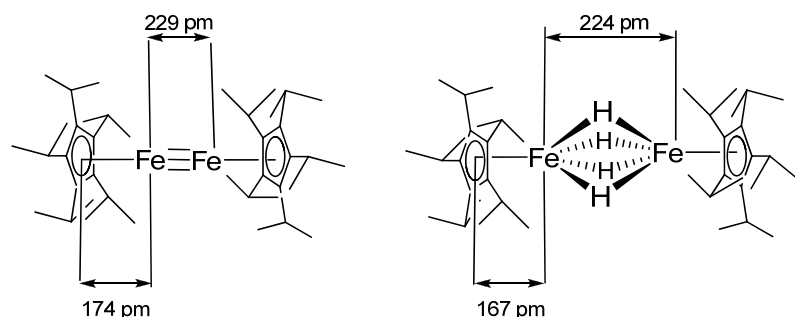


Abbildung 102: Mögliche Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{FeBr}_2]_2$  mit Wasserstoff

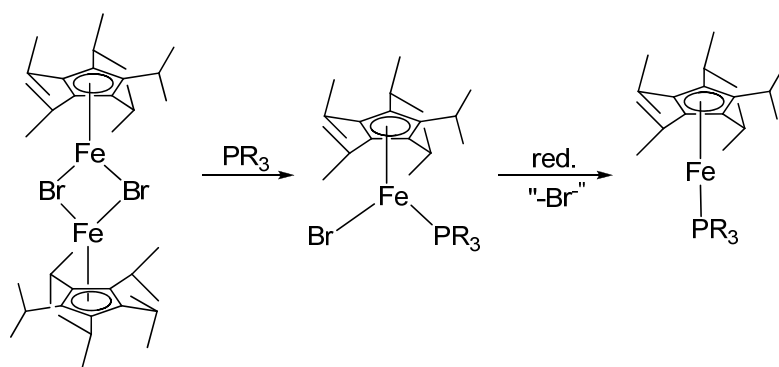
Dieser Versuch könnte, falls die Umsetzung zu einem Dihydrid gelänge, weitere Hinweise darauf liefern, dass die Reaktion unter Argon keine hydridverbrückte Spezies hervorbringt.

Auch die Umsetzung unter Argon zeigt eine spannende Chemie auf. Durch die Abwesenheit möglicher Reaktionspartner zur oxidativen Addition reagiert der Komplex auf die einzige Weise die ihm noch bleibt: Er bildet im reduzierten Zustand einen dimeren Komplex. Es konnte mittels EXAFS ermittelt werden, dass bei dieser Reaktion ein Eisen(I)-Komplex entsteht, der außer dem Cyclopentadienid keine weiteren koordinierenden Liganden trägt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass ein separat hergestelltes Tetrahydrid zwar ähnliche, aber nicht identische Eisen-Eisen-Abstände sowie kürzere Centroid-Eisen-Abstände zeigt und der Eisen(I)-Komplex das dritte bisher bekannte Dimetalocen ist. Weiterhin ist das Dimetalocen grün und der Hydridkomplex violett.

Abbildung 103: Abstände in  $[\text{CpFe}]_2$  und  $[(\text{CpFe})_2(\mu\text{-N})_2]$ 

Zur weiteren Klärung der Sachverhalte müssten Berechnungen zeigen, dass das hier vorgestellte Diferrocen auch einen stabilen Komplex darstellt. Auch wären EPR- und Mößbauer-Spektren zur Aufklärung der Spinzustände und der Oxidationsstufe hilfreich.

In theoretischen Berechnungen hat sich gezeigt, dass Eisen(I) ein interessanter Baustein für Einzelmolekülmagnete ist.<sup>[98]</sup> Hier liegt zwar ein Dimer vor, die in der Literatur erwähnte lineare Konformation ist jedoch gegeben. Daher stellt sich die Frage, ob und welche magnetischen Eigenschaften **8** besitzt. Die Idee, durch Koordination neutraler Liganden einen monomeren, linearen Eisen(I)-Komplex darzustellen, sollte mit der Umsetzung von **8** mit Phosphanen erreicht werden. Diese Umsetzung war in der gezeigten Art mit diesem Komplex nicht möglich. Hier bietet sich die Möglichkeit, auf umgekehrtem Weg den gewünschten Komplex darzustellen. Durch Koordination eines Phosphanliganden an  $[\text{}^5\text{CpFeBr}]_2$  könnte, analog zur Reaktion von  $[\text{}^4\text{CpNiBr}]_2$ , ein Halbsandwichkomplex erhalten werden<sup>[99]</sup> Dieser Komplex kann dann reduziert werden um einen linearen Eisen(I)-Phosphankomplex zu ergeben.

Abbildung 104: Mögliche Syntheseroute zu  $[\text{}^5\text{CpFePR}_3]$

### 6.3 Cyclopentadienyleisen(II)amide

Die Darstellung von  $[\text{}^5\text{CpFeN}(\text{SiMe}_3)_2]$  war erfolgreich. Als Vergleichskomplex zu  $[\text{Cp}^*\text{FeN}(\text{SiMe}_3)_2]$  ist er gut geeignet, da sich die Abstände im Kristall stark ähneln. Im Gegensatz zum Pentamethyl-Derivat ist das Penta-isopropylderivat in Deuterobenzol paramagnetisch. Der Versuch, das Pentamethylderivat auf einem neuen Weg zu synthetisieren, führte zu der Erkenntnis, dass  $\text{Cp}^*\text{FeBr}(\text{TMEDA})$  ein paramagnetischer high spin-Komplex ist und dass die Reaktion zum Amid trotz des Halbsandwichprecursors von der Bildung von Decamethylferrocen dominiert wird. Diese Konkurrenzreaktion ist ähnlich schnell wie die Bildung des Amids und man erhält daher zumeist ein Gemisch der beiden Stoffe. Der aus Benzol ausfallende Feststoff weist darauf hin, dass das von uns postulierte Produkt entstanden sein kann und in Benzol nur schwer löslich ist. So kann man zwar die Bildung und das Verhältnis zwischen Decamethylferrocen und **15** bestimmen, jedoch ist die Charakterisierung des entstehenden Feststoffes im  $^{13}\text{C}$ -NMR durch die lange Messzeit in Benzol nicht möglich.

Das Penta-isopropylderivat zeigt interessante Reaktivität gegenüber verschiedenen Substraten. Es reagiert sowohl mit Aminen, Wasser als auch Phosphanen. Die Reaktion mit Wasser bildet einen stabilen Hydroxidkomplex, der sich innerhalb weniger Sekunden bildet. Hier sollte auch die Reaktion mit Alkoholen untersucht werden. Die Frage wäre, ob hier, je nach sterischem Anspruch der Alkohole, ein monomerer Komplex erhalten werden kann.

Interessantere Resultate erbrachte die Reaktion mit Diphenylphosphan. Hier entstand ein diamagnetischer 18 VE-Komplex mit zwei Phosphanliganden und einem Hydrid. Der genaue Reaktionsmechanismus sollte durch weitere Versuche erhärtet werden. Die bisher erzielten Ergebnisse weisen auf eine Bildung von Tetraphenyldiphosphan hin. Ob dies allerdings durch reduktive Eliminierung oder auf anderem Weg geschieht bleibt letztlich unklar. Weiterhin sollte der Komplex auf seine Reaktivität hin überprüft werden. Die Anwesenheit eines Hydridliganden weist auf eine hohe Reaktivität hin. Hier sollte versucht werden, den Komplex mit Alkenen oder Alkinen zur Reaktion zu bringen. In Anwesenheit von weiteren Phosphanen sollte es möglich sein eine Hydrophosphorylierung zu katalysieren.

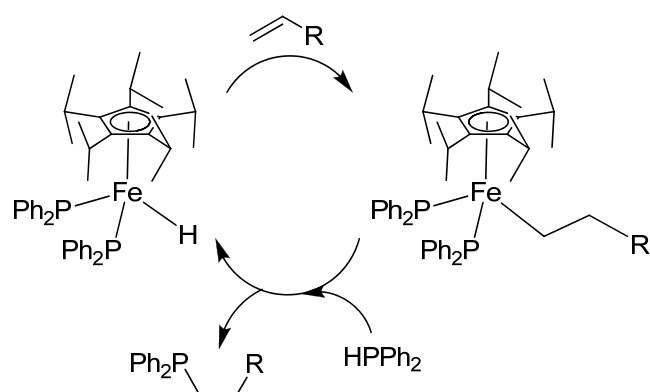
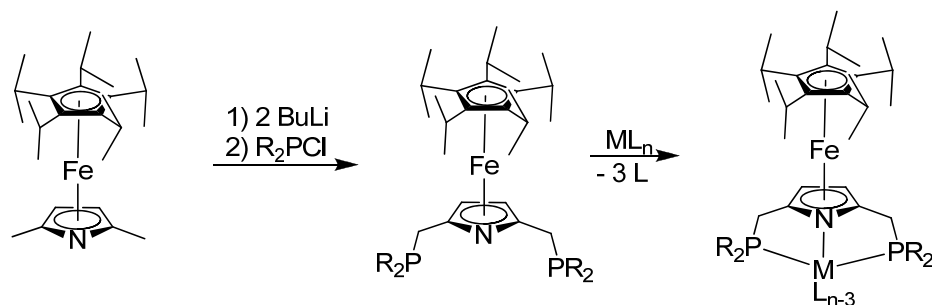


Abbildung 105: Mögliche Hydrophosphorylierung

Ein weiteres spannendes Feld der Substitutionen am Komplex sind die Reaktionen mit Aminen. Im Falle von Guanidin zeigt sich, dass der Komplex auch sehr basische Amine deprotoniert und austauscht. Die Umsetzung mit 2,5-Dimethylpyrrol ergibt das erste in unserer Arbeitsgruppe dargestellte Ferrocen des <sup>5</sup>Cp. Die Methylgruppen des Pyrrolid-Liganden bieten hier wiederum für weitere Umsetzungen eine Angriffsfläche, so kann diese Position funktionalisiert werden. Ein Beispiel wäre die Umsetzung mit Phosphanen. Hier könnte durch zweifache Substitution an den Methylgruppen ein extrem sperriger, im Rückgrat chiraler Ligand entstehen, der andere Metalle, wie beispielsweise Platin koordinieren könnte. Hierdurch ergäben sich eventuell Platinkatalysatoren, welche durch ihr chirales Rückgrat ebenso chirale Produkte hervorbringen.

Abbildung 106: Umsetzung von **18** zu einem potentiellen Liganden und weitere Umsetzung mit Metallkomplexen  $[ML_n]$ 

Die Umsetzung mit anderen Aminen erbrachte leider keine interpretierbaren Ergebnisse. Hier sind weitere Versuche nötig, um mit sperrigeren Aminen eventuell zu einem charakterisierbaren Produkt zu gelangen. Die Einführung anderer, sterisch weniger anspruchsvollen Amine als Bis(trimethylsilyl)amid sollte den Komplex noch reaktiver machen. Hier sollte jedoch darauf geachtet werden, dass die daraus resultierenden Komplexe, ähnlich wie die hier vorgestellten Komplexe mit Diethylamin und Pyrrolidin Folgereaktionen eingehen können. Es wäre denkbar,

dass diese Komplexe ebenfalls in der Katalyse erfolgreich sein könnten. Hier wäre eine Versuchsreihe denkbar, die mit Alkenen oder Alkinen als weiterem Reagenz eine Hydroaminierung eingehen.

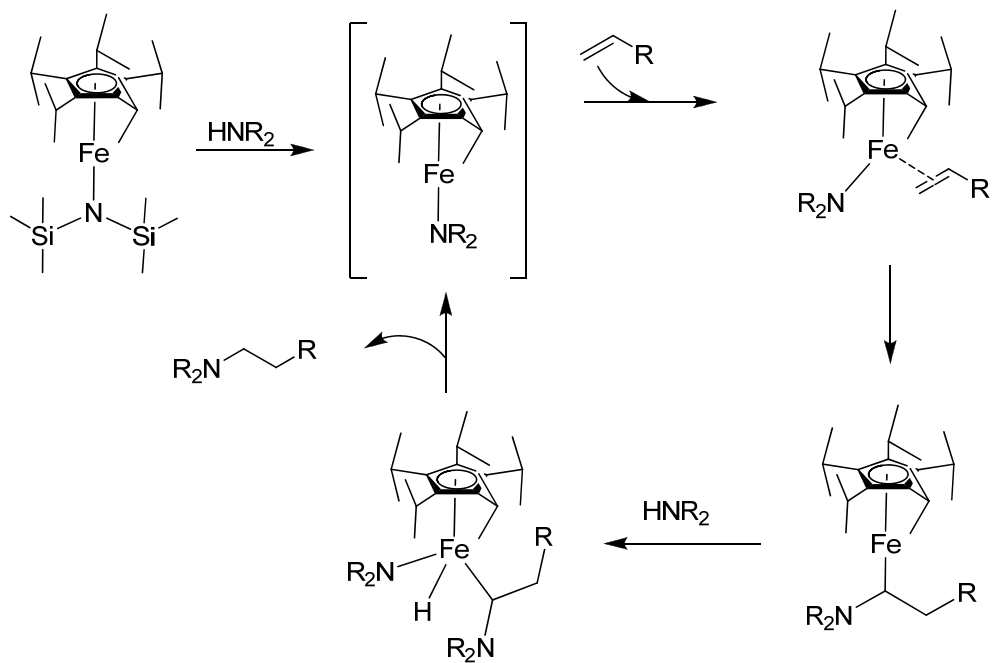


Abbildung 107: Mögliche Hydroaminierung mit 16

$[\text{}^5\text{CpFeN}(\text{SiMe}_3)_2]$  ist dem  $[\text{}^5\text{CpFe}(\text{dipp})]$  strukturell ähnlich. Daher sollten hierfür noch magnetische Messungen erfolgen, die die magnetischen Eigenschaften von **16** untersuchen. Sollte sich herausstellen, dass der Komplex ein molekularer Magnet ist, so sind weitere Umsetzungen denkbar, die zu weiteren magnetisch interessanten Komplexen führen können. So könnte durch eine Umsetzung mit  $\text{Ni}(\text{DAD})_2$  ein bimetallischer Dreikernkomplex mit zwei para- und einem diamagnetischen Zentrum entstehen. Durch die Konjugation am  $\text{Ni}(\text{DAD})_2$  sollte eine Kommunikation der Eisenzentren ermöglicht werden.

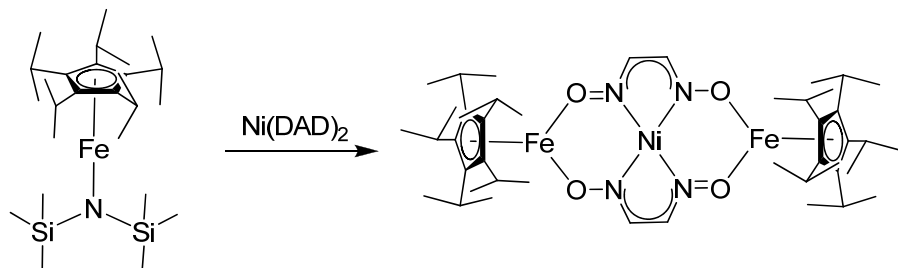


Abbildung 108: Umsetzung von 16 mit  $\text{Ni}(\text{DAD})_2$



Eine weitere Möglichkeit zu magnetisch interessanten Komplexen zu kommen ist die Umsetzung mit Carbenen, insbesondere mit N-heterocyclischen Carbenen. Diese Carbene sind in ihrer stabilen Form kationische Salze, die durch das Amid deprotoniert werden können und durch Koordinieren des Gegenions zu stabilen Eisen(II)carbenkomplexen führen.

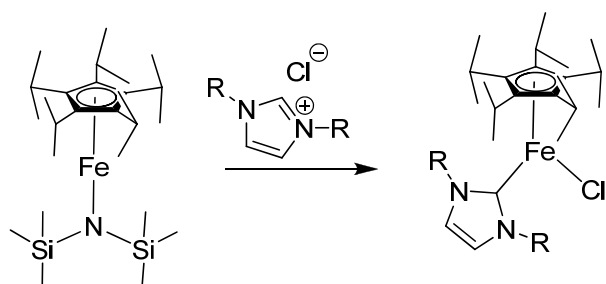


Abbildung 109: Umsetzung von **16** mit NHCs

Reduziert man diesen Komplex nun, so sollte sich ein Eisen(I)carbenkomplex bilden, der die Voraussetzungen zu einem molekularen Magneten erfüllt.

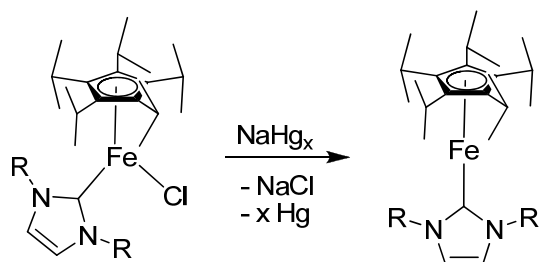


Abbildung 110: Reduktion des NHC-Komplex

Voraussetzung für einen monomeren Komplex ist ein Carben, welches sperrige Gruppen am Stickstoff trägt, die jedoch nicht zu sperrig sein dürfen, da sonst eine Koordination erst gar nicht möglich ist. Sinnvolle Gruppen wären zum Beispiel Isopropyl-, Phenyl- oder Cyclopentyl-Reste.

## 7 Experimenteller Teil

### Material und Arbeitstechnik

Alle präparativen Arbeiten zur Synthese der Metallkomplexe wurden, soweit nicht anders angegeben unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss unter einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff 5.0 oder Argon 5.0) durchgeführt. Die Synthese der Liganden erfolgte unter einer Argonatmosphäre. Die verwendeten Lösungsmittel wurden entgast, eine Woche über Alkalimetall zum Sieden erhitzt und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt. Dabei wurden folgende Alkalimetalle für die entsprechenden Lösungsmittel verwendet: Kalium für THF, Natrium/Kalium-Legierung für n-Pentan und Diethylether, Natrium für Toluol.

### Instrumentelle Analytik

#### *NMR-Spektroskopie*

Die Aufnahme der Kernresonanzspektren erfolgten an den Puls-FT-NMR-Geräten AC 200 (Messfrequenzen:  $^1\text{H}$ : 200.16 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50.32 MHz), AMX 400 (Messfrequenzen:  $^1\text{H}$ : 400.16 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 100.62 MHz) und AMX 600 (Messfrequenzen:  $^1\text{H}$ : 600.13 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 150.92 MHz) der Firma Bruker. Die Angaben der chemischen Verschiebung erfolgt nach der  $\delta$ -Skala in ppm. Die Kopplungskonstanten werden in Hertz angegeben, wobei das Vorzeichen nicht berücksichtigt wird. Das deuterierte Lösungsmittel dient als interner Standard der  $\delta$ -Skala. Die Messfrequenz, das verwendete Lösungsmittel, sowie die Messtemperatur sind den jeweiligen Tabellen zu entnehmen. Die Signalmultiplizitäten kürzen sich wie folgt ab: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), sep (Septett) oder br (breites Signal ohne erkennbare Aufspaltung).

#### *GC und GC-MS-Spektroskopie*

Die GC-Spektren zur Kontrolle der Ligandsynthesen wurden an einem Shimadzu GC-17A mit Flammenionisationsdetektor aufgenommen. Dabei wurde eine Säule von Supelco verwendet, die mit Poly(95%dimethyl/5%diphenyl)siloxan beschichtet ist (30 m Länge, 0.32 mm Innendurchmesser und 0.25  $\mu\text{m}$  Film). Die Injektortemperatur betrug 70 °C, die Detektortemperatur 280 °C und die Säulentemperatur 70 °C, diese wurde mit einer Heizrate von 50 °C/min bis auf 280 °C erhöht.

Die GC-Massenspektren wurden an einem Varian 3900 Gaschromatographen und einem Varian Saturn 2100T Massenspektrometer aufgenommen.

### ***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 Argon-Atmosphäre in Zinnkapseln gefüllt und dicht verschlossen.

### ***Kristallstrukturanalyse***

Die Kristallstrukturanalysen wurden an einem Geminus Ultra- Diffraktometer der Firma Oxford Diffraction. Zur Erstellung der Strukturen wurden das Strukturlösungsprogramm SIR97 und das Strukturverfeinerungsprogramm SHELXL-97 verwendet.

### ***Röntgenabsorptions-Spektroskopie***

Die XAS-Experimente wurden an den Beamlines BM23 und BM25A am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble (Frankreich) durchgeführt. Die Messungen an der Eisen K-Kante wurden bei 7.112 keV mit einem Si(111) Doppelkristall-Monochromator, im Falle der BM23, bzw. einem Si(311) Doppelkristall-Monochromator, im Falle der BM25A, durchgeführt. Die maximale Strahlspannung lag bei 200 mA. Die Proben wurden in einer Inertgasatmosphäre präpariert und als Feststoffe in Bornitrid vermessen.

Von den Rohdaten wurde ein Victoreen-Polynom subtrahiert, um den Untergrund zu entfernen.<sup>[71]</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 k3 gewichtet. Die Simulation der Spektren erfolgte mit EXCURVE98, basierend auf folgender Gleichung:<sup>[72]</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 Standardabweichungen liegen für die bestimmten Abstände bei 1 %, für den Debye-Waller-Faktor bei 10 %<sup>[73]</sup> und für die Koordinationszahlen abhängig vom Abstand bei 5-15 %.

### ***Schmelzpunktsbestimmung***

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 ( $5 \cdot 10^{-2}$  mbar) abgeschmolzen. Um die Reproduzierbarkeit der Schmelzpunkte zu sichern wurde jede Probe mindestens zweimal vermessen. Zum Erhitzen der Probe wurde Rotitherm-H-Öl mit einem Temperaturbereich von 0 °C bis 250 °C verwendet.

### ***ESI-MS***

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 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.

## **Ausgangsverbindungen**

Die Synthese der eingesetzten Ausgangsverbindungen Eisenbromid,<sup>[74]</sup> Triisopropylcyclopentadien, Tetraisopropylcyclopentadien und Natriumtetraisopropylcyclopentadienid<sup>[9]</sup> wurden im Arbeitskreis entwickelt und dementsprechend durchgeführt. Das eingesetzt Lithiumpentamethylcyclopentadien wurde nach einer Vorschrift von *Jutzi et. al.*<sup>[75]</sup> hergestellt.

## **Versuchsbeschreibung**

### **7.1.1 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-(dimethylamino)pentafulven (1)**

Eine Lösung von 10 g (39 mmol) Natriumtetraisopropylcyclopentadienid und 3.52 g (45 mmol) Trimethylaluminium in 150 ml THF wird auf -30 °C gekühlt. Zu dieser Lösung tropft man

innerhalb einer Stunde 9.71 g (49 mmol) Dimethylamino-methoxy-carbenium-monomethylsulfat<sup>[76]</sup> unter Rühren zu, wobei eine stetige Gasentwicklung zu beobachten ist. Das Reaktionsgemisch wird im Kältebad belassen, wo es sich innerhalb von 20 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 7 ml Methanol und weiterem Rühren für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 250 ml Diethylether aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile abgetrennt. Der Etherextrakt wird bis zur Trockene eingengt. Man erhält ein orangerotes Öl als Rohprodukt.

Zur weiteren Aufarbeitung wird das Öl in THF gelöst und mit 1.1 eq. Kaliumhydrid versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 12 Stunden gerührt. Danach werden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt und von der nun roten Lösung wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstehende schwarzrote Feststoff wird mit Pentan extrahiert. Das Pentanextrakt wird zur Trockene eingengt. Man erhält **1** als orangeroten Feststoff und mit einer Reinheit von 100 % (laut GC).

GC-Daten: Retentionszeit: 11.6 min.

Ausbeute: 7.84 g (26.9 mmol, 69%).

### 7.1.2 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-Methylfulven (2)

Eine Lösung von 7.0 g (24.3 mmol) 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-(dimethylamino)penta-fulven in 100 ml Diethylether wird auf 0 °C gekühlt und unter Rühren 15.2 ml Methyllithium (1.6 mol/l in Diethylether, 24.3 mmol) innerhalb einer Stunde zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei 0 °C, danach 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit hellt sich die zuvor leuchtend rote Lösung zunehmend auf. Das Reaktionsgemisch wird wieder auf 0 °C gekühlt und eine Lösung von 2.3 g (24.3 mmol) Dimethylchlorsilan in 25 ml Diethylether langsam zugetropft. Danach lässt man den Ansatz im Eisbad langsam auftauen. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird der Diethylether entfernt. Zu der erhaltenen zähen Masse gibt man 100 ml Pentan und 3 ml Wasser und lässt für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur rühren, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Die leuchtend rote Pentanlösung wird vom zurückbleibenden Feststoff abgetrennt und bis zu einem orangeroten Öl eingengt. Bei einem Druck von  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar und einer Temperatur im Ölbad von 70 °C erhält man mit einem

Schlenkrohr geeigneter Länge an der Ölbadgrenze **2** als kristallinen leuchtend orangeroten Feststoff. Dabei können Kristalle bis zu einer Kantenlänge von mehreren Millimetern entstehen. Nach etwa drei Stunden ist die Sublimation beendet.

Neben der Sublimation ist es auch möglich, durch die Zugabe von wenig Ethanol (ca. 30 ml) und das Kühlen auf  $-30\text{ °C}$  **2** in brauchbarer Menge und Reinheit zu erhalten. Das nach der Sublimation erhaltene Produkt weist laut gaschromatographischer Untersuchung eine Reinheit von 97 % auf. Das Produkt nach der Fällung mit Ethanol ist von geringerer Reinheit (94 %, laut GC), jedoch für die weitere Synthese durchaus zu verwenden.

GC-Daten: Retentionszeit: 9.3 min.

Ausbeute: 5.40 g (20.9 mmol, 86 %)

Sublimation:  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar,  $70\text{ °C}$ .

### **7.1.3 Lithiumpentaisopropylcyclopentadienid Diethyletheraddukt (5)**

Zu einer Lösung von 4.4 g (17 mmol) 1,2,3,4-Tetraisopropyl-6-methyl-pentafulven in 150 ml Diethylether wird bei  $0\text{ °C}$  innerhalb von 30 min 10.6 ml Methyllithium (17 mmol, 1.6 mol/l in Diethylether) getropft. Nach beendeter Zugabe lässt man auf Raumtemperatur erwärmen und rührt weitere 5 Stunden. Abschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein farbloser Feststoff zurückbleibt, der ohne Reinigung für weitere Synthesen verwendet werden kann.

GC-Daten: Retentionszeit (nach Hydrolyse): 8.9 min.

Ausbeute: 5.77 g (16.2 mmol, 95 %).

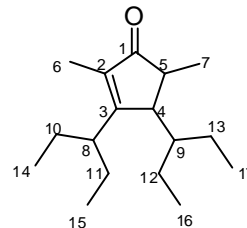
### **7.1.4 2,5-Dimethyl-3,4-(1-ethylpropyl)cyclopenta-2-en-1-on**

10.3 g (41.3 mmol) 3,9-Diethyl-5,7-dimethylundeca-4,7-dien-6-on wurden in Ethanol aufgenommen, mit 16 ml  $\text{HCl}_{\text{konz}}$  versetzt und 18 Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die braune Lösung mit Wasser versetzt und mit 10 %iger NaOH-Lösung neutralisiert. Die Lösung wurde mit Diethylether extrahiert und die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt ( $600\text{ mbar}$ ,  $40\text{ °C}$ ) und

der Rückstand destilliert (90 - 98 °C,  $7.3 \cdot 10^{-3}$  mbar). Man erhielt das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 6.53 g (26.1 mmol, 63 %).

GC-Daten: Retentionszeit: 9.8 min.



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  [ppm] = 0.81 (d,  $J = 4.3$  Hz, 3H, H14), 0.90 (q,  $J = 7.60$  Hz, 8H, H10, H11, H12, H13), 1.01 (t,  $J = 7.30$  Hz, 3H, H16), 1.10 (d,  $J = 7.50$  Hz, 3H, H17), 1.58 (m, 5H, H7, H9), 1.74 (s, 3H, H6), 2.08 (q,  $J = 7.40$  Hz, 1H, H4), 2.34 (m, 1H, H8), 2.55 (s, 1H, H5).

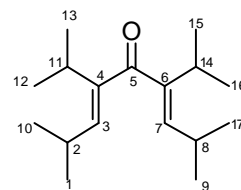
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz):  $\delta$  [ppm] = 9.19 (C14, C15), 13.3 (C16), 12.7 (C17), 13.0 (C6), 13.1 (C7), 21.9 (C13), 25.0 (C12), 25.5 (C11), 27.0 (C10), 40.9 (C9), 43.3 (C8), 45.3 (C5), 52.9 (C4), 136.8 (C2), 177.3 (C3), 213.2 (C1).

### 7.1.5 4,6-Diisopropyl-2,8-dimethylnona-3,6-dien-5-on

40.5 g (284 mmol) 2,6-Dimethylheptan-4-on, 52.1 g (723 mmol) Isobutyraldehyd und 30 g (274 mmol) Lithiumperchlorat werden mit 100 ml Toluol versetzt. Zum Reaktionsgemisch werden 2.92 g (28.8 mmol) Triethylamin hinzugefügt und das Gemisch wird vier Tage unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf gesättigte Ammoniumchloridlösung gegeben und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck extrahiert. Anschließende fraktionierende Destillation liefert das Produkt als farblose Flüssigkeit (55 - 60 °C,  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mbar).

Ausbeute: 28.4 g (113 mmol, 40 %).

GC-Daten: Retentionszeiten: 6.6 - 6.8 min.



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.12 (d,  $J = 6.99$  Hz, 12 H, H12, H13, H15, H16), 1.15 (d,  $J = 6.99$  Hz, 12 H, H1, H9, H10, H17), 1.99 (dsept,  $J = 2.69$  Hz,  $J = 7.52$  Hz, 2H, H2, H8), 2.51 (sept,  $J = 6.99$  Hz, 2 H, H11, H14), 4.69 (d,  $J = 2.68$  Hz, 2 H, H3, H7).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz):  $\delta$  [ppm] = 16.70 (C1), 17.69 (C10), 19.02 (C9), 19.07 (C17), 19.26 (C12), 19.29 (C13), 20.44 (C15), 20.44 (C16), 22.06 (C2), 22.32 (C11), 22.95 (C14), 23.57 (C8), 69.97 (C6), 71.41 (C4), 79.16 (C3), 79.40 (C7), 177.30 (C5).

### 7.1.6 Pentaisopropylcyclopentadienyl-(dimethoxyethan)-eisen(II)bromid (6)

Zu einer Suspension von 856 mg (2.8 mmol) Dimethoxyethan-eisen(II)bromid in 20 ml DME wird innerhalb einer halben Stunde eine Lösung von 1 g (2.8 mmol) Lithium-pentaisopropylcyclopentadienid (als Diethyletherkomplex) in 20 ml DME zugetropft. Die fahlgelbe Farbe der Eisen(II)bromid-Suspension ändert sich bei Zugabe nach grünlich-gelb, wobei das Eisen(II)bromid in Lösung geht. Man lässt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur für 12 Stunden rühren und entfernt danach das DME im ÖPV. Nach dreimaliger Extraktion mit je 20 ml Pentan wird das Pentan der grünlich-gelben vereinigten Pentanextrakte im ÖPV entfernt. Das Produkt wird als blassgelber, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.18 g (2.35 mmol, 84 %).

$T_{\text{zers.}}$ : 50 °C /  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar

CH-Analyse

M = 501.359 g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>24</sub> H <sub>45</sub> FeBrO <sub>2</sub>	
Analysedaten	C	H	N
ber.:	57.49	9.05	-
gef.:	56.98	8.89	-

### 7.1.7 Bis[(μ-nitrido)-(η<sup>5</sup>-pentaisopropylcyclopentadienyl)eisen(II)] (7)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.2 mmol) **6** in Pentan wird unter einer Stickstoffatmosphäre 369 mg (0.2 mmol, 1.3 % Na) Natriumamalgam gegeben. Die orangerote Reaktionslösung wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbwechsel von orangerot über oliv nach grün erfolgt. Von der grünen Lösung werden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt und die Lösung wird zur Trockene eingengt. Man erhält **7** grünen Feststoff.

Ausbeute: 45 mg (0.07 mmol, 65 %).

$T_{\text{zers.}}$ : 60 °C /  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar



## CHN-Analyse

M = 690.689 g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> Fe <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
Analysedaten	C	H	N
ber.:	69.56	10.22	4.06
gef.:	67.72	10.32	2.11

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400MHz): δ [ppm] = -54.23 (15 H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 21.22 (5 H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 56.40 (15 H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 7.1.8 Umsetzung von 7 mit Deuterium

Bei einer Lösung von 10 mg (0.01 mmol) **7** in Pentan wird die Inertgasatmosphäre gegen eine Deuteriumatmosphäre getauscht. Nach etwa fünf Minuten trübt sich die grüne Lösung. Nach 20 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird die nun blaßgrüne Suspension mit 3 ml 0.1 molarer, entgaster Salzsäure hydrolysiert. Die Phasen werden separiert und die organische Phase wird im Vakuum zu einem gelben Öl eingengt.

### 7.1.9 Umsetzung von 7 mit Wasserstoff

Bei einer Lösung von 10 mg (0.01 mmol) **7** in Pentan wird die Inertgasatmosphäre gegen eine Wasserstoffatmosphäre getauscht. Nach etwa fünf Minuten trübt sich die grüne Lösung. Nach 20 Stunden rühren bei Raumtemperatur wird die nun blaßgrüne Suspension mit 3 ml 0.1 molarer, entgaster Salzsäure hydrolysiert. Die Phasen werden separiert und die organische Phase wird im Vakuum zu einem gelben Öl eingengt.

### 7.1.10 Bis[(η<sup>5</sup>-penta-isopropylcyclopentadienyl)eisen(I)] (**8**)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.2 mmol) **6** in Pentan wird unter einer Argonatmosphäre 369 mg (0.2 mmol, 1.3 % Na) Natriumamalgame gegeben. Die orangerote Reaktionslösung wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbwechsel von orangerot über oliv nach grün erfolgt. Von der grünen Lösung werden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt und die Lösung wird zur Trockene eingengt. Man erhält **8** als grünen Feststoff.

Ausbeute: 34 mg (0.05 mmol, 50 %)

CH-Analyse

M: 622.674 g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>40</sub> H <sub>70</sub> Fe <sub>2</sub>	
Analysedaten	C	H	
ber.:	72.50	10.65	
gef.:	72.49	10.93	

**7.1.11 Bis[(μ-benzyliden)-(η<sup>5</sup>-penta-isopropylcyclopentadienyl)eisen(II)] (11)**

100 mg (0.2 mmol) **6**, 17.8 mg (0.1 mmol) 1,2-Diphenylethin und 369 mg (0.1 mmol, 1.3 % Natrium) Natriumamalgam wurden gemischt und die Atmosphäre auf Argon getauscht. Zu dieser Mischung werden 10 ml Pentan gegeben und die Reaktionsmischung für 20 Stunden gerührt. Von der nun schwarzen Lösung wird der entstandene Feststoff abgetrennt und die Lösung zur Trockene eingengt. Man erhält **11** als schwarzen Feststoff.

Ausbeute: 32 mg ( 0.04 mmol, 40 %)

CH-Analyse

M = 840.905 g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>54</sub> H <sub>80</sub> Fe <sub>2</sub>	
Analysedaten	C	H	
ber.	77.13	9.59	
gef.	77.03	9.91	

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ [ppm] = -26.78 (15 H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.80 (5 H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 12.49 (15 H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 14.14 (2 H, *m*-Phenyl-H), 20.52 (3 H, *o*- und *p*-Phenyl-H).

**7.1.12 Bis(η<sup>5</sup>-penta-isopropylcyclopentadienyl)tetra(μ-hydrido)dieisen(III) (12)**

Zu einer Lösung aus 100 mg (0.2 mmol) Penta-isopropylcyclopentadienyl-(dimethoxyethan)-eisen(II)bromid in 5 ml THF wurde unter Rühren und Kühlung (-78 °C) langsam 60 mg (1.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml THF hinzugegeben, wobei ein Farbumschlag von gelbgrün zu rotbraun beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der braune

Rückstand mit Pentan extrahiert. Das Pentanextrakt wurde eingengt und 40 mg des Zwischenproduktes wiederum in 10 ml THF gelöst. Zu dieser Lösung wurde unter Rühren und Kühlung (-78 °C) 6.23 ml (0.31 mmol) H<sub>2</sub>O/THF-Mischung (1:1000) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und 18 h gerührt. Während der Reaktionszeit schlug die Farbe von rot auf violett um. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der violette Rückstand mit Pentan extrahiert. Ein violetter Feststoff konnte nach Abtrennen eines farblosen Rückstandes und erneuten Entfernen des Lösungsmittels gewonnen werden.

Ausbeute: 23 mg (0.03 mmol, 70 %).

CH-Analyse

M = 666.706 g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>40</sub> H <sub>74</sub> Fe <sub>2</sub>	
Analysedaten	C	H	N
ber.	72.72	11.19	-
gef.	72.60	12.14	-

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ [ppm] = -22.29 (d, *J* = 20.03 Hz, 4H, Hydrid-H), 1.15 (d, *J* = 7.05 Hz, 30H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.96 (d, *J* = 7.15 Hz, 15H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.97 (d, *J* = 7.15 Hz, 15H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.78 (sept., *J* = 7.12 Hz, 10H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

### 7.1.13 Pentamethylcyclopentadienyl-(tetramethylethylendiamin)eisen(II)bromid (13)

Eine grüne Lösung von 4.3 g (14 mmol) Dimethoxyethan-Eisen(II)bromid in 5 ml TMEDA und 10 ml THF wird auf -70 °C gekühlt. Eine Suspension von 2 g (14 mmol) Lithiumpentamethylcyclopentadienid in 10 ml THF wird portionsweise unter Rühren über 15 Minuten zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 12 Stunden gerührt und im Kältebad belassen, wobei sie langsam auftaut. Die nun grünbraune Lösung wird zur Hälfte eingengt und bei -32 °C zur Kristallisation gebracht. Man erhält **13** als gelb-grüne Kristalle.

Ausbeute: 2.5 g (6.4 mmol, 46 %).

CHN-Analyse:

M = 386.180 g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>16</sub> H <sub>31</sub> N <sub>2</sub> FeBr	
Analysedaten	C	H	N
ber.	49.63	8.07	7.24
gef.	48.26	8.06	7.38

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ [ppm] = 101.24 (15H, Cp\*-CH<sub>3</sub>), 106.95 (6H, TMEDA-CH<sub>3</sub>), 200.27 (6H, TMEDA-CH<sub>3</sub>).

#### 7.1.14 (Bis(trimethylsilyl)amido)(η<sup>5</sup>-penta-isopropylcyclopentadienyl)eisen(II) (16)

Zu einer Lösung von 200 mg (0.4 mmol) **6** in Pentan wird eine Suspension aus 79 mg (0.4 mmol) Kaliumbis(trimethylsilyl)amid in Pentan gegeben. Die orangefarbene Reaktionslösung wird für 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Von der nun roten Reaktionslösung werden die unlöslichen Bestandteile abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält **16** als einen roten Feststoff.

Ausbeute: 136 mg (0.27 mmol, 69 %).

T<sub>smpt.</sub>: 50 °C/5·10<sup>-2</sup> mbar

CHN-Analyse:

M = 491.722 g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>26</sub> H <sub>53</sub> FeNSi <sub>2</sub>	
Analysedaten	C	H	N
ber.	63.51	10.86	2.85
gef.	61.14	10.65	2.82

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz): δ [ppm] = -129.66 (15H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 35.29 (18H, Silyl-CH<sub>3</sub>), 38.81 (5H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 79.51 (15H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**7.1.15 Tetrakis[( $\mu^2$ -guanidinyl)( $\eta^5$ -pentaïso-propylcyclopentadienyl)eisen(II)] (17)**

Zu einer Suspension von 12 mg (0.2 mmol) Guanidin wird eine Lösung von 100 mg (0.2 mmol) **16** in Pentan gegeben und die Reaktionslösung für zwei Tage gerührt. Die nun grüne Reaktionslösung wird zur Trockene eingengt. Man erhält **17** als grünen Feststoff.

Ausbeute: 75 mg (0.05 mmol, 96 %).

$T_{\text{zers.}}$ : 60 °C/  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400MHz):  $\delta$  [ppm] = -83.37 (15H,  $^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.83 (5H,  $^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 48.22 (2H,  $(\text{HN})_2\text{CNH}_2$ ), 49.85 (2H,  $(\text{HN})_2\text{CNH}_2$ ), 80.39 (15H,  $^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

**7.1.16 Bis[(m-Hydroxo)pentaïso-propylcyclopentadienyl)eisen(II)] (21)**

Zu einer Lösung von 50 mg (0.1 mmol) **16** in THF wird eine Lösung von 1.8 mg (0.1 mmol) Wasser in THF gegeben. Die rote Lösung färbt sich dabei sofort hellgrün. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man **21** als blaßgrünen Feststoff.

Ausbeute: 35 mg (0.05 mmol, 100 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 400 MHz):  $\delta$  [ppm] = -54.60 (15H,  $^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 21.21 (5H,  $^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 56.70 (15H,  $^5\text{Cp-CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

CH-Analyse

M = 696,688 g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>40</sub> H <sub>72</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Analysedaten	C	H	
ber.	68.96	10.42	
gef.	68.30	9.61	

**7.1.17 ( $\eta^5$ -Pentaïso-propylcyclopentadienyl)eisen(II)( $\eta^5$ -(2,5-dimethyl)pyrrolid) (18)**

Zu einer Lösung von 50 mg (0.1 mmol) **16** in Pentan wird eine Lösung von 9.5 mg (0.1 mmol) 2,5-Dimethylpyrrol in Pentan zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 Stunden gerührt. Die anfangs rote Lösung färbt sich dabei orangefarben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man **18** als orange-grünen Feststoff.

Ausbeute: 40 mg (0.09 mmol, 94 %).

$T_{\text{subl.}}$ : 110 °C /  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar

CHN-Analyse:

M = g·mol <sup>-1</sup>		C <sub>26</sub> H <sub>43</sub> FeN	
Analysedaten	C	H	N
ber.	73.40	10.19	3.29
gef.	67.89	10.17	3.21

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.14 (d,  $J$  = 6.83 Hz, 15H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.70 (d,  $J$  = 6.94 Hz, 15H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.29 (s, 6H, Pyrrol-CH<sub>3</sub>), 2.86 (sept,  $J$  = 7.20 Hz, 5H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 4.17 (s, 2H, Pyrrol-Ring-CH).

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  [ppm] = 16.74 (Pyrrol-CH<sub>3</sub>), 16.65 (Pyrrol-CH<sub>3</sub>), 23.61 (<sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.96 (<sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.60 (<sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 71.88 (Pyrrol-Ring-CH), 72.42 (Pyrrol-Ring-CH), 90.46 (Cp-Ring-C), 103.37 (Pyrrol-Ring-CMe), 103.69 (Pyrrol-Ring-CMe).

### 7.1.18 ( $\eta^5$ -Pentaisopropylcyclopentadienyl)(bis(diphenylphosphino))eisen(II)hydrid (22)

Zu einer Lösung von 50 mg (0.1 mmol) **16** in Pentan werden 0.1 ml (1.0 mmol) Diphenylphosphan gegeben. Die Lösung wird für 15 Stunden gerührt, wobei die Farbe von rot nach schwarzbraun wechselt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das erhaltene Öl zur Kristallisation gebracht.

Ausbeute: 15 mg (0.21 mmol, 21 %).

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 400 MHz):  $\delta$  [ppm] = 1.28 (m, 30H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.73 (m, 5H, <sup>5</sup>Cp-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 5.19 (d,  $J$  = 215.5 Hz, 2H, Phosphan-PH), 7.36 (m, 8H, Phosphan-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.49 (m, 8H, Phosphan-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.88 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H, Phosphan-paraC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 8.02 (m, 2H, Phosphan-paraC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 162 MHz):  $\delta$  [ppm] = -27.4 (H<sub>2</sub>PPPh<sub>2</sub>), -9.8 (<sup>5</sup>CpFeH(HPPPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>).

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] 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.
- [2] a) H. Sitzmann, *Coord. 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.
- [3] 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.
- [4] M. Schär, H. Sitzmann, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, *623*, 1609.
- [5] P. C. Möhring, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 18.
- [6] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [7] A. Glöckner, H. Bauer, M. Maekawa, T. Bannenberg, C. G. Daniliue, P. G. Jones, Y. Sun, H. Sitzmann, M. Tamm, M. D. Walter, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6614.
- [8] U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammler, *Organometallics* **1998**, *17*, 483.
- [9] D. Weismann, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern **2011**.

- [10] G. Y. Vollmer, M. W. Wallasch, D. Saurenz, T. R. Eger, H. Bauer, G. Wolmershäuser, M. H. Prosenc, H. Sitzmann, *Organometallics* **2015**, *34*, 644.
- [11] L. D. Piquer, E. C. Sanudo, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8771.
- [12] R. Sessoli, H.-L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804.
- [13] S.-D. Jiang, B. W. Wang, G. Su, Z. M. Wang, S. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (41), 7448.
- [14] D. E. Freedman, W. H. Harman, T. D. Harris, G. J. Long, C. J. Chang, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1224.
- [15] D. Weismann, Y. Sun, Y. Lan, G. Wolmershäuser, A. K. Powell, H. Sitzmann, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4700.
- [16] The synthesis of ammonia from its elements, *Nobel Lecture*, 2. Juni **1920**.
- [17] "The Nobel Prize in Chemistry 1931", Nobelprize.org.  
[http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1931/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1931/) (abgerufen am 19.07.2015)
- [18] G. Ertl, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 11, 1258.
- [19] R. R. Eady, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 3013.
- [20] O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, *297*, 1696.
- [21] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, *334*, 974.
- [22] B. K. Burgess, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.
- [23] R. Bjornsson, F. A. Lima, T. Spatzal, T. Weyhermüller, P. Glatzel, E. Bill, O. Einsle, F. Neese, S. DeBeer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3096.
- [24] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589.



- [25] T. Spatzal, K. A. Perez, O. Einsle, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2014**, *345*, 1620.
- [26] C. R. Dickson, A. J. Nozik, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 8007.
- [27] D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76.
- [28] J. S. Anderson, M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 534.
- [29] M.-E. Moret, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18118.
- [30] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84.
- [31] a) G. J. Leigh, M. Jimenez-Tenorio, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5862.  
b) A. Hills, D. L. Hughes, M. Jimenez-Tenorio, G. J. Leigh, A. T. Rowley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3041.  
c) D. A. Hall, G. J. Leigh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3539.
- [32] a) J. D. Gilbertson, N. K. Szymczak, D. R. Tyler, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 3341.  
b) J. D. Gilbertson, N. K. Szymczak, D. R. Tyler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 101845.
- [33] J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. L. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 756.
- [34] J. M. Smith, R. L. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9222.
- [35] A. Mittasch, *Geschichte der Ammoniaksynthese*, Verlag Chemie, Weinheim, **1951**.
- [36] M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, *334*, 780.
- [37] a) M. D. Fryzuk, M. Mylvaganam, J. D. Cohen, T. M. Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9529.
- [38] M. D. Fryzuk, J. B. Love, S. J. Rettig, V. G. Young, *Science* **1997**, *275*, 1445.
- [39] K. Siina, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9266.
- [40] K. Komori, H. Oshita, Y. Mizobe, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1939.

- [41] R. Imayoshi, H. Tanaka, Y. Matsuo, M. Yuki, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8905.
- [42] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/salt/> (abgerufen am 10.08.2015)
- [43] J. J. Schneider, R. Goddard, S. Werner, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1124.
- [44] J. Wachter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1120.
- [45] H. B. Abrahamson, G. P. Niccolai, D. M. Heinekey, C. P. Casey, B. E. Bursten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 471.
- [46] J. L. Kersten, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, C. E. C. A. Hop, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1341.
- [47] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Menge, *Science* **2004**, *305*, 1136.
- [48] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Theochem* **2006**, *776*, 113.
- [49] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Theochem* **2006**, *773*, 43.
- [50] A. Gorrane, I. Resa, A. Rodriguez, E. Carmona, E. Alvarez, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, A. Galindo, D. del Rio, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 693.
- [51] Y. Xie, H. F. Schaefer III, R. B. King, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2818.
- [52] Y. Kan, *Theochem* **2007**, *805*, 127.
- [53] M. R. Philpott, Y. Kawazoe, *Chem. Phys.* **2007**, *333*, 201.
- [54] H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Z. anorg. allg. Chem.* **1994**, *621*, 109.
- [55] a) X. Li, S. Huo, Y. Zeng, Z. Sun, S. Zheng, L. Meng, *Organometallics* **2013**, *32*, 1060;  
b) B. Xu, Q.-S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III., *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 735.
- [56] Y. Xie, H. F. Schaefer III, E. D. Jemmis, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 414.
- [57] Y.-H. Kan, *Theochem* **2009**, *894*, 88.

- 
- [58] W. A. Herrmann, G. Brauer, *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry: General Techniques and Starting Materials*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1997**, 57 ff.
- [59] E. V. Dehmlow, C. Bollmann, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 457.
- [60] R. A. Williams, K. F. Tesh, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4843.
- [61] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. O. C.* **1983**, 243, 119.
- [62] M. Unik, *Forschungsbericht*, Technische Universität Kaiserslautern, **2005**.
- [63] I. N. Nazarov, I. L. Kotlyarevsky, *J. Gen. Chem. USSR* **1950**, 20, 1509.
- [64] A. Arnold, M. Markert, R. Mahrwald, *Synthesis* **2006**, 7, 1099.
- [65] A. J. Frontier, C. Collison, *Tetrahedron* **2005**, 61, 7577.
- [66] T. R. Eger, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern **2014**.
- [67] H. Bauer, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern **2013**.
- [68] J.-R. Hamon, J.-Y. Saillard, A. Le Beuze, M. J. McGlinchey, D. Astruc, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7549.
- [69] J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 758.
- [70] M. D. Walter, P. S. White, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11860.
- [71] a) T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **1992**, 46, 690;
- b) M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2001**, 8, 322.;
- c) M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, J. J. Rehr and E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 14126;
- d) B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2005**, 12, 537.
- [72] a) N. Binsted, S. S. Hasnain, *J. Synchrotron. Radiat.* **1996**, 3, 185;

- b) N. Binsted, F. Mosselmans, *EXCURV98 Manual*, Daresbury, UK.
- [73] D. C. Konigsberger, B. L. Mojet, G. E. van Dorssen, D. E. Ramaker, *Top. Catal.* **2000**, *10*, 143.
- [74] T. Dezember, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern **1996**.
- [75] P. Jutzi, K.-H. Schwartzen, A. Mix, *Chem. Ber.* **1989**, 837.
- [76] a) K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss, C. König, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, *661*, 52.  
b) K. Hafner, *Org. Synth.* **1957**, *47*, 52.
- [77] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *290*, 77.
- [78] K. Jonas, P. Klusmann, R. Goddard, *Z. Naturforsch. 50b* **1995**, 394.
- [79] M. W. Wallasch, F. Rudolphi, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 11.
- [80] E. M. Schubert, *J. Chem. Ed.* **1992**, *69*, 62.
- [81] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [82] P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5.
- [83] a) C. J. O'Connor, *Progr. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 209.  
b) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH, Weinheim **1993**, 3f.
- [84] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie* **2013**, 780.
- [85] H. Sitzmann, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 1293;
- [86] a) K. Alder, H. J. Ache, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 503;  
b) K. Hafner, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, *606*, 79;  
c) E. Fritz, D. W. Peck, *Chem. Abstr.* **1966**, *64*, 3434c.

- 
- [87] H. Sitzmann, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 354, 203.
- [88] F. G. Bordwell, G.-Z. Ji, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8398.
- [89] R. G. Teller, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2770.
- [90] T. Dezember, H. Sitzmann, *Z. Naturforsch.* **1997**, 52b, 911.
- [91] M. D. Walter, D. Bentz, F. Weber, O. Schmidt, G. Wolmershäuser, H. Sitzmann, *New. J. Chem* **2007**, 31, 305.
- [92] R. Schoch, W. Desens, T. Werner, M. Bauer, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 15816.
- [93] a) M. Bauer and C. Gastl, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 5575;  
b) M. Bauer, T. Kauf, J. Christoffers, H. Bertagnolli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 2664.
- [94] J. J. Schneider, R. Coddard, S. Werner, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1145.
- [95] Y. Ohki, H. Suzuki, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3250.
- [96] H. Sitzmann, R. Boese, P. Stellberger, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, 622, 751.
- [97] N. Koga, K. Morokuma, *J. Mol. Struct.* **1993**, 300, 181.
- [98] J. M. Zadrozny, D. J. Xiao, M. Atanasov, G. J. Long, F. Grandjean, F. Neese, J. R. Long, *Nature Chem.* **2013**, 5, 577.
- [99] D. Weismann, D. Saurenz, R. Boese, D. Bläser, G. Wolmershäuser, Y. Sun, H. Sitzmann, *Organometallics* **2011**, 30, 6351.
- [100] K. Komeyama, T. Morimoto, K. Takaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2938.
- [101] S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 673.
- [102] J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, 427, 527.
- [103] O. Groß, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern **2010**.

## 9 Anhang

### 9.1 Allgemeine Daten zur Kristallstrukturanalyse

Verfeinerung nach  $F^2$  mit allen Reflexen. Die gewichteten R-Werte  $wR_2$  und alle GooF's basieren auf  $F^2$ . Die konventionellen R-Werte  $R_1$  basieren auf  $F$ , wobei  $F$  für negative  $F_2$  gleich Null gesetzt wird. Das Ablehnungskriterium  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  wird nur zum Berechnen von  $R(\text{obs})$  etc. verwendet. Zur Verfeinerung wurden alle Reflexe herangezogen. Grundsätzlich gilt: Auf  $F^2$  bezogene R-Werte sind statistisch etwa doppelt so groß wie die auf  $F$  basierenden. Auf alle Reflexe bezogene R-Werte sind noch größer.

Die Wasserstoffatome wurden geometrisch lokalisiert. Für die Verfeinerung wurde ein Reitermodell angenommen. Als Temperaturfaktor wurde der 1.5-fache Wert ( $\text{CH}_3$ -Gruppen), der 1.2-fache Wert ( $\text{CH}$ -Gruppen) bzw. der 1.2-fache Wert ( $\text{Cp-H}$  oder  $\text{Ar-H}$ ) des äquivalenten isotropen Temperaturfaktors desjenigen C-Atoms eingesetzt, an welches das jeweilige H-Atom gebunden ist.

Einzelheiten können dem Handbuch für das Verfeinerungsprogramm SHELXL entnommen werden.

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|}$$

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

$n$  = number of reflections;  $p$  = number of parameters

## 9.2 Angaben zur Kristallstrukturanalyse

### 9.2.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 7 (091930)

Summenformel	$C_{40}H_{70}FeN_2$
Molmasse	690.68
Temperatur	150(2) K
Wellenlänge	1.54184 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	C2/c
Zellparameter	$a = 27.1132(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 9.9683(2)$ Å $\beta = 108.155(2)^\circ$ . $c = 16.3910(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volum	$4209.50(16)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.090 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	5.700 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1504
Kristallfarbe und -form	grüne Prismen
Kristallgröße	0.20 x 0.12 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Theta min und max	3.43 to 62.60°.
Indebereich	-31<=h<=29, -11<=k<=11, -17<=l<=18
Gemessene Reflektionen	7416
Unabhängige Reflexe	3360 [R(int) = 0.0228]
Vollständigkeit bis theta = 62.60°	99.5 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (multiscan)
Max. and min. Transmission	1.00000 and 0.51331
Daten / restraints / Parameter	3360 / 78 / 255
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.946
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0987
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0466, wR2 = 0.1096
Max und min Restelektronend.	0.487 and -0.312 e.Å <sup>-3</sup>

**Atomkoordinaten [ x 10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x 103] für 7**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8739(1)	3667(3)	6469(2)	40(1)
C(2)	8739(1)	2308(3)	6706(2)	39(1)
C(3)	8833(1)	1529(2)	6060(2)	39(1)
C(4)	8891(1)	2395(3)	5417(2)	41(1)
C(5)	8832(1)	3726(3)	5670(2)	41(1)
C(11)	8202(1)	5499(3)	6904(2)	44(1)
C(12)	9183(1)	5432(3)	7551(2)	46(1)
C(21)	8185(1)	1594(3)	7648(2)	47(1)
C(22)	9166(1)	1746(3)	8263(2)	47(1)
C(31)	8441(1)	-837(3)	5766(2)	54(1)
C(32)	9402(1)	-523(3)	6495(2)	53(1)
C(41)	8616(1)	1676(3)	3839(2)	44(1)
C(42)	9564(1)	1791(3)	4705(2)	47(1)
C(51)	8451(1)	5529(3)	4538(2)	45(1)
C(52)	9408(1)	5515(3)	5360(2)	49(1)
C(10)	8684(2)	4640(5)	7198(3)	34(1)
C(20)	8707(2)	1445(6)	7489(3)	35(1)
C(30)	8919(2)	23(4)	5855(4)	36(1)
C(40)	9027(2)	2384(5)	4558(3)	33(1)
C(50)	8855(2)	5215(4)	5380(3)	34(1)
C(10A)	8714(2)	5164(6)	6759(4)	33(2)
C(20A)	8668(2)	2301(8)	7627(4)	36(2)
C(30A)	8846(2)	-3(5)	6343(5)	36(2)
C(40A)	9008(2)	1494(7)	4698(4)	33(2)
C(50A)	8930(2)	4677(6)	4959(4)	36(2)
Fe(1)	8063(1)	2620(1)	5479(1)	30(1)
N(1)	7418(1)	3505(6)	5394(4)	83(3)
N(1A)	7445(2)	1804(8)	5603(4)	65(3)



### 9.2.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-N})_2]$ (14153o)

Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{58}\text{Fe}_2\text{N}_2$	
Molmasse	606.52	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter	$a = 8.4401(2)$ Å	$\alpha = 78.090(3)^\circ$ .
	$b = 17.8574(6)$ Å	$\beta = 88.045(2)^\circ$ .
	$c = 22.7243(8)$ Å	$\gamma = 80.255(2)^\circ$ .
Volumen	3302.88(18) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.220 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	7.199 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1312	
Kristallfarbe und -form	Grüne Plättchen	
Kristallgröße	0.43 x 0.12 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Theta min und max	3.55 to 62.75°.	
Indexbereich	$-9 \leq h \leq 6$ , $-20 \leq k \leq 20$ , $-24 \leq l \leq 26$	
Gemessene Reflexe	22440	
Unabhängige Reflexe	10519 [R(int) = 0.0336]	
Vollständigkeit bis theta = 62.75°	99.1 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	1.00000 and 0.47205	
Daten / restraints / Parameter	10519 / 150 / 755	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.026	
Finale R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0623, wR2 = 0.1634	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0742, wR2 = 0.1746	
Max und min Restelektronend.	2.082 and -0.537 e.Å <sup>-3</sup>	

Atomkoordinaten [ $\times 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 103$ ] für  $[\text{}^4\text{CpFe}(\mu\text{-N})_2]$

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7492(5)	4932(2)	4064(2)	23(1)
C(2)	8917(5)	4521(2)	3868(2)	32(1)
C(3)	9917(6)	5079(3)	3602(2)	40(1)
C(4)	9109(6)	5822(3)	3664(2)	35(1)
C(5)	7615(5)	5729(2)	3959(2)	29(1)
C(6)	9230(7)	3659(3)	3886(2)	47(1)
C(7)	8253(8)	3443(3)	3418(3)	54(1)
C(8)	9019(13)	3179(3)	4491(3)	90(3)
C(9)	11493(6)	4974(4)	3266(2)	55(1)
C(10)	11288(7)	4704(3)	2684(2)	45(1)
C(11)	12907(6)	4513(3)	3638(2)	42(1)
C(12)	9519(7)	6647(3)	3453(2)	50(1)
C(13)	9384(6)	6866(3)	2783(2)	41(1)
C(14)	11036(6)	6769(3)	3706(3)	48(1)
C(15)	6350(6)	6371(3)	4110(2)	42(1)
C(16)	5308(6)	6747(3)	3563(2)	49(1)
C(17)	5192(7)	6060(4)	4628(3)	57(1)
N(1)	8658(5)	4774(2)	5246(2)	40(1)
Fe(1)	9477(1)	5082(1)	4542(1)	24(1)
C(21)	2336(5)	5079(2)	958(2)	24(1)
C(22)	3310(6)	5582(3)	1094(2)	37(1)
C(23)	4745(6)	5115(4)	1364(2)	46(1)
C(24)	4641(6)	4333(3)	1378(2)	47(1)
C(25)	3119(6)	4308(2)	1108(2)	34(1)
C(26)	2807(9)	6462(3)	989(2)	62(2)
C(27)	1890(9)	6649(4)	1531(3)	65(2)
C(28)	3230(20)	6855(6)	401(5)	59(5)
C(28A)	1501(16)	6783(6)	464(4)	71(4)
C(29)	6347(13)	5051(9)	1706(4)	34(4)
C(29A)	5929(8)	5591(4)	1596(3)	29(2)
C(30)	5896(7)	5389(3)	2280(2)	44(1)
C(31)	7559(6)	5476(3)	1328(2)	48(1)
C(32)	5448(16)	3395(8)	1581(4)	41(4)
C(32A)	6055(9)	3738(4)	1681(3)	28(2)
C(33)	5452(7)	3224(3)	2249(2)	43(1)
C(34)	6966(7)	3241(3)	1269(2)	50(1)
C(35)	2401(8)	3611(3)	1040(2)	55(1)
C(36)	1321(7)	3367(3)	1570(2)	50(1)
C(37)	2080(40)	3608(15)	396(8)	35(6)
C(37A)	1270(30)	3815(10)	490(5)	99(6)
N(2)	3531(5)	5218(3)	-235(2)	47(1)
Fe(2)	4482(1)	4952(1)	463(1)	28(1)
C(41)	4079(5)	457(2)	3653(2)	21(1)
C(42)	5060(5)	-291(2)	3712(2)	21(1)
C(43)	6702(5)	-188(2)	3768(2)	21(1)
C(44)	6697(5)	605(2)	3777(2)	22(1)
C(45)	5051(5)	1006(2)	3708(2)	21(1)
C(46)	4421(5)	-1014(2)	3650(2)	27(1)
C(47)	3754(8)	-907(3)	3019(2)	49(1)
C(48)	3137(6)	-1217(3)	4114(2)	39(1)

---

C(49)	8201(5)	-799(2)	3781(2)	28(1)
C(50)	8427(6)	-1049(3)	3176(2)	39(1)
C(51)	8297(6)	-1501(2)	4305(2)	35(1)
C(52)	8107(5)	1027(2)	3795(2)	25(1)
C(53)	9069(6)	1055(3)	3203(2)	37(1)
C(54)	9199(5)	730(3)	4345(2)	33(1)
C(55)	4491(5)	1869(2)	3665(2)	26(1)
C(56)	2811(6)	2124(3)	3391(2)	41(1)
C(57)	4576(6)	2123(2)	4262(2)	40(1)
N(3)	6558(4)	-279(2)	5096(1)	25(1)
Fe(3)	5223(1)	127(1)	4504(1)	17(1)
C(61)	5856(5)	9554(2)	1345(2)	24(1)
C(62)	4872(5)	9008(2)	1283(2)	27(1)
C(63)	3259(5)	9414(3)	1211(2)	31(1)
C(64)	3257(5)	10206(3)	1224(2)	29(1)
C(65)	4900(5)	10299(2)	1296(2)	24(1)
C(66)	5452(6)	8148(2)	1321(2)	34(1)
C(67)	5249(6)	7722(3)	1959(2)	42(1)
C(68)	7236(7)	7955(3)	1127(3)	56(1)
C(69)	1862(6)	8979(3)	1179(2)	40(1)
C(70)	875(6)	8937(3)	1754(2)	37(1)
C(71)	861(6)	9249(3)	621(2)	44(1)
C(72)	1768(6)	10804(3)	1201(2)	43(1)
C(73)	1439(8)	11056(3)	1799(2)	55(2)
C(74)	1601(7)	11474(3)	666(2)	50(1)
C(75)	5540(6)	11019(2)	1360(2)	32(1)
C(76)	5970(9)	10963(3)	2006(3)	66(2)
C(77)	6890(9)	11181(4)	929(4)	79(2)
N(4)	6560(5)	9742(3)	109(2)	48(1)
Fe(4)	4756(1)	9885(1)	495(1)	21(1)

---

### 9.2.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [<sup>5</sup>CpFe)<sub>2</sub>O]·DME (14213o)

Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>80</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Molmasse	768.78	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zellparameter	a = 9.7487(2) Å	α = 90°.
	b = 20.6503(4) Å	β = 97.315(2)°.
	c = 22.9175(5) Å	γ = 90°.
Volumen	4576.05(16) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.116 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	5.325 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1680	
Kristallfarbe und -form	Rote Nadeln	
Kristallgröße	0.38 x 0.13 x 0.07 mm <sup>3</sup>	
Theta min und max	3.89 to 62.66°.	
Indexbereich	-11<=h<=9, -22<=k<=23, -24<=l<=26	
Gemessene Reflexe	17551	
Unabhängige Reflexe	7296 [R(int) = 0.0395]	
Vollständigkeit bis theta = 62.66°	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (multiscan)	
Max. und min. Transmission	1.00000 and 0.58316	
Daten / restraints / Parameter	7296 / 0 / 464	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.078	
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1881	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0848, wR2 = 0.2040	
Max und min Restelektronend.	2.169 and -0.410 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomkoordinaten [ x 10<sup>4</sup>] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>] für 14213o**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7907(5)	907(2)	3439(2)	41(1)
C(2)	7060(5)	1023(2)	2892(2)	41(1)
C(3)	5670(5)	863(2)	2961(2)	44(1)
C(4)	5643(5)	647(2)	3547(2)	45(1)
C(5)	7023(5)	667(2)	3845(2)	41(1)
C(6)	9462(5)	929(3)	3575(3)	57(1)
C(7)	10171(5)	420(3)	3235(3)	52(1)
C(8)	10114(5)	1595(3)	3552(3)	57(1)
C(9)	7687(6)	1238(3)	2340(2)	58(1)
C(10)	7535(6)	715(3)	1868(2)	55(1)
C(11)	7184(6)	1895(3)	2113(2)	58(1)
C(12)	4511(6)	888(3)	2447(3)	57(1)
C(13)	3992(6)	220(3)	2253(3)	58(1)
C(14)	3341(5)	1359(3)	2544(2)	53(1)
C(15)	4323(5)	398(3)	3755(3)	54(1)
C(16)	4370(5)	-328(3)	3877(2)	52(1)
C(17)	3860(5)	777(3)	4267(2)	50(1)
C(18)	7396(6)	400(3)	4465(2)	53(1)
C(19)	8113(5)	867(3)	4918(2)	50(1)
C(20)	8201(5)	-237(2)	4459(2)	48(1)
C(21)	4792(5)	3375(2)	4659(2)	44(1)
C(22)	5400(5)	3797(2)	4275(2)	44(1)
C(23)	6866(5)	3767(2)	4412(2)	45(1)
C(24)	7153(5)	3328(2)	4895(2)	45(1)
C(25)	5895(5)	3089(2)	5045(2)	43(1)
C(26)	3278(6)	3244(3)	4714(3)	65(2)
C(27)	2550(5)	3809(3)	4945(3)	52(1)
C(28)	2484(5)	2914(3)	4197(3)	60(1)
C(29)	4487(7)	4253(3)	3861(3)	62(1)
C(30)	4649(5)	4949(2)	4060(2)	51(1)
C(31)	4592(6)	4163(3)	3214(2)	54(1)
C(32)	7802(6)	4176(3)	4081(3)	59(1)
C(33)	8622(5)	4672(2)	4470(2)	49(1)
C(34)	8716(5)	3782(3)	3727(2)	53(1)
C(35)	8661(6)	3245(3)	5177(3)	60(1)
C(36)	8922(5)	3547(3)	5784(2)	53(1)
C(37)	9200(5)	2558(3)	5166(2)	49(1)
C(38)	5836(7)	2687(3)	5600(3)	59(1)
C(39)	5243(6)	3073(3)	6072(2)	53(1)
C(40)	5194(6)	2018(3)	5512(3)	54(1)
O(1)	5952(5)	2528(2)	3332(2)	64(1)
Fe(1)	6369(1)	1706(1)	3580(1)	35(1)
Fe(2)	6063(1)	2765(1)	4105(1)	35(1)
C(41)	2383(7)	3049(3)	2287(3)	74(2)
C(42)	3911(7)	3504(3)	1685(3)	67(2)
C(43)	5366(8)	3461(3)	1552(2)	70(2)
C(44)	7621(8)	3675(4)	2019(3)	85(2)
O(2)	3727(4)	3034(2)	2126(2)	62(1)
O(3)	6244(5)	3512(2)	2093(2)	64(1)

### 9.2.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 8 (14224o)

Summenformel	$C_{40}H_{70}Fe_2$
Molmasse	662.66
Temperatur	150(2) K
Wellenlänge	1.54184 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	C2/c
Zellparameter	$a = 25.5885(9)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 9.9507(2)$ Å $\beta = 111.618(3)^\circ$ . $c = 16.3827(5)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$3878.0(2)$ Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.135 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	6.152 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1448
Kristallfarbe und -form	Green prism
Kristallgröße	0.309 x 0.178 x 0.124 mm <sup>3</sup>
Theta min und max	3.716 to 62.739°.
Indexbereich	-29<=h<=27, -11<=k<=10, -16<=l<=18
Gemessene Reflexe	12335
Unabhängige Reflexe	3114 [R(int) = 0.0311]
Vollständigkeit bis theta = 62.739°	99.6 %
Absorptionskorrektur	Analytisch
Max. und min. Transmission	0.549 and 0.303
Daten / restraints / Parameter	3114 / 0 / 236
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.072
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1298
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1393
Max und min Restelektronend.	1.249 and -0.319 e.Å <sup>-3</sup>

**Atomkoordinaten [  $\times 10^4$  ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ]  
für 8**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3651(1)	7706(3)	1577(2)	43(1)
C(2)	3728(1)	8504(3)	920(2)	40(1)
C(3)	3772(1)	7648(3)	263(2)	43(1)
C(4)	3714(1)	6303(3)	510(2)	44(1)
C(5)	3640(1)	6339(3)	1324(2)	44(1)
C(6)	3642(2)	8554(8)	2382(4)	37(1)
C(9)	3818(2)	10008(5)	737(5)	37(1)
C(12)	3904(3)	7673(9)	-580(4)	39(2)
C(15)	3745(2)	4830(6)	221(4)	36(1)
C(18)	3601(2)	5364(6)	2058(4)	36(1)
C(6A)	3605(3)	7771(11)	2493(4)	42(2)
C(9A)	3756(3)	10027(6)	1182(6)	40(2)
C(12A)	3887(2)	8480(9)	-475(4)	36(2)
C(15A)	3787(3)	5318(6)	-204(5)	37(2)
C(18A)	3609(3)	4864(7)	1624(5)	38(2)
C(7)	4160(1)	8248(3)	3169(2)	49(1)
C(8)	3095(1)	8435(4)	2520(2)	55(1)
C(10)	4362(1)	10526(3)	1396(2)	54(1)
C(11)	3317(1)	10882(3)	612(3)	59(1)
C(13)	4498(1)	8181(3)	-383(2)	48(1)
C(14)	3467(2)	8338(4)	-1341(2)	61(1)
C(16)	4338(1)	4524(3)	252(2)	51(1)
C(17)	3292(1)	4482(3)	-645(2)	49(1)
C(19)	4146(1)	4597(3)	2445(2)	51(1)
C(20)	3082(1)	4505(3)	1739(2)	52(1)
Fe(1)	2976(1)	7406(1)	365(1)	27(1)

**9.2.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12 (1549o)**

Summenformel	$C_{40}H_{74}Fe_2$
Molmasse	666.69
Temperatur	150(2) K
Wellenlänge	1.54184 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	C2/c
Zellparameter	$a = 25.2350(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 9.9852(2)$ Å $\beta = 112.144(2)^\circ$ . $c = 16.5066(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	3852.48(16) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.149 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	6.193 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1464
Kristallfarbe und -form	violette Plättchen
Kristallgröße	0.283 x 0.183 x 0.038 mm <sup>3</sup>
Theta min und max	3.782 to 62.745°.
Indexbereich	-28<=h<=26, -9<=k<=11, -17<=l<=18
Gemessene Reflexe	12301
Unabhängige Reflexe	3086 [R(int) = 0.0360]
Vollständigkeit bis theta = 62.745°	99.8 %
Absorptionskorrektur	Analytisch
Max. und min. Transmission	0.796 and 0.329
Daten / restraints / Parameter	3086 / 0 / 244
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.073
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0336, wR2 = 0.0852
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0872
Max und min Restelektronend.	0.307 and -0.316 e.Å <sup>-3</sup>



**Atomkoordinaten [  $\times 10^4$  ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [  $\text{\AA}^2 \times 10^3$  ]  
für 12**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8687(1)	6288(2)	472(2)	36(1)
C(2)	8748(1)	7629(3)	234(2)	34(1)
C(3)	8709(1)	8481(2)	897(2)	30(1)
C(4)	8627(1)	7671(3)	1545(2)	33(1)
C(5)	8612(1)	6318(2)	1283(2)	38(1)
C(6)	8721(2)	4806(4)	202(3)	24(1)
C(9)	8891(2)	7646(6)	-600(3)	26(1)
C(12)	8816(2)	9986(4)	723(4)	28(1)
C(15)	8624(2)	8523(6)	2348(3)	27(1)
C(18)	8570(2)	5352(5)	2020(3)	26(1)
C(6A)	8770(2)	5315(5)	-238(4)	27(1)
C(9A)	8875(2)	8502(7)	-482(3)	26(1)
C(12A)	8753(2)	9993(5)	1183(5)	29(1)
C(15A)	8583(2)	7684(7)	2450(3)	26(1)
C(18A)	8582(2)	4825(5)	1558(4)	25(1)
C(7)	9328(1)	4522(2)	247(2)	36(1)
C(8)	8268(1)	4458(2)	-686(2)	33(1)
C(10)	9495(1)	8157(3)	-378(2)	37(1)
C(11)	8453(1)	8364(3)	-1363(2)	38(1)
C(13)	9375(1)	10457(2)	1398(2)	39(1)
C(14)	8318(1)	10892(2)	602(2)	43(1)
C(16)	9155(1)	8201(3)	3132(2)	35(1)
C(17)	8074(1)	8414(3)	2490(2)	35(1)
C(19)	9129(1)	4569(2)	2394(2)	35(1)
C(20)	8046(1)	4482(2)	1699(2)	33(1)
Fe(1)	7968(1)	7404(1)	351(1)	16(1)

**9.2.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 13 (1378o)**

Summenformel	$C_{16}H_{31}BrFeN_2$	
Molmasse	387.19	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zellparameter	$a = 10.3563(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 14.4048(2)$ Å	$\beta = 90.507(2)^\circ$ .
	$c = 12.2492(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	1827.27(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.407 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	9.108 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	808	
Kristallfarbe und -form	Gelbe Prismen	
Kristallgröße	0.21 x 0.19 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Theta min und max	4.74 to 62.71°.	
Indexbereich	-11<=h<=11, -16<=k<=8, -13<=l<=14	
Gemessene Reflexe	11780	
Unabhängige Reflexe	2928 [R(int) = 0.0293]	
Vollständigkeit bis theta = 62.71°	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (multiscan)	
Max. and min. Transmission	1.00000 and 0.73520	
Daten / restraints / Parameter	2928 / 0 / 190	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.051	
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0255, wR2 = 0.0615	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0624	
Max und min Restelektronend.	0.593 and -0.323 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomkoordinaten [  $\times 10^4$  ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ]  
für 13**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2345(2)	2033(1)	6471(2)	20(1)
C(2)	1141(2)	1919(1)	5916(2)	20(1)
C(3)	708(2)	2810(1)	5578(2)	21(1)
C(4)	1644(2)	3474(1)	5913(2)	21(1)
C(5)	2643(2)	2998(1)	6478(2)	21(1)
C(6)	3073(2)	1297(2)	7097(2)	28(1)
C(7)	315(2)	1061(2)	5866(2)	30(1)
C(8)	-560(2)	3009(2)	5030(2)	30(1)
C(9)	1570(2)	4502(1)	5716(2)	29(1)
C(10)	3716(2)	3451(2)	7121(2)	31(1)
C(11)	4458(3)	1177(2)	3329(2)	41(1)
C(12)	4870(2)	2176(2)	3232(2)	38(1)
C(13)	3005(3)	255(2)	4399(2)	36(1)
C(14)	2217(3)	972(2)	2774(2)	42(1)
C(15)	4954(3)	3667(2)	4100(2)	45(1)
C(16)	5541(2)	2316(2)	5133(2)	46(1)
N(1)	3106(2)	1094(1)	3711(2)	27(1)
N(2)	4669(2)	2679(1)	4275(2)	31(1)
Fe(1)	2578(1)	2442(1)	4607(1)	18(1)
Br(1)	1799(1)	3347(1)	2967(1)	29(1)

### 9.2.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 16 (11256o)

Summenformel	$C_{26}H_{53}FeNSi_2$	
Molmasse	491.72	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Wellenlänge	Monoclinic	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zellparameter	$a = 11.7119(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 14.5162(3)$ Å	$\beta = 92.934(2)^\circ$ .
	$c = 17.6531(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	2997.31(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.090 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	4.869 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1080	
Kristallfarbe und -form	Rote Prismen	
Kristallgröße	0.25 x 0.19 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Theta min und max	3.94 to 62.66°.	
Indexbereich	-13<=h<=12, -16<=k<=14, -20<=l<=20	
Gemessene Reflexe	22284	
Unabhängige Reflexe	4785 [R(int) = 0.0337]	
Vollständigkeit bis theta = 62.66°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (Multiscan)	
Max. und min. Transmission	1.00000 and 0.38277	
Daten / restraints / Parameter	4785 / 0 / 323	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.976	
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0821	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0905	
Max und min Restelektronend.	0.269 and -0.329 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomkoordinaten [  $\times 10^4$  ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ]  
für 16**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2198(2)	1604(2)	5634(1)	42(1)
C(2)	1572(2)	2350(2)	5298(1)	41(1)
C(3)	2232(2)	3162(2)	5425(1)	36(1)
C(4)	3261(2)	2914(2)	5830(1)	35(1)
C(5)	3238(2)	1952(2)	5960(1)	38(1)
C(6)	1994(3)	563(2)	5809(2)	34(1)
C(9)	357(3)	2118(3)	4984(2)	31(1)
C(12)	1648(3)	4064(2)	5163(2)	34(1)
C(15)	4006(3)	3742(3)	6122(2)	30(1)
C(18)	4270(3)	1553(2)	6449(2)	32(1)
C(6A)	1243(6)	810(5)	5515(4)	29(2)
C(9A)	391(6)	2852(6)	4932(4)	32(2)
C(12A)	2377(7)	4284(5)	5376(4)	30(2)
C(15A)	4393(6)	3190(5)	6309(4)	27(2)
C(18A)	3699(6)	1043(5)	6363(4)	29(2)
C(7)	1835(2)	-37(2)	5139(2)	46(1)
C(8)	927(2)	504(2)	6315(2)	56(1)
C(10)	48(2)	2488(2)	4179(1)	45(1)
C(11)	-525(2)	2530(2)	5521(2)	53(1)
C(13)	2316(2)	4589(2)	4574(1)	46(1)
C(14)	1404(2)	4690(2)	5844(2)	45(1)
C(16)	5224(2)	3756(2)	5868(1)	41(1)
C(17)	3971(2)	3786(2)	6990(1)	42(1)
C(19)	4868(2)	766(2)	6055(1)	42(1)
C(20)	3873(2)	1259(2)	7229(1)	43(1)
C(21)	6201(2)	2079(2)	4508(2)	66(1)
C(22)	5263(2)	3697(2)	3589(2)	58(1)
C(23)	6047(3)	1997(3)	2830(2)	89(1)
C(24)	1889(2)	863(2)	3284(2)	59(1)
C(25)	3743(3)	937(2)	2245(2)	69(1)
C(26)	2392(3)	2671(2)	2479(2)	74(1)
N(1)	3919(1)	1979(1)	3744(1)	29(1)
Si(1)	5271(1)	2417(1)	3666(1)	36(1)
Si(2)	3039(1)	1648(1)	2977(1)	38(1)
Fe(1)	3215(1)	2164(1)	4691(1)	25(1)

**9.2.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21 (1482o)**

Summenformel	$C_{40}H_{72}Fe_2O_2$
Molmasse	696.68
Temperatur	150(2) K
Wellenlänge	1.54184 Å
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	C2/c
Zellparameter	$a = 27.1310(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ . $b = 9.9670(2)$ Å $\beta = 108.048(3)^\circ$ . $c = 16.3824(4)$ Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	4212.1(2) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.099 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	5.722 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1520
Kristallfarbe und -form	Grüne Plättchen
Kristallgröße	0.30 x 0.20 x 0.06 mm <sup>3</sup>
Theta min und max	4.76 to 62.67°.
Indexbereich	-31<=h<=29, -11<=k<=7, -18<=l<=18
Gemessene Reflexe	7377
Unabhängige Reflexe	3370 [R(int) = 0.0243]
Vollständigkeit bis theta = 62.67°	99.5 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (Multiscan)
Max. und min. Transmission	1.00000 and 0.58499
Daten / restraints / Parameter	3370 / 2 / 261
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.036
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0883
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0427, wR2 = 0.0940
Max und min Restelektronend.	0.421 and -0.369 e.Å <sup>-3</sup>

**Atomkoordinaten [  $\times 10^4$  ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ]  
für 21**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8890(1)	2394(3)	418(1)	41(1)
C(2)	8833(1)	1526(2)	1058(2)	39(1)
C(3)	8740(1)	2310(2)	1713(1)	40(1)
C(4)	8738(1)	3667(2)	1475(2)	39(1)
C(5)	8833(1)	3720(2)	671(2)	41(1)
C(6)	9029(2)	2387(5)	-437(2)	33(1)
C(9)	8921(2)	26(4)	858(3)	36(1)
C(12)	8707(2)	1442(5)	2489(2)	34(1)
C(15)	8685(2)	4628(4)	2201(3)	34(1)
C(18)	8856(2)	5210(4)	388(3)	31(1)
C(6A)	9006(2)	1484(6)	-301(3)	34(1)
C(9A)	8848(2)	3(5)	1349(4)	38(1)
C(12A)	8670(2)	2297(7)	2628(3)	36(1)
C(15A)	8717(2)	5163(5)	1760(3)	32(1)
C(18A)	8930(2)	4680(5)	-37(4)	34(1)
C(7)	9566(1)	1792(3)	-294(2)	46(1)
C(8)	8615(1)	1678(2)	-1156(1)	42(1)
C(10)	9403(1)	-524(2)	1497(2)	51(1)
C(11)	8441(1)	-834(2)	771(2)	52(1)
C(13)	9169(1)	1742(2)	3269(1)	45(1)
C(14)	8185(1)	1593(2)	2650(2)	45(1)
C(16)	9185(1)	5435(2)	2551(1)	45(1)
C(17)	8202(1)	5495(2)	1907(2)	42(1)
C(19)	9409(1)	5518(2)	366(2)	47(1)
C(20)	8451(1)	5525(2)	-457(1)	44(1)
Fe(1)	8066(1)	2622(1)	483(1)	30(1)
O(1)	7417(1)	3503(5)	374(4)	107(3)
O(1A)	7560(2)	3195(7)	-589(3)	83(2)

**9.2.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18 (1523o)**

Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>43</sub> FeN	
Molmasse	425.46	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Zellparameter	a = 8.6389(1) Å	α = 90°.
	b = 15.7766(3) Å	β = 91.648(1)°.
	c = 17.5262(3) Å	γ = 90°.
Volumen	2387.70(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.184 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.643 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	928	
Kristallfarbe und -form	Rote Blöcke	
Kristallgröße	0.285 x 0.258 x 0.197 mm <sup>3</sup>	
Theta min und max	2.832 to 32.475°.	
Indexbereich	-12<=h<=12, -23<=k<=23, -26<=l<=25	
Gemessene Reflexe	26986	
Unabhängige Reflexe	7943 [R(int) = 0.0276]	
Vollständigkeit bis theta = 25.242°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (Multiscan)	
Max. und min. Transmission	1.00000 and 0.96042	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / restraints / Parameter	7943 / 0 / 301	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.060	
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0981	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0537, wR2 = 0.1030	
Max und min Restelektronend.	0.408 and -0.559 e.Å <sup>-3</sup>	



**Atomkoordinaten [  $\times 10^4$  ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ]  
für 18**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2434(2)	2637(1)	8472(1)	33(1)
C(2)	2650(2)	3286(1)	9015(1)	34(1)
C(3)	2401(2)	2937(1)	9743(1)	38(1)
C(4)	2008(2)	2071(1)	9649(1)	38(1)
C(5)	2018(2)	1888(1)	8857(1)	36(1)
C(6)	2720(3)	2473(2)	7608(1)	29(1)
C(9)	3261(2)	4129(1)	8658(1)	19(1)
C(12)	2854(3)	3569(2)	10395(1)	26(1)
C(15)	1929(3)	1604(2)	10428(1)	30(1)
C(18)	1670(3)	947(2)	8670(1)	32(1)
C(6A)	2980(4)	3075(3)	7710(2)	24(1)
C(9A)	3236(4)	4210(2)	9245(2)	21(1)
C(12A)	2493(5)	3012(2)	10656(2)	30(1)
C(15A)	1717(6)	1143(2)	10013(2)	34(1)
C(18A)	2012(5)	1197(3)	8182(2)	31(1)
C(7)	4508(2)	2656(2)	7496(1)	50(1)
C(8)	1757(3)	2945(1)	7063(1)	44(1)
C(10)	4976(2)	4236(1)	8935(1)	39(1)
C(11)	2350(2)	4913(1)	8869(1)	28(1)
C(13)	4306(2)	3222(1)	10816(1)	47(1)
C(14)	1545(3)	3713(1)	10959(1)	42(1)
C(16)	3257(3)	915(1)	10446(1)	50(1)
C(17)	405(3)	1187(1)	10584(1)	46(1)
C(19)	3205(3)	507(1)	8438(1)	49(1)
C(20)	436(3)	828(1)	8037(1)	44(1)
C(21)	-1836(2)	2420(1)	9129(1)	44(1)
C(22)	-1536(2)	3040(1)	9691(1)	40(1)
C(23)	-1123(2)	3788(1)	9298(1)	34(1)
C(24)	-1194(2)	3586(1)	8509(1)	33(1)
C(25)	-2594(3)	1570(2)	9223(2)	72(1)
C(26)	-1165(2)	4177(1)	7845(1)	43(1)
N(1)	-1602(2)	2744(1)	8406(1)	40(1)
Fe(1)	427(1)	2830(1)	9068(1)	20(1)

**9.2.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 22 (1446o)**

Summenformel	$C_{44}H_{58}FeP_2$	
Molmasse	704.69	
Temperatur	150(2) K	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Zellparameter	$a = 9.9494(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 82.385(3)^\circ$
	$b = 12.3671(5) \text{ \AA}$	$\beta = 87.083(3)^\circ$
	$c = 16.7968(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 72.193(4)^\circ$
Volumen	1950.28(14) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.200 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	4.077 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	756	
Kristallfarbe und -form	Rote Prismen	
Kristallgröße	0.30 x 0.29 x 0.17 mm <sup>3</sup>	
Theta min und max	3.78 to 62.71°.	
Indexbereich	-10<=h<=11, -13<=k<=14, -19<=l<=14	
Gemessene Reflexe	12634	
Unabhängige Reflexe	6207 [R(int) = 0.0192]	
Vollständigkeit bis theta = 62.71°	99.0 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirisch (Multiscan)	
Max. und min. Transmission	1.00000 and 0.61109	
Daten / restraints / Parameter	6207 / 31 / 457	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.055	
Finale R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0916	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0922	
Max und min Restelektronend.	0.525 and -0.486 e.Å <sup>-3</sup>	

**Atomkoordinaten [  $\times 10^4$  ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [  $\text{\AA}^2 \times 10^3$  ]  
für 22**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7909(2)	-238(2)	8027(1)	26(1)
C(2)	8608(2)	-131(2)	7272(1)	24(1)
C(3)	7553(2)	486(2)	6672(1)	25(1)
C(4)	6210(2)	755(2)	7069(1)	26(1)
C(5)	6437(2)	306(2)	7910(1)	28(1)
C(6)	8672(3)	-980(2)	8768(1)	39(1)
C(7)	8299(3)	-2100(2)	8959(2)	54(1)
C(8)	8641(3)	-395(2)	9504(1)	45(1)
C(9)	10148(2)	-729(2)	7067(1)	36(1)
C(10)	10382(3)	-2027(2)	7090(2)	52(1)
C(11)	11296(2)	-542(2)	7550(2)	47(1)
C(12)	7961(3)	628(2)	5779(1)	41(1)
C(13)	8195(3)	-502(3)	5427(2)	57(1)
C(14)	7021(4)	1606(3)	5221(2)	58(1)
C(15)	4719(3)	1189(2)	6734(2)	49(1)
C(16)	4413(3)	348(3)	6244(2)	61(1)
C(17)	4164(3)	2411(2)	6362(2)	59(1)
C(18)	5352(3)	118(3)	8541(2)	66(1)
C(19)	4755(3)	-815(3)	8358(2)	62(1)
C(20)	4262(6)	1022(3)	8851(4)	60(2)
C(20A)	5157(15)	626(11)	9268(6)	51(4)
C(21)	8655(2)	3278(2)	5980(1)	25(1)
C(22)	9715(2)	3158(2)	5395(1)	30(1)
C(23)	9482(3)	3849(2)	4661(1)	35(1)
C(24)	8202(3)	4672(2)	4508(1)	37(1)
C(25)	7146(3)	4807(2)	5084(1)	38(1)
C(26)	7366(2)	4109(2)	5816(1)	33(1)
C(27)	9885(2)	3141(2)	7487(1)	26(1)
C(28)	10521(2)	2647(2)	8225(1)	36(1)
C(29)	11168(3)	3232(2)	8649(1)	47(1)
C(30)	11200(3)	4318(2)	8352(2)	45(1)
C(31)	10594(3)	4811(2)	7621(1)	40(1)
C(32)	9950(2)	4230(2)	7191(1)	31(1)
C(33)	6137(2)	3085(2)	9168(1)	29(1)
C(34)	4883(3)	3514(2)	9588(1)	38(1)
C(35)	4893(3)	3669(2)	10389(1)	46(1)
C(36)	6157(3)	3417(2)	10780(1)	46(1)
C(37)	7408(3)	2998(2)	10373(1)	46(1)
C(38)	7396(3)	2823(2)	9570(1)	38(1)
C(39)	5731(2)	4434(2)	7683(1)	26(1)
C(40)	4554(2)	4986(2)	7203(1)	34(1)
C(41)	4353(3)	6093(2)	6825(1)	43(1)
C(42)	5308(3)	6666(2)	6931(2)	48(1)
C(43)	6458(3)	6143(2)	7428(2)	42(1)
C(44)	6665(2)	5035(2)	7802(1)	32(1)
P(1)	8978(1)	2354(1)	6949(1)	22(1)
P(2)	6089(1)	2915(1)	8095(1)	22(1)
Fe(1)	7578(1)	1501(1)	7586(1)	19(1)

## Dank

Ich möchte mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.  
Besonderer Dank gilt:

- Dr. Y. Sun und Dr. B. Oelkers für das Anfertigen der Kristallstrukturanalysen
- C. Müller, W. Gidt, I. Schädlich, T. Eger und Dr. H. Kelm für die Messung der NMR-Spektren
- A. Steiner für die Messung der ESI-Spektren
- B. Dusch und J. Ellmer für die Elementaranalysen
- Prof. Dr. C. van Wüllen für die orientierenden Berechnungen
- Meinen Forschungspraktikanten T. Eger, C. Schneider, P. Weber, S. Lauk, T. Mathieu, T. Lauer und A. Steiner
- Allen Mitarbeitern der Arbeitskreise Sitzmann, Thiel und Krüger für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit

## Lebenslauf

### Schulbildung

---

09/1991 - 06/1995    Grundschule Pirmasens Winzeln/Gersbach  
09/1995 - 03/2004    Leibniz Gymnasium Pirmasens; Abschluss: Abitur

---

### Studium

---

04/2005 - 12/2010    Technische Universität Kaiserslautern, Studium Chemie, Abschluss  
Diplom, Thema der Diplomarbeit: “Mehrkernige  
Cyclopentadienyleisen-Komplexe“  
01/2011 - 09/2015    Promotion an der TU Kaiserslautern

## 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, 20.08.2015

Oliver Groß